

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 415**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2010 E 10703236 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2398835**

54 Título: **Dispersiones de poliuretano poliureas funcionalizadas**

30 Prioridad:

19.02.2009 EP 09002307

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

09.04.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GRABLOWITZ, HANS GEORG;
FELLER, THOMAS y
MICHAELIS, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 400 415 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

Dispersiones de poliuretanopoliureas funcionalizadas

La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretanopoliureas con grupos funcionales incorporados así como a agentes de recubrimiento fabricados a partir de las mismas, a un procedimiento para su preparación y a su uso para la fabricación de agentes de recubrimiento.

Los agentes de recubrimiento basados en poliuretanos juegan un papel importante debido a sus sobresalientes propiedades, como p.ej. elevada resistencia a los arañazos y flexibilidad en frío. Debido a crecientes disposiciones ecológicas y otras legales a este respecto a los poliuretanos acuosos exentos de disolventes les corresponde una importancia especial. Los recubrimientos basados en dispersiones de poliuretano se utilizan en distintas aplicaciones, como por ejemplo el recubrimiento textil, el lacado de plásticos y automóviles o el recubrimiento de fibras de vidrio.

Los polímeros funcionalizados para recubrimientos ofrecen en general la posibilidad de llevar a cabo en otro paso de proceso reacciones análogas a la polimerización para mejorar las propiedades del recubrimiento. A este respecto frecuentemente se trata de alcanzar una masa molar elevada, pues en general una masa molar elevada actúa positivamente sobre las propiedades finales del recubrimiento, como p.ej. la estabilidad frente a disolventes y la resistencia a la hidrólisis.

En el documento US-A 7,393,894 se describen dispersiones de poliuretano autorreticulantes en las que se utilizan como componentes constituyentes compuestos que contienen carbonilo reactivos frente a isocianato, que en el secado reaccionan con reticulantes añadidos posteriormente, como p.ej. dihidrazidas y diaminas. Es un inconveniente a este respecto que debe añadirse otro componente para la reticulación para conseguir las propiedades deseadas como la estabilidad frente a la hidrólisis.

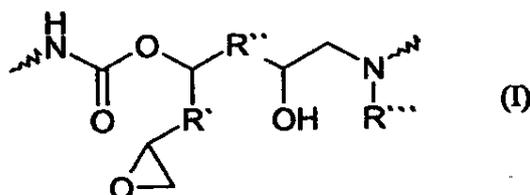
En el documento US-A 6,462,127 se describen dispersiones de poliuretano modificado con ácidos grasos que reticulan por la influencia del oxígeno (secado oxidativo). Es un inconveniente de estos sistemas la reticulación relativamente lenta en un periodo de hasta siete días.

El documento US-A 6,586,523 describe dispersiones de poliuretano autorreticulantes que están compuestas por poliuretanos funcionales con grupos hidroxilo cuyos grupos isocianato están parcialmente bloqueados. Es un inconveniente de los polímeros ahí descritos que cuando se usan temperaturas elevadas se libera el agente de bloqueo, lo que no es deseable por razones de higiene laboral.

El objetivo de la presente invención ha consistido por lo tanto en proporcionar dispersiones acuosas de poliuretano autorreticulantes que puedan procesarse para obtener recubrimientos con una resistencia a la hidrólisis muy buena.

Sorprendentemente se ha encontrado que poliuretanopoliureas epoxifuncionales reticulan térmicamente sin adición de otros compuestos (sistema de un componente (1C)) o pueden reticularse por adición de reticulantes polifuncionales como poliaminas y/o poliisocianatos (sistema de dos componentes (2C)). Además, los agentes de recubrimiento fabricados a partir de las dispersiones de poliuretanopoliureas conforme a la invención muestran una sobresaliente estabilidad frente a la hidrólisis.

Son por consiguiente objeto de la presente invención dispersiones acuosas de poliuretanopoliureas caracterizadas porque estas contienen unidades estructurales de la fórmula general (I)



en la que significan

$R' = (CH_2)_nO$ y $(CH_2)_n$, en las que $n = 1 - 10$ y $n =$ número entero,

$R'' = (CH_2)_nO$ y $(CH_2)_n$, en las que $n = 1 - 10$ y $n =$ número entero,

ES 2 400 415 T3

R''' = H, CH₂CH₂SO₃⁻, CH₃, CH₂CH₃, ciclohexilo, CH₂CH₂OH.

Las dispersiones de poliuretano poliureas conforme a la invención contienen como componentes constituyentes

- a) uno o varios compuestos poliisocianato con una funcionalidad ≥ 2 ,
- 5 b) uno o varios compuestos polihidroxílicos con una masa molar M_n de 400 a 8000 g/mol y una funcionalidad de 1,5 a 6,
- c) dado el caso uno o varios compuestos polihidroxílicos con una masa molar $M_n < 400$ g/mol y una funcionalidad de 2 a 4,
- d) uno o varios agentes de hidrofiliación no iónicos reactivos frente a isocianato,
- e) uno o varios agentes de hidrofiliación potencialmente iónicos reactivos frente a isocianato,
- 10 f) una o varias poliaminas con una masa molar de 32 a 400 g/mol y una funcionalidad de 1 a 3 y
- g) uno o varios compuestos poliepoxídicos con una funcionalidad epóxido ≥ 2 reactivos frente a isocianato.

A este respecto las dispersiones de poliuretano poliureas conforme a la invención contienen

- 5 a a 40% en peso, preferentemente 10 a 35% en peso, con especial preferencia 15 a 25% en peso, del componente a),
- 15 b) 20 a 88,4% en peso, preferentemente 31 a 81% en peso, con especial preferencia 46 a 73% en peso, del componente b),
- c) dado el caso 0 a 5% en peso, preferentemente 0,5 a 4,0% en peso, con especial preferencia 1 a 3% en peso, del componente c),
- d) 1 a 5% en peso, preferentemente 1,5 a 4,5% en peso, con especial preferencia 2 a 4% en peso, del componente d),
- e) 0,1 a 5% en peso, preferentemente 0,5 a 4% en peso, con especial preferencia 1 a 3% en peso, del componente e),
- 20 f) 5 a 10% en peso, preferentemente 5,5 a 9,5% en peso, con especial preferencia 6 a 9% en peso, del componente f) y
- g) 0,5 a 15% en peso, preferentemente 1 a 12% en peso, con especial preferencia 2 a 10% en peso, del componente g).

25 Son poliisocianatos a) adecuados los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos conocidos de por sí para el técnico en la materia. Son poliisocianatos a) adecuados p.ej. 1,4-butilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isómeros o sus mezclas de contenido de isómeros discrecional, 1,4-ciclohexildiisocianato, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidildiisocianato o el 2,4- y/o 2,6-toluidildiisocianato hidrogenado, 1,5-naftildiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)benceno (HDI), (S)-2,6-diisocianatohexanoatos de alquilo o (L)-2,6-diisocianatohexanoatos de alquilo.

30 En parte también se utilizan poliisocianatos con una funcionalidad > 2 . A estos pertenecen diisocianatos modificados con estructura uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona así como polisocianatos con más de 2 grupos NCO por molécula no modificados, p.ej. 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato) o trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato.

35 Preferentemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente con una funcionalidad media de 2 a 4, preferentemente de 2 a 2,6 y con especial preferencia de 2 a 2,4.

40 Polioles polímeros que pueden utilizarse como compuestos b) presentan un peso molecular M_n de 400 a 8000 g/mol, preferentemente de 400 a 6000 g/mol y con especial preferencia de 500 a 3000 g/mol. Su índice de hidroxilo asciende a 22 a 400 mg de KOH/g, preferentemente a 30 a 300 mg de KOH/g y con especial preferencia a 40 a 250 mg de KOH/g y presentan una funcionalidad OH de 1,5 a 6, preferentemente de 1,8 a 3 y con especial preferencia de 1,9 a 2,1.

Son polioles b) en el sentido de la presente invención los compuestos polihidroxílicos orgánicos conocidos en la tecnología de lacas de poliuretano, como por ejemplo los poliolésteres, poliolacrilatos, poliuretanos, poliolcarbonatos, polioléteres poliolesteracrilatos habituales así como poliuretanoacrilatos, poliuretanoésteres,

polioluretanoéteres, polioluretancarboxilatos, poliolestercarbonatos, resinas de fenol/formaldehído, solos o en mezclas. Son preferidos poliolésteres, polioléteres o poliolcarbonatos,, con especial preferencia son poliolésteres.

Como polioléteres son de mencionar p.ej. los productos de poliadición de los óxidos de estireno, del óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorhidrina, así como sus productos de adición mixta y de injerto, así como los polioléteres obtenidos por condensación de alcoholes polihidroxílicos o mezclas de los mismos y los obtenidos por alcoxilación de alcoholes, aminas y aminoalcoholes polifuncionales.

Los poliéteres hidroxifuncionales adecuados presentan funcionalidades OH de 1,5 a 6,0, preferentemente de 1,8 a 3,0, índices de OH de 50 a 700, preferentemente de 100 a 600 mg de KOH/g de materia sólida y pesos moleculares M_n de 400 a 4000 g/mol, preferentemente de 400 a 3500, como p.ej. productos de alcoxilación de moléculas iniciadoras hidroxifuncionales de moléculas iniciadoras como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, sorbita o mezclas de estos y también de otros compuestos hidroxifuncionales con óxido de propileno u óxido de butileno. Son preferidos como componente de poliéter b) polioxiopropileno y polioxitetrametileno con un peso molecular de 400 a 4000 g/mol. A este respecto los polioléteres, en especial de bajo peso molecular, pueden ser, con contenidos de OH correspondientemente altos, solubles en agua. Son sin embargo especialmente preferidos polioxiopropileno y polioxitetrametileno insolubles en agua con un peso molecular de 500 a 3000 g/mol.

Son ejemplos bien adecuados de poliolésteres b) los policondensados conocidos de di así como dado el caso tri, y tetraoles y ácidos di así como dado el caso tri y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden utilizarse también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres. Son ejemplos de dioles adecuados etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles como polietilenglicol, además 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butanodiol(1,3), butanodiol(1,4), hexanodiol(1,6) e isómeros, neopentilglicol o neopentilglicoléster del ácido hidroxipiválico, siendo preferidos los tres compuestos mencionados en último lugar. Para conseguir una funcionalidad > 2 pueden utilizarse parcialmente dado el caso polioles con una funcionalidad de 3, siendo de mencionar por ejemplo trimetilolpropano, glicerina, eritrita, pentaeritrita, trimetilolbenceno o isocianurato de trishidroxietilo.

Como ácidos dicarboxílicos se consideran por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico. Igualmente pueden utilizarse anhídridos de estos ácidos en tanto existan. Para las conveniencias de la presente invención, en consecuencia, la expresión "ácido" comprende los anhídridos. Pueden utilizarse también ácidos monocarboxílicos, como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico, siempre que la funcionalidad media del poliol sea ≥ 2 . Son preferidos ácidos alifáticos saturados o aromáticos, como ácido adípico o ácido isoftálico. Como ácido policarboxílico que dado el caso puede utilizarse en cantidades menores es de mencionar aquí el ácido trimelítico. Son ácidos hidroxicarboxílicos que pueden utilizarse como reactantes en la preparación de un polioléster con grupos hidroxilo terminales por ejemplo ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxisteárico y similares. Son lactonas adecuadas p.ej. ϵ -caprolactona, butirólactona y sus homólogos.

Son preferidos poliolésteres b) basados en butanodiol y/o neopentilglicol y/o hexanodiol y/o etilenglicol y/o dietilenglicol con ácido adípico y/o ácido ftálico y/o ácido isoftálico. Son especialmente preferidos poliolésteres b) basados en butanodiol y/o neopentilglicol y/o hexanodiol con ácido adípico y/o ácido ftálico.

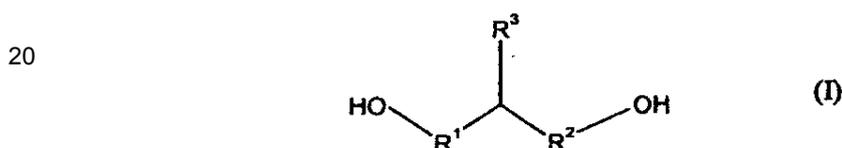
Los poliolcarbonatos que se consideran pueden obtenerse por reacción de derivados del ácido carbónico, p.ej. carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno con dioles. Como tales dioles se consideran p.ej. dietilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, pero también dioles modificados como lactona. Preferentemente el componente de diol contiene de 40 a 100% en peso de 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, especialmente aquellos que además de grupos OH terminales presenten grupos éter o éster, p.ej. productos que se obtengan por reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferentemente 1 a 2 mol de ϵ -caprolactona o por eterificación de hexanodiol consigo mismo dando di- o trietilenglicol. También pueden utilizarse poliolestercarbonatos.

Son preferidos poliolcarbonatos b) basados en carbonato de dimetilo y hexanodiol y/o butanodiol y/o ϵ -caprolactona. Son muy especialmente preferidos poliolcarbonatos basados en carbonato de dimetilo y hexanodiol

y/o ϵ -caprolactona.

En suma sin embargo como componente b) son especialmente preferidos poliésteres.

- Los polioles de bajo peso molecular c) que pueden utilizarse dado el caso para la síntesis de las resinas de poliuretano producen por regla general una saponificación y/o una ramificación de la cadena del polímero. El peso molecular se encuentra preferentemente entre 62 y 200 y su funcionalidad es preferentemente de 2 a 3. Los polioles c) adecuados pueden contener grupos alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Son aquí de mencionar por ejemplo los polioles de bajo peso molecular con hasta aproximadamente 20 átomos de carbono por molécula, como p.ej. etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, hidroquinonadihidroxietiléter, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)propano), bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano) así como sus mezclas, así como trimetilolpropano, glicerina o pentaeritrita. También pueden utilizarse esterdiol como p.ej. éster δ -hidroxibutílico del ácido ϵ -hidroxicaproico, éster ω -hidroxihexílico del ácido γ -hidroxibutírico, éster β -hidroxietílico del ácido adípico o éster bis(β -hidroxietílico) del ácido tereftálico. Se prefiere hexanodiol y/o trimetilolpropano y/o butanodiol. Son especialmente preferidos trimetilolpropano y/o butanodiol.
- 15 Son compuestos no iónicos de acción hidrofílica d) adecuados p.ej. polioxialquilenéteres que contengan al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción de 30% en peso a 100% en peso de unidades estructurales derivadas de óxido de etileno. Se consideran poliéteres de estructura lineal con una funcionalidad entre 1 y 2, pero también compuestos de la fórmula general (I),



en la que

- 25 R^1 y R^2 significan independientemente entre sí respectivamente 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^3 representa un resto de poli(óxido de etileno) terminado en alcoxi.

- 30 Son compuestos no iónicos de acción hidrofílica d) p.ej. también polioxialquilenpolialcoholéteres que presentan como media estadística de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, como los que son accesibles de modo conocido de por sí por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (p.ej. en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim págs. 31-38).

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

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

- 45 La masa molar M_n de estas unidades estructurales asciende a 300 g/mol a 600 g/mol, preferentemente a 500 g/mol a 4000 g/mol y con especial preferencia a 750 g/mol a 3000 g/mol con una funcionalidad de 1.

Son compuestos no iónicos hidrofílicos d) monofuncionales de este tipo por ejemplo alcoxiolietilenglicoles monofuncionales como p.ej. metoxipolietilenglicoles (MPEG Carbowax® 2000 o metoxi PEG-40, intervalo de peso molecular 1800 a 2200, The Dow Chemical Company), polietermonoalquiléteres monofuncionales como p.ej. LB

25 sintetizado a partir de butanol y óxido de etileno así como óxido de propileno, con una masa molar media M_n de 2250 g/mol de Bayer Material Science, polieteraminas monofuncionales (Jeffamine® M 1000, relación molar OE/OP 3/19 y M 2070, relación molar OE/OP 10/31, Huntsman Corp.).

5 Preferentemente como compuesto d) se utiliza MPEG Carbowax®, LB 25 o Jeffamine® M 2070. Son especialmente preferidos MPEG Carbowax® o LB 25.

10 El componente e) contiene grupos potencialmente iónicos que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica. Los compuestos de acción dispersante catiónicos, aniónicos o no iónicos son aquellos que por ejemplo contienen grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos que pueden transformarse por formación de sal en los grupos anteriormente mencionados (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter y que pueden introducirse en las macromoléculas por medio de grupos reactivos frente a isocianato presentes. Son grupos reactivos frente a isocianato adecuados preferentemente grupos hidroxilo y amino.

15 Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos e) adecuados p.ej. 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 hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamino-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2 o 1,3-propilendiamino-β-etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito sódico a buteno-2-diol-1,4, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, p.ej. descritos en el documento DE-A 2 446 440 (páginas 5-9, fórmulas I-III) así como en unidades estructurales transformables en grupos catiónicos, como N-metil-dietanolamina como componentes de síntesis hidrófilos. Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos aquellos que cuentan con grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amino y una funcionalidad de 1,9 a 2,1. Los compuestos iónicos especialmente preferidos presentan una funcionalidad amino de 1,9 a 2,1 y contienen grupos sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como las sales de N-(2-aminoetil)-β-alanina, el ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico o el producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1).

20 Las poliaminas f) utilizadas para el alargamiento de cadena presentan preferentemente una funcionalidad entre 1 y 2 y son p.ej. di o poliaminas así como hidrazidas, p.ej. etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isofofondiamina, mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, α,α,α',α'-tetrametil-1,3- y 1,4-xililen-diamina y 4,4-diaminodiclohexilmetano, dimetiletilendiamina, hidrazina o dihidrazida del ácido adípico.

30 Como componente f) se consideran básicamente también compuestos que contienen hidrógeno activo con distinta reactividad frente a grupos NCO, como compuestos que además de un grupo amino primario presentan también grupos amino secundarios o además de un grupo amino (primario o secundario) también grupos OH. Son ejemplos de estas aminas primarias/secundarias, como 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, además alcanolaminas como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol o neopentanolamina.

40 Son preferidas dietanolamina y/o hidrazina y/o isofofondiamina (IPDA) y/o etilendiamina. Son especialmente preferidas hidrazina y/o isofofondiamina y/o etilendiamina. Es muy especialmente preferida una mezcla de hidrazina e IPDA.

45 Son compuestos g) adecuados compuestos poliepoxicos reactivos frente a isocianato con una funcionalidad epoxi entre 2 y 4 y una funcionalidad reactiva frente a isocianato entre 1 y 2, preferentemente con una funcionalidad epoxi entre 2 y 4 y una funcionalidad reactiva frente a isocianato de 1, con especial preferencia con una funcionalidad epoxi de 2 y una funcionalidad reactiva frente a isocianato de 1. Entre ellos se cuentan en especial compuestos poliepoxicos hidroxifuncionales, como p.ej. glicerindiglicidiléter, 1,4-bis(oxiran-2-iloxi)butan-2-ol, 1,5-bis(oxiran-2-ilmetoxi)pentan-2-ol, 1-(oxiran-2-ilmetoxi)-6-oxiran-2-iloxi)hexan-2-ol, 1-(oxiran-2-ilmetoxi)-6-oxiran-2-iloxi)heptan-2-ol, 1-(oxiran-2-ilmetoxi)-6-oxiran-2-iloxi)octan-2-ol, 1-(oxiran-2-ilmetoxi)-6-oxiran-2-iloxi)nonan-2-ol, 1-(oxiran-2-ilmetoxi)-6-oxiran-2-iloxi)decan-2-ol, 1,3-di(oxiran-2-il)propan-2-ol, 1,2:7,8-dianhidro-3,4,6-tridesoxioctitol, 1,5-di(oxiran-2-il)pentan-3-ol, siendo preferido el glicerindiglicidiléter.

50 La cantidad del componente g) a utilizar en la dispersión de poliuretano poliurea conforme a la invención varía según la aplicación. Para el uso en un sistema de 1C se utiliza preferentemente de 0,1 a 7,0% en peso, con especial preferencia de 0,5 a 5% en peso. En el uso como sistema de 2C se utiliza preferentemente de 0,5 a 15%

en peso, con especial preferencia de 3 a 12% en peso, del componente g).

Para la preparación de las dispersiones de PU conforme a la invención pueden utilizarse todos los procedimientos conocidos del estado de la técnica, como p.ej, el procedimiento de mezcla de prepolímero, procedimiento de la acetona, procedimiento de dispersión en masa fundida. Preferentemente la dispersión de PU se prepara por el procedimiento de la acetona.

Es igualmente objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano poliureas conforme a la invención caracterizado porque en primer lugar por reacción de los componentes a), b), c), d), e) y g) se prepara un prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato y epoxi y a este se le alarga la cadena en otro paso con componentes NH_2 - y NH -funcionales e) y f) y se transfiere a la fase acuosa.

Para la preparación de la dispersión de PUR por el procedimiento de la acetona se disponen habitualmente total o parcialmente los componentes b), c), d) y g), que no deben presentar ningún grupo amino primario o secundario y el componente de poliisocianato a) para la preparación de un prepolímero de poliuretano isocianatofuncional y dado el caso se diluye con un disolvente miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato y se calienta a temperaturas en el intervalo de 50 a 120°C. Para la aceleración de la reacción de adición de isocianato pueden utilizarse los catalizadores conocidos en la química de los poliuretanos. Es preferido el dilaurato de dibutilestano.

Son disolventes adecuados los disolventes alifáticos cetofuncionales habituales, como p.ej. acetona, butanona, que pueden añadirse no solamente al comienzo de la preparación sino dado el caso parcialmente también más tarde. Son preferidos la acetona o la butanona.

A continuación se dosifican los componentes de a) - g) que dado el caso todavía no se hayan añadido al comienzo de la reacción.

En la preparación del prepolímero de poliuretano la relación cuantitativa de materia de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato asciende a 1,0 a 3,5, preferentemente a 1,1 a 3,0, con especial preferencia a 1,1 a 2,5.

La reacción de los componentes a), b), c), d), e) y g) que da el prepolímero se realiza parcial o totalmente, pero preferentemente totalmente. Se obtienen así prepolímeros de poliuretano en substancia o en disolución que contienen grupos isocianato y epóxido libres.

A continuación, en otro paso de procedimiento, en caso de que todavía no se haya efectuado o solo parcialmente, se disuelve el prepolímero obtenido utilizando cetonas alifáticas como acetona o butanona.

A continuación se hacen reaccionar posibles componentes NH_2 - y NH -funcionales e) y f) con los grupos isocianato y epóxido restantes. Este alargamiento/terminación de cadena puede llevarse a cabo a este respecto bien en disolvente antes de la dispersión, durante la dispersión o en agua después de la dispersión. Preferentemente el alargamiento de cadena se lleva a cabo antes de la dispersión en agua.

Si para el alargamiento de cadena se utilizan compuestos conforme a la definición de e) y f) con grupos NH_2 o NH , el alargamiento de cadena de los prepolímeros se realiza preferentemente antes de la dispersión.

El grado del alargamiento de cadena, es decir la relación de equivalentes de grupos reactivos frente a NCO de los compuestos utilizados para el alargamiento de cadena a grupos NCO libres del prepolímero se encuentra entre 40 y 100%, preferentemente entre 60 y 100%, con especial preferencia entre 70 y 100%.

Los componentes amínicos e) y f) pueden utilizarse en el procedimiento conforme a la invención, dado el caso en forma diluida con agua o disolvente, solos o en mezclas, siendo básicamente posible cualquier secuencia de adición.

Si se utiliza agua o disolvente orgánico como diluyente, entonces el contenido de diluyente asciende preferentemente a 70 a 95% en peso.

La preparación de la dispersión de poliuretano poliurea conforme a la invención se realiza a partir de los prepolímeros a continuación del alargamiento de cadena. Para ello el polímero de poliuretano disuelto y con la cadena alargada se introduce, dado el caso con cizallamiento enérgico, como p.ej. agitación intensa, o bien en el agua de dispersión o bien a la inversa el agua de dispersión en las soluciones de prepolímero agitadas. Preferentemente el agua se añade al prepolímero disuelto.

El disolvente todavía contenido en las dispersiones tras el paso de dispersión habitualmente se elimina por destilación a continuación. Es igualmente posible una eliminación ya durante la dispersión.

El contenido de materia sólida de la dispersión de poliuretano poliurea conforme a la invención se encuentra entre el 20 y

el 70% en peso, preferentemente entre el 30 y el 65% en peso y con especial preferencia entre el 35 y el 62% en peso.

Otro objeto de la invención es el uso de las dispersiones de poliuretano poliureas conforme a la invención para la fabricación de agentes de recubrimiento para madera, plástico, metal, vidrio, materiales textiles, cuero, papel así como fibras, p.ej. fibras de vidrio, fibras de plástico y fibras de grafito, preferentemente para la elaboración de recubrimientos textiles.

Las dispersiones conforme a la invención pueden autorreticularse térmicamente (sistemas de 1C) o reticularse con compuestos polifuncionales reactivos con epóxido y/o reactivos con isocianato (sistemas de 2C).

Es objeto de la invención el uso de las dispersiones acuosas de poliuretano poliureas conforme a la invención para la fabricación de sistemas de 1C autorreticulantes térmicamente.

Es igualmente objeto de la invención el uso de las dispersiones acuosas de poliuretano poliureas conforme a la invención para la fabricación de sistemas de 2C.

Los sistemas de 2C que contienen las dispersiones de poliuretano poliureas conforme a la invención contienen reticulantes solubles en agua o dispersables en agua, como poliisocianatos hidrófilos, poliaminas, poliepóxidos o melamina.

Los agentes de recubrimiento acuosos que contienen las dispersiones de poliuretano poliureas conforme a la invención pueden contener como otro componente coadyuvantes y aditivos. Estos pueden ser co-aglutinantes, espesantes, adhesivos, lubricantes, aditivos humectantes, colorantes, fotoprotectores y protectores frente al envejecimiento, pigmentos, coadyuvantes de nivelación, antiestáticos, absorbentes de UV, coadyuvantes de formación de película, antiespumantes o plastificantes así como fotoprotectores y protectores frente al envejecimiento.

Las dispersiones de poliuretano poliureas conforme a la invención pueden utilizarse como componente en lacas de base acuosa para el recubrimiento de superficies. Para este fin las dispersiones de poliuretano poliureas conforme a la invención se mezclan con otros componentes como p.ej. dispersiones acuosas basadas en poliésteres, basadas en poliuretanos, basadas en poliuretano-poliacrilatos, basadas en poliácridatos, basadas en poliéteres, basadas en poliéster-poliacrilatos, basadas en resina alquídica, basadas en polímeros, basadas en poliamidas/imidas o basadas en poliepóxidos.

La elaboración del recubrimiento puede realizarse conforme a los distintos procedimientos de pulverización, como por ejemplo procedimiento de pulverización con aire comprimido, sin aire o electrostática usando instalaciones de pulverización de uno o dado el caso dos componentes. Las lacas y agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones de poliuretano poliureas conforme a la invención pueden aplicarse sin embargo también por otros métodos, por ejemplo por pintado, con rodillos, por aspersión, inmersión, pulverización, impresión o con rasquetas.

Ejemplos

30 Materias primas y métodos:

Desmophen® PE 170 HN : Poliéster de ácido adípico, hexanodiol y neopentilglicol, IOH 66, $M_n = 1700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen),

Poliéter LB 25: Poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con una proporción de óxido de etileno del 84%, IOH 25, $M_n = 2250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Bayer MaterialScience AG, DE),

Desmodur® I: IPDI, isoforondiisocianato (Bayer MaterialScience AG, DE),

Desmodur® H: HDI, hexametildiisocianato (Bayer MaterialScience AG, DE),

IPDA: Isoforondiamina (Bayer MaterialScience AG, DE),

AAS: Diaminosulfonato, al 45% en agua, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{SO}_3\text{Na}$ (Bayer MaterialScience AG, DE),

GDGE: Glicerindiglicidiléter, CAS [27043-36-3] (Sigma-Aldrich, DE),

Bayhydur® 3100: Poliisocianato alifático hidrófilo basado en 1,6-hexametilendiisocianato con un contenido de NCO del 17,4% (Bayer MaterialScience AG, DE),

Imprafix® HS-C: Alquilamina (Bayer MaterialScience AG, DE).

Las propiedades mecánicas de las dispersiones de PU se determinaron en películas libres que se prepararon de la

manera siguiente:

En un aparato de estiramiento de películas constituido por dos cilindros pulidos que pueden ajustarse a una distancia exacta se introdujo un papel de separación delante del cilindro posterior. Con una galga de espesores de hoja se ajustó la distancia entre papel y cilindro delantero.

- 5 Esta distancia corresponde al espesor de película (húmeda) del recubrimiento resultante y puede ajustarse a la aplicación de cada capa. El recubrimiento también es posible en varias capas consecutivas.

10 Para la aplicación de las distintas capas los productos, tras ajustar la viscosidad añadiendo polímero acrílico aniónico a 4500 mPa.s, se vierten en la ranura entre el papel y el cilindro delantero; el papel de separación se retira estirando perpendicularmente hacia abajo con lo que sobre el papel se forma la correspondiente película. Si deben aplicarse varias capas, cada capa individual se seca y se coloca de nuevo el papel.

Condiciones de secado:

A: 3 días a temperatura ambiente (23°C)

B: 50°C hasta el secado, a continuación 3 minutos a 150°C

C: 50°C hasta el secado, a continuación 3 minutos a 150°C y 10 minutos a 165°C

- 15 Mientras no se indique otra cosa, todos los datos de porcentajes están referidos en peso.

La determinación del contenido de materia sólida se realizó conforme a la norma DIN-EN ISO 3251.

Los contenidos de NCO, si no se dice expresamente otra cosa, se determinaron volumétricamente conforme a la norma DIN-EN ISO 11909.

20 Para la determinación del grado de hinchamiento las películas libres se hincharon en acetato de etilo a temperatura ambiente durante 24 h y se determinó el cambio de volumen de la pieza de película tras el hinchamiento mediante una regla.

Se cortó con troquel una película de 0,1-0,2 mm de espesor a un tamaño de 50x20 mm y se dejó durante 2 horas en acetato de etilo a temperatura ambiente. El cálculo del hinchamiento de volumen se realizó suponiendo que el cambio es proporcional en todas las dimensiones.

25 El mantenimiento de la película en condiciones de hidrólisis se realizó conforme a la norma DIN-EN 12280-3. La determinación de la mecánica de estas muestras de película se llevó a cabo tras 24 h de mantenimiento en condiciones de atmósfera normal (20°C y 65% de humedad) conforme a la norma DIN 53504. La determinación de las propiedades mecánicas de las películas se realizó después de 30 min de secado a 150°C. A este respecto significan ε_d = alargamiento de rotura en %, σ_{max} = resistencia a la tracción en MPa.

30 Preparación de las dispersiones de PU conforme a la invención

Ejemplo 1 (conforme a la invención)

35 Se mezclaron 282,4 g del poliéster PE 170 HN, 11,3 g del agente de hidrofiliación monofuncional LB25 y 12,9 g de GDGE con 37 g de HDI y 49,8 g de IPDI a 50°C y a continuación se les hizo reaccionar a 100°C para obtener el prepolímero hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico (NCO-1 = 5,28%). A continuación se añadieron a 80°C 700 g de acetona y se enfrió a 40°C y se disolvió el prepolímero. Se realizó la adición de 29,6 g del alargador de cadena IPDA en 50 g de acetona y se agitó durante 5 min. Inmediatamente a continuación se realizó la adición de 10,5 g de AAS y 1 g de hidrato de hidrazina en 42 g de agua y se agitó después igualmente durante 5 min. El producto se dispersó en 600 g de agua y a continuación se eliminó la acetona por destilación a 120 hPa a 40°C. Se formó una dispersión acuosa con un contenido de materia sólida del 40,0% con un valor del pH de 6,7 y un tamaño de partícula medio de 340 nm.

Ejemplo 2 (conforme a la invención)

Se utilizó el protocolo del Ejemplo 1, pero se utilizaron 241 g del poliéster PE 170 HN con 34,3 g de GDGE. Se formó una dispersión acuosa con un contenido de materia sólida del 40,2% con un valor del pH de 6,6 y un tamaño de partícula medio de 260 nm.

45 **Ejemplo 3** (conforme a la invención)

Se utilizó el protocolo del Ejemplo 1, pero se utilizaron 217 g del poliéster PE 170 HN con 47,8 g de GDGE. Se formó una dispersión acuosa con un contenido de materia sólida del 39,2% con un valor del pH de 6,6 y un tamaño de partícula medio de 340 nm.

Ejemplos comparativos:

5 **Ejemplo 4** (ejemplo contrario, sin poliepóxido reactivo con isocianato)

Se mezclaron 303,9 g del poliéster PE 170 HN y 10,3 g del agente de hidrofiliación monofuncional LB25 con 34 g de HDI y 45 g de IPDI a 50°C y a continuación se les hizo reaccionar a 100°C para obtener el prepolímero hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico (NCO = 4,79%). A continuación se añadieron a 80°C 700 g de acetona y se enfrió a 40°C y se disolvió el prepolímero. Se realizó la adición de 26,8 g del alagador de cadena IPDA en 50 g de acetona y se agitó durante 5 min. Inmediatamente a continuación se realizó la adición de 9,5 g de AAS y 0,9 g de hidrato de hidrazina en 38 g de agua y se agitó después igualmente durante 5 min. El producto se dispersó en 590 g de agua y a continuación se eliminó la acetona por destilación a 120 hPa a 40°C. Se formó una dispersión acuosa con un contenido de materia sólida del 40,0% con un valor del pH de 6,5 y un tamaño de partícula medio de 350 nm.

15 **Ejemplo 5** (ejemplo contrario, con etilhexanol en lugar de poliepóxido reactivo con isocianato)

Se mezclaron 282,4 g del poliéster PE 170 HN, 11,3 g del agente de hidrofiliación monofuncional LB25 y 8,2 g de etilhexanol con 37 g de HDI y 49,8 g de IPDI a 50°C y a continuación se les hizo reaccionar a 100°C para obtener el prepolímero hasta que se alcanzó el valor de NCO teórico (NCO = 5,35%). A continuación se añadieron a 80°C 690 g de acetona y se enfrió a 40°C y se disolvió el prepolímero. Se realizó la adición de 29,6 g del alagador de cadena IPDA en 50 g de acetona y se agitó durante 5 min. Inmediatamente a continuación se realizó la adición de 10,5 g de AAS y 1 g de hidrato de hidrazina en 42 g de agua y se agitó después igualmente durante 5 min. El producto se dispersó en 600 g de agua y a continuación se eliminó la acetona por destilación a 120 hPa a 40°C. Se formó una dispersión acuosa con un contenido de materia sólida del 39,8% con un valor del pH de 6,7 y un tamaño de partícula medio de 600 nm.

25 De los Ejemplos se prepararon las películas libres como se ha descrito. Además, se mezcló un respectivo 3% en peso del reticulante Bayhidur® 3100 o Imprafix® HS-C con agitación en las dispersiones y se generaron de nuevo las películas libres. A continuación las películas se caracterizaron mecánicamente y se determinó el hinchamiento en acetato de etilo.

Tabla 1: Grados de hinchamiento en acetato de etilo

Sistema	1C			2C	
	A	B	C	Amina / B	Isocianato / B
Ejemplo contrario 1	470	450	460	380	310
Ejemplo contrario 2	disuelta	disuelta	disuelta	disuelta	280
Ejemplo 1	380	350	280	340	300
Ejemplo 2	270	250	240	180	250
Ejemplo 3	220	200	200	100	210

30 Por los grados de hinchamiento determinados de los sistemas de 1 C se aprecia que los poliuretanos conforme a la invención presentan grados de hinchamiento menores y por lo tanto una mayor reticulación en comparación con los ejemplos contrarios. Las dispersiones presentan por consiguiente ya después de la preparación una mayor masa molar y pueden todavía post-reticularse térmicamente, disminuyendo los grados de hinchamiento con el incremento de la cantidad de compuesto poliepoxídico.

35 Por los grados de hinchamiento determinados de los sistemas de 2 C se aprecia que los poliuretanos conforme a la invención son más fuertemente reactivos tanto frente a isocianato como a amina, de lo que se deduce la

conclusión de que deben estar presentes tanto grupos epoxi como también hidroxil y amina.

Tabla 2: Características mecánicas de las películas libres de la dispersión de ejemplo antes y después de hidrólisis tras secado convencional B

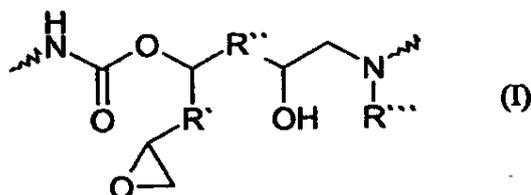
Duración de la hidrólisis	Valor 0			2 Semanas		4 Semanas		8 Semanas	
Ejemplo	Módulo 100% / [MPa]	σ_{max} / [MPa]	ϵ_{max} / %						
Ejemplo 4*	2,7	41,0	1100	26,0	1100	disuelta		disuelta	
Ejemplo 5*	2,3	7,0	250	2,5	250	disuelta		disuelta	
Ejemplo 1	3,2	29,0	850	42,0	850	34,0	900	25,2	1000
Ejemplo 2	4,3	19,0	700	29,0	700	30,0	600	28,9	650
Ejemplo 3	3,1	44,0	600	29,0	600	30,0	600	31,5	600

5 Resulta claro que las dispersiones conforme a la invención presentan una estabilidad frente a la hidrólisis significativamente mayor, aumentando la estabilidad frente a la hidrólisis al aumentar la proporción del compuesto poliepoxicido.

REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de poliuretano poliureas, caracterizadas porque estas contienen unidades estructurales de la fórmula general (I)

5



en la que significan

- 10 $R' = (CH_2)_nO$ y $(CH_2)_n$, en las que $n = 1 - 10$ y $n =$ número entero,
 $R'' = (CH_2)_nO$ y $(CH_2)_n$, en las que $n = 1 - 10$ y $n =$ número entero,
 $R''' = H, CH_2CH_2SO_3^-, CH_3, CH_2CH_3, \text{ciclohexilo}, CH_2CH_2OH.$
- 15 a) uno o varios compuestos poliisocianato con una funcionalidad ≥ 2 ,
 b) uno o varios compuestos polihidrofilicos con una masa molar M_n de 400 a 8000 g/mol y una funcionalidad de 1,5 a 6,
 c) dado el caso uno o varios compuestos polihidrofilicos con una masa molar $M_n < 400$ g/mol y una funcionalidad de 2 a 4,
- 20 d) uno o varios agentes de hidrofiliación no iónicos reactivos frente a isocianato,
 e) uno o varios agentes de hidrofiliación potencialmente iónicos reactivos frente a isocianato,
 f) una o varias poliaminas con una masa molar de 32 a 400 g/mol y una funcionalidad de 1 a 3 y
 g) uno o varios compuestos poliepoxídicos con una funcionalidad epóxido ≥ 2 reactivos frente a isocianato.
- 25 3. Dispersiones acuosas de poliuretano poliureas conforme a la reivindicación 2, caracterizadas porque el componente b) son poliésteres basados en butanodiol y/o neopentilglicol y/o hexanodiol y/o etilenglicol y/o dietilenglicol con ácido adípico y/o ácido ftálico y/o ácido isoftálico.
4. Dispersiones acuosas de poliuretano poliureas conforme a la reivindicación 2, caracterizadas porque el componente g) presenta una funcionalidad epóxido entre 2 y 4 y una funcionalidad reactiva frente a isocianato de 1.
- 30 5. Dispersiones acuosas de poliuretano poliureas conforme a la reivindicación 2, caracterizadas porque el componente g) presenta una funcionalidad epóxido de 2 y una funcionalidad reactiva frente a isocianato de 1.
6. Procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano poliureas conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque en primer lugar por reacción de los componentes a), b), c), d), e) y g) se prepara un prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato y epoxi y a este se le alarga la cadena en otro paso con componentes NH_2 -y/o NH -funcionales e) y f) y se transfiere a la fase acuosa.
- 35 7. Uso de las dispersiones de poliuretano poliureas conforme a la reivindicación 1 para la fabricación de agentes de recubrimiento para madera, plástico, metal, vidrio, materiales textiles, cuero, papel así como fibras.
8. Uso de las dispersiones acuosas de poliuretano poliureas conforme a la reivindicación 1 para la preparación de sistemas de 1C autorreticulantes térmicamente.
- 40 9. Uso de las dispersiones acuosas de poliuretano poliureas conforme a la reivindicación 1 para la preparación de sistemas de 2C.

10. Sistema de 1 C que contenga dispersiones acuosas de poliuretanopoliureas conforme a la reivindicación 1.

11. Sistema de 2 C que contenga dispersiones acuosas de poliuretanopoliureas conforme a la reivindicación 1 así como reticulantes solubles en agua o dispersables en agua, como poliisocianatos hidrófilos, poliaminas, poliepóxidos o melamina.