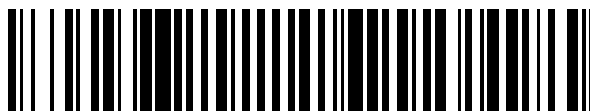


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 296**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2004 E 04763622 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2013 EP 1648949**

54 Título: **Dispersión de poliuretano de alto peso molecular que se auto-entrelaza**

30 Prioridad:

30.07.2003 DE 10334753

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

30.04.2013

73 Titular/es:

**CONSTRUCTION RESEARCH & TECHNOLOGY
GMBH (100.0%)
DR.-ALBERT-FRANK-STRASSE 32
83308 TROSTBERG, DE**

72 Inventor/es:

**MAIER, ALOIS;
WOLFERTSTETTER, FRANZ;
WINKELMANN, HERBERT;
WEICHMANN, JOSEF y
KERN, ALFRED**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 402 296 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

Dispersión de poliuretano de alto peso molecular que se auto-entrelaza

La presente invención se refiere a una dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza, a base de dioles y trioles que producen secado por vía oxidativa, método para su producción y su empleo.

- 5 Para muchas aplicaciones de la química de la construcción son de interés los agentes ligantes, en las cuales puede emplearse una combinación de secado físico y químico, como por ejemplo resinas alquídicas.

Debido a su versatilidad y aplicabilidad universal, las resinas alquídicas forman hoy sin lugar a dudas el grupo más importante de agentes ligantes sintéticos de laca. Las resinas alquídicas representan policondensados o bien poliésteres modificados con ácidos grasos o bien con aceites, de ácidos policarboxílicos o bien anhídridos policarboxílicos y polialcoholes. Considerando la construcción y composición, las posibilidades de variación de las resinas alquídicas son extraordinariamente grandes.

Como materias primas pueden emplearse triglicéridos naturales (aceites, grasas) o ácidos grasos sintéticos definidos. El perfil de propiedades de las resinas alquídicas depende del tipo y cantidad de ácidos grasos o bien aceites de cadena larga presentes. Dependiendo del grado de insaturación se diferencian entre ácidos grasos o bien aceites que producen secado, con capacidad media de producir secado y que no producen secado. Dependiendo del contenido aceite se diferencia entre resinas alquídicas de aceite corto, de aceite medio y aceite de largo.

La formación de película de las resinas alquídicas que producen secado reside en una elevación de la masa molecular mediante un entrelazamiento químico de los ácidos grasos insaturados. Ésta polimerización es iniciada mediante procesos de autoxidación (denominada autoxipolimerización). Para el aceleramiento catalítico del secado y formación autoxidativa de película se añaden a las resinas alquídicas entre otros secantes auxiliares y activos o bien secantes, los cuales son sales metálicas de ácidos orgánicos.

Las resinas alquídicas trajeron otro enriquecimiento mediante la modificación con otros componentes como estireno, poliisocianatos, resinas de fenol, epóxidos, siliconas. En la producción de resinas alquídicas de uretano o bien uretanos alquídicos reaccionan resinas alquídicas de aceite largo que contienen grupos hidroxilo con poliisocianatos en solventes orgánicos adecuados, hasta que no están presentes más grupos isocianato libres ($\text{NCO/OH} \approx 0,95$). Estos uretanos alquídicos que contienen solvente son adecuados en particular para revestimientos de alto valor, capas base, lacas, sellamientos y se distinguen por secado rápido, elevada dureza, distinguida resiliencia mecánica, muy buena resistencia a la abrasión, elevada estabilidad al agua, estabilidad química mejorada.

Debido a la carga ambiental por emisiones de solvente y teniendo en cuenta el cumplimiento de normas existentes sobre emisiones, se realizaron en los últimos años sustanciales esfuerzos para el desarrollo de agentes ligantes que pueden ser diluidos con agua para lacas y revestimientos, con un contenido tan bajo como fuera posible de compuestos orgánicos volátiles (VOC, *volatile organic compounds*).

Las dispersiones de poliuretano que producen secado oxidativo modificadas con ácidos grasos representan combinaciones sinérgicas de resinas alquídicas y resinas de poliuretano, que incorporan en ellas el excelente perfil de propiedades de ambos tipos de polímeros. Estas dispersiones acuosas de poliuretano que se auto-entrelazan pueden ser producidas libres de solvente (cero VOC) o pobres en solvente (bajo VOC) y además son claramente más amigables con el medio ambiente comparadas con los uretanos alquídicos que contienen solvente. Dependiendo del perfil de requerimientos pueden emplearse sistemas de un componente o de dos componentes. El desempeño de las lacas y revestimientos producidos a partir de dispersiones de poliuretano que producen secado oxidativo es adecuado para muchos propósitos de aplicación.

La producción de dispersiones de poliuretano modificadas con ácidos grasos y que producen secado oxidativo y su empleo en sistemas de un componente y de dos componentes son conocidos.

En EP-A 379 007 se describen dispersiones de poliuretano a base de resinas alquídicas que producen secado oxidativo. Con excepción del secado relativamente largo, estos agentes ligantes se distinguen por un elevado nivel de propiedades. Según EP-A 451 647 se manifiestan dispersiones de poliuretano a base de resinas alquídicas que producen secado oxidativo, que exhiben desventajas determinadas por el elevado contenido de solvente, la elevada viscosidad y la elevada carga. De modo correspondiente, en el método según EP-A 640 632 y EP-A 647 665 se produce la transesterificación de aceites que producen secado con polioles, hasta dar monoglicéridos y se emplean para la producción de dispersiones de poliuretano que producen secado oxidativo.

A partir de la EP-A 729 991 se conocen dispersiones de poliuretano que contienen grupos hidroxilo, a base de resinas alquídicas que producen secado oxidativo, que son adecuadas para la producción de agentes de

revestimiento de un componente o de dos componentes. Sin embargo, estos agentes ligantes solo muestran buenos resultados en el procesamiento de dos componentes, combinados con agentes de curado

5 En DE-OS 36 30 422 se describe la reacción de aceites que producen secado parcialmente epoxidados con polioles y su empleo para la producción de dispersiones de poliuretano. Estas dispersiones de poliuretano poseen sólo en pequeña capacidad para producir secado. DE-OS 42 37 965 manifiesta dímeros de ácidos grasos hidrogenados o bien dioles diméricos para la producción de dispersiones de poliuretano, que son producidos en combinación con agentes del curado bajo condiciones de secado en horno. Según DEOS 44 45 199 se producen dispersiones de poliuretano a base de polihidroxipoliésteramidas y prepolímeros de poliuretano modificados con ácidos grasos y que producen secado oxidativo.

10 A partir de la EP-A 444 454 se conocen resinas de poliuretano que producen secado con aire, que fueron producidas mediante reacción de isocianatos con polioles que contienen grupos que producen secado así como con polioles de bajo peso molecular y polioles que contienen grupos carboxilo. Las resinas de poliuretano exhiben una masa molecular de aproximadamente 1.600 a 30.000 dalton. Para su estabilización, estos sistemas requieren un contenido comparativamente alto de emulsificantes internos. Además, la formación de película ocurre exclusivamente mediante
15 secado químico (secado oxidativo).

Para la producción de dispersiones de poliuretano que producen secado oxidativo modificadas con ácidos grasos se emplean resinas alquídicas de aceite corto a aceite de medio, que exhiben grupos hidroxilo terminales y reactivos frente a poliisocianatos. Las resinas alquídicas son empleadas en forma pura o como soluciones en solventes orgánicos. Además, las resinas alquídicas pueden estar provistas de emulsificantes internos iónicos o no iónicos.
20 Para la elevación de la resistencia inicial a las sustancias químicas (*pre-crosslinking*) de los revestimientos producidos a partir de las dispersiones de poliuretano, se emplean frecuentemente resinas alquídicas que producen secado al aire con una funcionalidad de hidroxilo $F > 2$. Aparte de las resinas alquídicas, en la estructura de poliuretano pueden estar presentes aún otros polioles poliméricos (esqueleto de poliuretano). Para el secado tiene lugar un entrelazamiento de los polímeros modificados con ácidos grasos de poliuretano o poliuretano-poliurea en
25 presencia de oxígeno atmosférico y secantes (postentrelazamiento).

Como posibles variaciones de síntesis entran en consideración el proceso de mezcla de prepolímero (bajo VOC), el proceso de solvente (cero VOC) o combinaciones de estos métodos. En la síntesis de los prepolímeros de poliuretano se pretende en la mayoría de los casos una funcionalidad $F < 2,5$, para prevenir una gelificación y para mantener baja la viscosidad o bien mantener la solubilidad del prepolímero en los solventes empleados.

30 La síntesis de estas dispersiones de poliuretano modificadas con resinas alquídicas que producen secado oxidativo está ligada sin embargo a diferentes problemas. En el empleo del proceso de mezcla de prepolímero se requieren grandes cantidades de emulsificantes internos así como solventes. Son responsables de ello la elevada viscosidad de los prepolímeros de poliuretano y la hidrofobia de las resinas alquídicas. Este problema es obviado la mayoría de las veces mediante la realización de la síntesis con ayuda del proceso de solvente o combinaciones del proceso de
35 mezcla de prepolímero y proceso de solvente. Sin embargo estos métodos son claramente más caros e intensivos en costos que el proceso de mezcla de prepolímero, puesto que el solvente requerido para la producción de la dispersión de poliuretano tiene que ser eliminado mediante destilación después de haber ocurrido la síntesis. La comúnmente baja proporción de ácidos grasos insaturados, en comparación con las resinas alquídicas convencionales de uretano, ocasiona además un secado más lento.

40 En DE-A-198 58 554 se manifiestan dispersiones híbridas de polímero de poliuretano que se auto-entrelazan, a base de polioles que producen secado oxidativo con mayor dureza de la película. Estas son obtenidas a partir de los componentes de reacción (A) 0,3 a 12 % en peso de un componente de ácido graso insaturado capaz de generar secado oxidativo, consistente en por lo menos un derivado de ácidos grasos insaturados o bien epoxiésteres de ácido graso con dos o varios grupos hidroxilo reactivos frente a los poliisocianatos, (B) 1,5 a 18 % en peso de un
45 componente de polioliol, (C) 3,5 a 16 % en peso de un componente de poliisocianato, (D) 0 a 2 % en peso de un componente secante, (E) 0 a 8 % en peso de un componente de solvente, (F) 0,3 a 2,5 % en peso de un componente de neutralización, (G) 0,1 a 1,5 % en peso de un componente de alargamiento de cadena, (H) 5 a 45 % en peso de un componente de monómero, (I) 0,05 a 2 % en peso de un componente iniciador y el resto de agua. Una desventaja de esta dispersión híbrida de polímero de poliuretano consiste en que para determinadas
50 aplicaciones se da una muy baja resistencia a las sustancias químicas.

De allí que era propósito de la presente invención desarrollar una dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza, a base de dioles y/o trioles que producen secado oxidativo, que se distinguiera respecto a las conocidas del estado de la técnica por un método sencillo de síntesis con propiedades simultáneamente mejoradas, en particular una elevada estabilidad frente a las sustancias químicas.

55 Este objetivo fue logrado de acuerdo con la invención mediante que la dispersión de poliuretano que contenga los componentes de reacción

ES 2 402 296 T3

(A) de >12 a 30 % en peso de un componente de ácido graso insaturado capaz de producir secado oxidativo, consistente en por lo menos un derivado de ácido graso insaturado o bien epoxiéster de ácido graso con dos o tres grupos hidroxilo reactivos,

(B) de 2 a 11 % en peso de un componente de poliol consistente en

5 (i) 0 a 0,15 % en peso de por lo menos un poliol de bajo peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos y una masa molecular de 60 a 150 dalton,

(ii) 0,8 a 6 % en peso de por lo menos un poliol de alto peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos y una masa molecular de 500 a 4.000 dalton,

10 (iii) 1,2 a 3,5 % en peso de por lo menos un poliol modificado aniómicamente con dos o más grupos hidroxilo reactivos y uno o varios grupos carboxilo inertes respecto a los poliisocianatos,

(C) de 8 a 25 % en peso de un componente de poliisocianato, consistente en por lo menos un poliisocianato o derivado de poliisocianato con dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos,

(D) de 0 a 10 % en peso de un componente de solvente, consistente en por lo menos un solvente inerte respecto a los poliisocianatos o miscible parcial o totalmente con agua,

15 (E) de 0,5 a 3 % en peso de un componente de neutralización, consistente en una base a base de una amina o hidróxido,

(F) de 0 a 0,5 % en peso de un componente secante de por lo menos un agente secante auxiliar o activo,

(G) de 0,5 a 3 % en peso de un componente de alargamiento de cadena, consistente en por lo menos una poliamina con dos o más grupos amino reactivos, así como el resto de agua.

20 Del mismo modo, se ha mostrado de modo sorprendente que la dispersión de poliuretano acorde con la invención puede ser producida de modo relativamente sencillo y mediante ello la alta proporción de ácidos grasos insaturados también a baja dosificación o bien alta relación NCO/OH, garantiza una alta capacidad de secado. Además, para la producción de la dispersión de poliuretano acorde con la invención, debido a la baja viscosidad de los prepolímeros de poliuretano, puede mantenerse bajo el contenido de emulsificantes internos y solventes en comparación con productos convencionales pobres en solvente.

25

El componente (A) con capacidad de secado oxidativo con una proporción de >12 a 30 % en peso, preferiblemente de >12, particularmente preferido de ≥ 13 y preferido en máximo ≥ 14 a 20 % en peso, consiste en por lo menos un derivado de ácido graso insaturado con dos o tres grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos, producidos a partir de ácidos grasos insaturados y resinas alifáticas o aromáticas de epóxido o bien poliepóxidos con dos o tres grupos epóxido reactivos frente a los ácidos grasos. Éstos derivados de ácidos grasos o bien epoxiésteres de ácidos grasos son obtenibles por ejemplo mediante reacción estequiométrica de ácidos grasos con máximo tres insaturaciones y resinas alifáticas o aromáticas de epóxido o bien poliepóxidos a temperaturas de por lo menos 140°C bajo catálisis con halogenuros de tetraalquilamonio. En esta transformación o bien reacciones de adición reaccionan los grupos carboxilo de los ácidos grasos insaturados con los grupos epóxido de la resina de epóxido para formar polioles modificados con ácidos grasos y de bajo peso molecular. El componente (A) posee preferiblemente un número de yodo de 100 a 150 g de $I_2 \cdot (100g)^{-1}$, un número hidroxilo de 120 a 150 mg de $KOH \cdot g^{-1}$ y un número ácido de 1 a 5 mg de $KOH \cdot g^{-1}$. La viscosidad es preferiblemente de 2.500 a 25.000 mPa·s (20 °C).

30

35

La denominación "ácidos grasos insaturados" se refiere a mezclas comunes en el mercado de ácidos grasos predominantemente poliinsaturados, que pueden ser obtenidos mediante saponificación y refinación de aceites secantes. Los aceites secantes representan grasas y aceites que ocurren naturalmente, que exhiben una elevada proporción de ácidos monocarboxílicos poliinsaturados el compuesto de triglicérido. Una elevada capacidad de secado garantiza ácidos grasos insaturados con una elevada proporción de ácidos monocarboxílicos con 18 átomos de carbono y 2 o 3 dobles enlaces por molécula, como ácido linoleico (ácido 9,12-octadecadienoico) y ácido linolénico (ácido 9,12,15 octadecatrienoico). Son ácidos grasos insaturados adecuados por ejemplo ácidos grasos de aceite de lino, ácidos grasos de aceite de conofora, ácidos grasos de aceite de Lallelantia, ácidos grasos de aceite de Stillingia, ácidos grasos de aceite de soja, ácidos grasos de aceite de alazor, ácidos grasos de Konju, ácidos grasos de ricino, preferiblemente sin embargo ácidos grasos de aceite de lino con un número ácido de 198 a 202 mg de $KOH \cdot g^{-1}$ y un número de yodo de 170 a 190 g de $I_2 \cdot (100g)^{-1}$.

40

45

Las resinas de epóxido o bien poliepóxidos son obtenidos mediante reacción de epiclorhidrina con polialcoholes o poliaminas con átomos de hidrógeno activos mediante formación de epóxidos de compuestos insaturados. Son por

50

- ejemplo poliepóxidos adecuados los derivados polifuncionales de glicidilo de 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), 2,2'-bis-(4-hidroxifenil)-metano (bisfenol F), 1,1,2,2-tetrakis-(4-hidroxifenil)-etano, condensados de fenol-formaldehído del tipo Novolak, 1,4-butanodiol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano (ciclohexanodimetanol), 1,2,3-propanotriol (glicerina), 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (trimetilolpropano), aminobenceno, 4-amino-fenol, 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina (ácido isocianúrico) obtenidos mediante reacción con epíclorhidrina. En ello, se entiende por derivados de glicidilo resinas de epóxido o bien poliepóxidos. Preferiblemente se emplean poliepóxidos con un número epóxido superior a $0.5 \text{ eq} \cdot (100\text{g})^{-1}$.
- Para dioles que producen secado oxidativo son particularmente adecuados los poliepóxidos a base de bisfenol A y bisfenol F como bisfenol-A-diglicidiléter y bisfenol-F-diglicidiléter, así como para trioles que producen secado oxidativo son particularmente adecuados poliepóxidos a base de 2,4,6-trihidroxi-1,3,5-triazina como el isocianurato de tris-(2,3-epoxipropilo) o bien 1,3,5-tris-(2,3-epoxipropil)-1,3,5-trihidrotiazin-2,4,6-triona. En el manual "Chemistry And Technology Of Epoxy Resins" de B. Ellis (Editor), Blackie Academic & Professional, Glasgow 1993 se describe en detalle la química de las resinas de epóxido.
- El componente (B) con una proporción de 2 a 11 % en peso son combinaciones de polioles de bajo peso molecular, de alto peso molecular y dispersantes.
- El componente (B) (i) con una proporción de 0 a 1,5 % en peso y preferiblemente de 0,4 a 1 % en peso consiste en por lo menos un poliol de bajo peso molecular con una masa molecular con de 60 a 150 dalton, en particular 90 a 140 dalton, así como dos o más, por ejemplo dos, tres o cuatro grupos hidroxilo reactivos frente a los poliisocianatos. Como polioles de bajo peso molecular adecuados pueden emplearse por ejemplo 1,2-etanodiol (etilenglicol), 1,2-propanodiol (1,2-propilenglicol), 1,3-propanodiol (1,3-propilenglicol), 1,4-butanodiol (1,4-butilenglicol), 1,6-hexanodiol (1,6-hexametilenglicol), 2-metil-1,3-propanodiol (nombre comercial MPDiol Glycol® de la compañía Arco Chemical), 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano (ciclohexanodimetanol), 1,2,3-propanotriol (glicerina), 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanol (trimetiloletano), 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol (trimetilolpropano), 2,2-bis-(hidroximetil)-1,3-propanodiol (pentaeritritol).
- El componente (B) (ii) con una proporción de 0,8 a 6 % en peso y preferiblemente de 1,6 a 5 % en peso consiste en por lo menos un poliol de alto peso molecular con dos o más grupos OH reactivos frente a poliisocianatos y una masa molecular de 500 a 4.000 dalton, preferiblemente sin embargo con una masa molecular de 1.000 a 2.000 dalton. Como polioles poliméricos adecuados de alto peso molecular pueden emplearse por ejemplo polialquilenglicoles comunes en el mercado (por ejemplo tipos Voranol de la compañía Dow Chemical, tipos PoliTHF de la compañía BASF), poliéster-polioles alifáticos o aromáticos (por ejemplo tipos Bester de la compañía Poliolchimica), policaprolactona-polioles (por ejemplo tipos Capa de la compañía Solvany Interrox), policarbonato-polioles (por ejemplo Desmophen C 200 de la compañía Bayer). La denominación polialquilenglicoles se refiere en particular a polietilenglicoles, polipropilenglicoles, poliglicoles mixtos a base de óxido de etileno y óxido de propileno así como a politetrametilenglicoles o bien politetrahidrofurano. Preferiblemente se emplean polipropilenglicoles lineales o bien difuncionales.
- El componente (B) (iii) con una proporción de 1,2 a 3,5 % en peso y preferiblemente de 1,6 a 3 % en peso y una masa molecular preferida de 100 a 200 dalton consiste en por lo menos un poliol modificable aniónicamente con dos o más grupos carboxilo inertes frente a los poliisocianatos, que en presencia de aminas u otras bases adecuadas pueden ser transformados completa o parcialmente en grupos carboxilato. Como polioles dispersantes pueden emplearse ácidos bishidroxialcanocarboxílicos como por ejemplo ácido dimetilolacético, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido dimetilolvaleriánico, ácido cítrico, ácido tartárico, sin embargo se emplea preferiblemente ácido dimetilolpropiónico o bien ácido 2-hidroximetil-2-metil-3-hidroxi-propanoico (nombre comercial DMPA® de la compañía Mallinckrodt). Con las presentes condiciones de reacción puede despreciarse la reactividad de los grupos carboxilo frente a los poliisocianatos.
- El componente (C) con una proporción de 8 a 25 % en peso y preferiblemente de 12 a 20 % en peso consiste en por lo menos un poliisocianato con dos o más grupos isocianato enlazados alifáticos o aromáticos. Son adecuados en particular los poliisocianatos o combinaciones de ellos ampliamente conocidos en la química de los poliuretanos. Son poliisocianatos alifáticos adecuados por ejemplo 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianato-metil-3,3,5-trimetilciclohexano (IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H_{12} MDI), 1,3-bis-(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (m-TMXDI) o bien mezclas técnicas de isómeros de poliisocianatos alifáticos individuales. Son poliisocianatos aromáticos adecuados por ejemplo 2,4-diisocianatotolueno (TDI), bis-(4-isocianatofenil)-metano (MDI) y dado el caso sus homólogos superiores (MDI poliméricos) o bien mezclas técnicas de isómeros de los poliisocianatos aromáticos individuales. Los poliisocianatos alifáticos son preferidos respecto a los poliisocianatos aromáticos.
- Además, son básicamente adecuados también los denominados "poliisocianatos para lacas" a base de bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H_{12} MDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetilciclohexano (IPDI). El concepto "poliisocianatos para lacas" caracteriza derivados de estos diisocianatos que

5 exhiben grupos alofanato, biuret, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, uretano, en los cuales el contenido residual de diisocianatos monoméricos fue reducido a un mínimo correspondiente al del estado de la técnica. Aparte de ello pueden emplearse también poliisocianatos modificados, que están disponibles por ejemplo mediante modificación hidrófila de "poliisocianatos para lacas" a base de 1,6-diisocianatohexano (HDI) con poliéteralcoholes o mediante
 5 reacción de isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano (IPDI) con trimetilolpropano.

10 El componente de solvente (D) con una proporción de 0 a 10 % en peso y preferiblemente de 7 a 9 % en peso consiste en por lo menos un solvente inerte respecto a los poliisocianatos y miscible total o parcialmente con agua, el cual después de la producción permanece en la dispersión de poliuretano o es eliminado total o parcialmente mediante destilación. Son por ejemplo solventes adecuados los solventes de alto punto de ebullición como N-
 10 metilpirrolidona, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter (Proglyde DMM® de la compañía Dow), solventes de bajo punto de ebullición como acetona, butanona o cualquier mezcla de ellas. Se prefieren solventes de alto punto de ebullición como N-metil-pirrolidona y dipropilenglicoldimetiléter, los cuales después de la producción permanecen en la dispersión y fungen como agentes auxiliares de coalescencia.

15 El componente (E) de neutralización con una proporción con de 0,5 a 3 % en peso y preferiblemente de 1 a 2 % en peso consiste en por lo menos una amina u otras bases adecuadas, como por ejemplo hidróxidos, que sirven para la neutralización completa o parcial de los grupos carboxilo. Son por ejemplo bases adecuadas amoníaco y aminas terciarias como dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina, N-metil-morfolina, trietanolamina, trietilamina, triopropilamina o bien mezclas de estas bases. Preferiblemente se emplean bases como amoníaco, trietilamina, dimetiletanolamina, dimetilisopropanolamina. Así mismo son adecuadas bases a base de hidróxidos alcalinos, como
 20 hidróxido de litio, hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. Con las bases preferidas se hace una neutralización o bien modificación aniónica de los prepolímeros de poliuretano, antes o durante la dispersión. Los grupos carboxilo de los prepolímeros de poliuretano son en ello transformados en grupos carboxilato. El componente de neutralización (E) es con esto empleado preferiblemente en una cantidad tal que el grado de neutralización está en 80 a 100 % de equivalentes, preferiblemente sin embargo en 90 a 100 % de equivalentes, referido a los grupos
 25 carboxilo libres obtenidos.

30 El componente (F) de secado con una proporción de 0 a 0,5 % en peso y preferiblemente de 0,1 a 0,5 % en peso consiste en mezclas de agentes de secado activos y auxiliares que pueden emulsificar en agua. Éstos secantes o bien agentes de secado son por regla general jabones organometálicos y disueltos en solventes alifáticos o aromáticos o son sales metálicas convencionales. Los secantes como catalizadores aceleran la descomposición de los peróxidos formados de modo intermedio en presencia de oxígeno y con ello aceleran el secado oxidativo o bien
 30 entrelazamiento. Los secantes activos se basan en metales con varios estados de oxidación, que están disponibles por reacciones redox, como por ejemplo cobalto, manganeso. Los secantes auxiliares tienen sólo un efecto promotor del secado en combinación con secantes activos y se basan en metales con sólo un estado de oxidación, como por ejemplo bario, calcio, zinc. Se emplean preferiblemente secantes auxiliares y activos que pueden emulsificarse en
 35 agua o agentes de secado en combinación que pueden emulsificarse, como por ejemplo agentes de secado a base de cobalto, manganeso, bario, zinc, calcio.

40 El componente de poliamina (G) con una proporción de 0,5 a 3 % en peso y preferiblemente de 1 a 2 % en peso consiste en por lo menos una poliamina con dos o más grupos amino reactivos frente a los poliisocianatos. Son por ejemplo aminas adecuadas la dihidracida del ácido adípico, etilendiamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, hexametildiamina, hidracina, isoforondiamina, N-(2-aminoetil)-2-aminoetanol, productos de adición de sales del ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico (AMPS) y etilendiamina o cualquier combinación de estas poliaminas. Preferiblemente se emplean poliaminas difuncionales, como por ejemplo etilendiamina. Con el componente (G) de poliamina se realiza un alargamiento de cadena de los prepolímeros de poliuretano. Los grupos isocianato de los prepolímeros de poliuretano son transformados en ello en grupos urea. El grado de alargamiento de la cadena
 45 producido con estas poliaminas esta preferiblemente en 50 a 100 % de equivalentes, sin embargo en particular en 70 a 100 % de equivalentes, referido a los grupos isocianato libres obtenidos del prepolímero. Los grupos residuales isocianato de los prepolímeros de poliuretano son transformados en la reacción con agua asimismo en grupos urea o dado el caso en grupos alofanato o biuret.

50 La composición preferida de la dispersión de poliuretano acorde con la invención consiste en >12 a 20 % en peso del componente (A), 0,4 a 1 % en peso del componente (B) (i), 1,6 a 5 % en peso del componente (B) (ii), 1,6 a 3 % en peso del componente (B) (iii), 12 a 20 % en peso del componente (C), 7 a 9 % en peso del componente (D), 1 a 2 % en peso del componente (E), 0,1 a 0,5 % en peso del componente (F), 1 a 2 % en peso del componente (G) así como el resto de agua.

55 El contenido de materia seca de la dispersión de poliuretano acorde con la invención puede variar dentro de amplios límites. En particular está en 30 a 60 % en peso, preferiblemente 35 a 55 % en peso, donde la resina de poliuretano exhibe comúnmente una masa molecular de 50.000 a 100.000 dalton.

La producción de la dispersión de poliuretano acorde con la invención es relativamente no problemática y puede ocurrir según los métodos conocidos y con los equipos corrientes.

La síntesis de dispersiones de poliuretano es descrita en detalle en muchas publicaciones, por ejemplo J.W. Rosthauser, K. Nachtkamp "Wäßrige Polyurethan Dispersionen", documento de compañía, Bayer AG; R. Arnoldus, "Water-based Urethane Dispersions" in "Waterborne Coatings", p. 179 - 198, Elsevier, Londres 1990.

Con los componentes (A) a (C) se produce en la etapa de reacción a) según los métodos comunes en la química de los poliuretanos un prepolímero de poliuretano con grupos isocianato terminales y grupos carboxilo laterales, el cual dado el caso contiene un componente de solvente (D) adecuado para la disminución de la viscosidad.

Según una forma preferida de operar se homogenizan los componentes (A), (B) y dado el caso (D), y se hacen reaccionar a continuación con el componente (C). Para ello puede añadirse o bien dosificarse bien sea el componente (C) dentro de un intervalo de tiempo de unos minutos hasta unas horas a la mezcla de los componentes (A), (B) y dado el caso (D) o de modo alternativo puede añadirse o bien dosificarse para ello la mezcla de los componentes (A), (B) y dado el caso (D) dentro de un intervalo de tiempo de algunos minutos a algunas horas al componente (C). La relación de equivalentes de NOC/OH de los componentes (A), (B) (polioles) y (C) (poliisocianatos) está en el rango de 1,2 a 2,0, sin embargo preferiblemente en el rango de 1,4 a 1,8. La carga de reacción es agitada aprovechando el carácter exotérmico de la reacción de poliadición hasta alcanzar el contenido calculado de NCO a 60 °C a 120 °C, preferiblemente sin embargo a 80 °C a 100 °C.

La reacción a) de los componentes (A) a (C) dado el caso en presencia del componente (C) puede ocurrir en presencia o ausencia de catalizadores. Cuando se requiere, ocurre una adición de estos catalizadores en cantidades de 0,01 a 1 % en peso referido a la carga de reacción. Los catalizadores convencionales para reacciones de poliadición en poliisocianatos son por ejemplo óxidos de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, trietilamina, octoato de estaño (II), 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,4-diaza-biciclo [3,2,0]-5-noneno (DBN), 1,5-diaza-biciclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU).

A continuación de la etapa de reacción a) se hace reaccionar el prepolímero en la etapa b) con el componente de neutralización (E) y dado el caso del componente secante (F), donde se alcanza la modificación aniónica necesaria para la estabilización de la dispersión de poliuretano. El componente de neutralización (E) es incorporado mezclando en el prepolímero bien sea antes de la dispersión (neutralización directa) o es colocado previamente en la fase acuosa (neutralización indirecta). El componente secante (F) puede así mismo ser incorporado mezclando en el prepolímero antes de la dispersión o ser colocado previamente en la fase acuosa.

A continuación de la etapa de reacción b) se dispersa el prepolímero en agua según la etapa c) y mediante reacción con el componente de alargamiento de cadena (G) se construye la dispersión de poliuretano de alto peso molecular. En la dispersión, el prepolímero de poliuretano es transferido a la fase acuosa y forma en ello una dispersión de prepolímero de poliuretano. El concepto "dispersión" o bien "dispersión" comprende que aparte de los componentes dispersos también están presentes componentes disueltos.

Para la transferencia del prepolímero de poliuretano a la fase acuosa puede de modo alternativo incorporarse agitando el prepolímero en la fase acuosa o incorporarse agitando la fase acuosa en el prepolímero.

Para el mejoramiento de la capacidad de dispersarse de los prepolímeros de poliuretano pueden añadirse dado el caso también emulsificantes externos iónicos y no iónicos, como por ejemplo nonilfenol etoxilado.

Para el alargamiento de la cadena, reacciona la dispersión de prepolímero de poliuretano con el componente de alargamiento de la cadena (G), el cual exhibe grupos amino reactivos y reacciona de modo esencialmente más rápido con grupos isocianato, comparado con el agua. El alargamiento de cadena de la dispersión de prepolímero de poliuretano conduce a la construcción de la masa molecular y a la formación de una dispersión de poliuretano-poliurea de alto peso molecular o bien a la dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza, de acuerdo con la invención.

El componente que contiene dado el caso solvente permanece después de la producción en la dispersión (proceso de mezcla de prepolímero) y/o es eliminado total o parcialmente mediante destilación (proceso de solvente o combinación de proceso de solvente/proceso de mezcla de prepolímero). Una subsiguiente eliminación de solvente mediante destilación regular o de azeótropo o también mediante la aplicación de una corriente de gas inerte, ocurre sólo para requerimientos particularmente altos en referencia al contenido residual de solventes orgánicos. Para la producción de la dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza de acuerdo con la invención se prefiere el proceso de mezcla de prepolímero.

La dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza que produce secado oxidativo de acuerdo con la invención puede ser empleada como agente ligante único o esencial para lacas o revestimientos acuosos de alto valor. A esas lacas y revestimientos pueden añadirse además los aditivos ampliamente conocidos de la tecnología de las lacas, para la producción y estabilización al almacenamiento, para la formación de película, para la consistencia de la película y para el procesamiento de la laca. Estos aditivos pueden ser añadidos ya durante la síntesis de la dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza de acuerdo con la invención, en caso de que ella no interfiera en el método de producción. Las lacas y revestimientos de un componente producidos a base de la dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza son producidos para todos los ámbitos de aplicación que contemplan un elevado perfil de requerimientos, como por ejemplo el lacado y revestimiento de las superficies de materiales minerales para la construcción como hormigón, yeso, cemento; madera y materiales de madera como tablas de madera aglomerada, tableros de fibra de madera aglomerada, papel; metal; plástico. Estas lacas y revestimientos son esmaltes de acabado pigmentados o transparentes, materiales de relleno, capas base, sellamiento para aplicaciones de la química de la construcción predominantemente. La aplicación de las lacas y revestimientos producidos ocurre con los métodos conocidos para la tecnología de las lacas como por ejemplo riego, vertido, racleado, aspersión, pintura a mano, inmersión, aplicación con rodillos.

Las lacas y revestimientos acuosos a base de la dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza de acuerdo con la invención secan a temperatura ambiente, por secado forzado en caliente o bajo condiciones de calcinación hasta dar coberturas brillantes, duras y claras. El secado a temperatura ambiente ocurre, dependiendo del sustrato, dentro de 2 a 3 horas.

Además la dispersión de poliuretano acorde con la invención es adecuada de modo sobresaliente como agente de sellado o adhesivo de un componente para el sector de la construcción.

Las ventajas de las dispersiones de poliuretano acordes con la invención son su fácil producción a escala industrial, donde mediante los componentes de polioliol pueden definirse a la medida las propiedades de la dispersión de poliuretano y de la película de poliuretano, así como la distintiva capacidad de secado y las otras buenas propiedades técnicas de aplicación, como dureza y estabilidad a las sustancias químicas, para el empleo como agente ligante para lacas y revestimientos de alto valor.

Ejemplos de síntesis

Ejemplo 1: Diol modificado con ácidos grasos (diol FAM)

En un matraz de tres cuellos, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, termómetro y recubrimiento de nitrógeno, se colocaron 564,62 g de una resina de epóxido a base de bisfenol-A con un número epóxido de $0,555 \text{ eq} \cdot (100\text{g})^{-1}$ (nombre comercial Araldit GY 240 de la compañía Ciba-Geigy) y 879,79 g de un ácido graso de aceite de lino con un número ácido de $200 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ y un número de yodo de $186 \text{ g I}_2 \cdot (100\text{g})^{-1}$ (nombre comercial Nouracid LE 80 de la compañía Hanf & Nelles). Después de la adición de 1,00 g del catalizador bromuro de tetrabutilamonio se agitó la mezcla bajo cobertura de nitrógeno por 16 h a 145 a 155 °C. El curso de la reacción fue seguido acidimétricamente.

Se obtuvo el siguiente *synton*:

Apariencia	Resina marrón amarillo
Viscosidad	2 500 mPa·s (20 °C)
Número ácido	1,2 mg KOH·g ⁻¹
Número hidroxilo	122,0 mg KOH·g ⁻¹
Número de yodo	110 g I ₂ ·(100 g) ⁻¹
Masa molar	920

Ejemplo 2: Triol modificado con ácidos grasos (triol FAM)

En un matraz de tres cuellos, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, termómetro y recubrimiento de nitrógeno, se colocaron 98,70 g de isocianurato de tris-(2,3-epoxipropilo) (compañía Aldrich) con un número epóxido de $1,009 \text{ eq} \cdot (100\text{g})^{-1}$ y 279,65 g de un ácido graso de aceite de lino con un número ácido de $200 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ y un número de yodo de $186 \text{ g I}_2 \cdot (100\text{g})^{-1}$ (nombre comercial Nouracid LE 80 de la compañía Hanf & Nelles).

Después de la adición de 0,50 g del catalizador bromuro de tetrabutilamonio se agitó la mezcla bajo cobertura de nitrógeno por 12 h a 150 °C. El curso de la reacción fue seguido acidimétricamente.

Se obtuvo el siguiente synton:

Apariencia	Resina marrón amarillo
Viscosidad	20 000 mPa·s
Número ácido	4,0 mg KOH·g ⁻¹
Número hidroxilo	134,6 mg KOH·g ⁻¹
Número de yodo	134 g I ₂ ·(100 g) ⁻¹
Masa molar	1 250

5 **Ejemplo 3:** Dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza a base de diol FAM y poliéter en la relación 80:20

En un matraz de cuatro cuellos, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, termómetro y recubrimiento de nitrógeno, se colocó una mezcla de 80,00 g de diol FAM similar a la del ejemplo 1 con un número hidroxilo de 114,7 mg de KOH·g⁻¹, 20,00 g de un polipropilenglicol con un número hidroxilo de 112,2 mg de KOH·g⁻¹ (nombre comercial Voranol P1010 de la compañía Dow), 3,00 g de trimetilolpropano, 10,00 g de ácido dimetilolpropiónico y 20,00 g de N-metilpirrolidona. Después de la adición de 66,07 g de isoforondiisocianato (nombre comercial Vestanat IPDI de la compañía Hüls) se agitó la mezcla bajo cobertura de nitrógeno a 80 a 90 °C, hasta que se alcanzó el contenido calculado de NCO (NCO/OH = 1,40). El curso de la reacción fue seguido acidimétricamente. Después de la conclusión de la reacción de poliadición se encontró un contenido NCO de 3,73 % en peso (teoría: 3,69 % en peso). El prepolímero fue diluido entonces con 25,00 g de N-metilpirrolidona, se secó bajo agitación intensa con 0,05 % en peso de Octa-Soligen Trockner 123 Aqua, 0,15 % en peso de Octa-Soligen cobalto 7 % Aqua y 0,50 % en peso Octa-Soligen Calcio 10 % (nombres comerciales de la compañía Borchers), referido al prepolímero sólido y a continuación se neutralizó con la cantidad necesaria de trietilamina.

Dispersión y alargamiento de la cadena:

20 A continuación se dispersaron 190,00 g del prepolímero bajo agitación intensa en 247,10 g de agua desmineralizada y para el incremento de la masa molecular se hizo alargamiento de la cadena con la cantidad necesaria de etilendiamina.

Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable con las siguientes características:

Apariencia	Líquido opaco
Contenido de materia seca	36,3 % en peso
pH	7,8
Viscosidad - Brookfield	70 mPa·s (20°C)
Tamaño promedio de partícula	136 nm
Contenido de NMP	8,7 % en peso
Contenido de yodo	22 g I ₂ ·(100g) ⁻¹

25 **Ejemplo 4:** Dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza a base de diol FAM, triol FAM y poliéter en la relación 80:10:10

30 En un matraz de cuatro cuellos, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, termómetro y recubrimiento de nitrógeno, se colocó una mezcla de 80,00 g de diol FAM del ejemplo 1 con un número hidroxilo de 122,0 mg de KOH·g⁻¹, 10,00 g de triol FAM del ejemplo 2 con un número hidroxilo de 134,6 mg de KOH·g⁻¹, 10,00 g de un polipropilenglicol con un número hidroxilo de 112,2 mg de KOH·g⁻¹ (nombre comercial Voranol P1010 de la compañía Dow), 3,00 g de trimetilolpropano, 11,00 g de ácido dimetilolpropiónico y 20,00 g de N-metilpirrolidona.

- Después de la adición de 74,86 g de isoforondiisocianato (nombre comercial Vestanat IPDI de la compañía Hüls) se agitó la mezcla bajo cobertura de nitrógeno a 80 a 90°C, hasta que se alcanzó el contenido calculado de NCO (NCO/OH = 1,50). El curso de la reacción fue seguido acidimétricamente. Después de la conclusión de la reacción de poliadición se encontró un contenido de NCO de 4,23 % en peso (teoría: 4,52 % en peso). El prepolímero fue diluido entonces con 25,00 g de N-metilpirrolidona, se secó bajo agitación intensa con 0,05 % en peso de Octa-Soligen Trockner 123 Aqua, 0,15 % en peso de Octa-Soligen cobalto 7 % Aqua y 0,50 % en peso de Octa-Soligen calcio 10 % (nombres comerciales de la compañía Borchers) referido al prepolímero sólido y a continuación se neutralizó con la cantidad necesaria de trietilamina.

Dispersión y alargamiento de la cadena:

- 10 A continuación se dispersaron bajo agitación intensa 215,00 g del prepolímero en 247,30 g de agua desmineralizada y para el incremento de la masa molecular se hizo alargamiento de la cadena con la cantidad necesaria de etilendiamina.

Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable con las siguientes características:

Apariencia	Líquido opaco
Contenido de materia seca	38,6 % en peso
pH	7,5
Viscosidad - Brookfield	38,6 mPa·s (20 °C)
Tamaño promedio de partícula	152 nm
Contenido de NMP	8,8 % en peso
Contenido de yodo	25 g I ₂ ·(100g) ⁻¹

- 15 **Ejemplo 5:** Dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza a base de diol FAM, triol FAM y poliéter en la relación 70:10:20

Síntesis del prepolímero:

- En un matraz de cuatro cuellos, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, termómetro y recubrimiento de nitrógeno, se colocó una mezcla de 70,00 g de diol FAM del ejemplo 1 con un número hidroxilo de 122,0 mg de KOH·g⁻¹, 10,00 g de triol FAM del ejemplo 2 con un número hidroxilo de 134,6 mg de KOH·g⁻¹, 20,00 g de un polipropilenglicol con un número hidroxilo de 112,2 mg de KOH·g⁻¹ (nombre comercial Voranol P1010 de la compañía Dow), 3,00 g de trimetilolpropano, 12,00 g de ácido dimetilolpropiónico y 20,00 g de N-metilpirrolidona. Después de la adición de 82,19 g de isoforondiisocianato (nombre comercial Vestanat IPDI de la compañía Hüls) se agitó la mezcla bajo cobertura de nitrógeno a 80 a 90 °C hasta que se alcanzó el contenido calculado de NCO (NCO/OH = 1,60). El curso de la reacción fue seguido acidimétricamente. Después de la conclusión de la reacción de poliadición se encontró un contenido de NCO de 5,38 % en peso (teoría: 5,36 % en peso). El prepolímero fue diluido entonces con 25,00 g de N-metilpirrolidona, fue secado bajo intensa agitación con 0,05 % en peso de Octa-Soligen Trockner 123 Aqua, 0,15 % en peso de Octa-Soligen cobalto 7 % Aqua y 0,50 % en peso de Octa-Soligen calcio 10 % (nombres comerciales de la compañía Borchers) referido al prepolímero sólido y a continuación se neutralizó con la cantidad necesaria de trietilamina.

Dispersión y alargamiento de la cadena:

230,00 g del prepolímero fueron dispersados a continuación con agitación intensa en 255,90 g agua desmineralizada y para el incremento de la masa molecular se realizó alargamiento de la cadena con la cantidad necesaria de etilendiamina.

- 35 Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable con las siguientes características:

Apariencia	Líquido opaco
Contenido de materia seca	39,3 % en peso
pH	7,5
Viscosidad - Brookfield	330 mPa·s (20°C)
Tamaño promedio de partícula	287 nm
Contenido de NMP	8,6 % en peso
Contenido de yodo	24 g I ₂ ·(100g) ⁻¹

Ejemplo 6: Dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza a base de diol FAM, triol FAM y poliéter en la relación 65:15:20

- 5 En un matraz de cuatro cuellos, equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, termómetro y recubrimiento de nitrógeno, se colocó una mezcla de 65,00 g de diol FAM del ejemplo 1 con un número hidroxilo de 122,0 mg de KOH·g⁻¹, 15,00 g de triol FAM del ejemplo 2 con un número hidroxilo de 134,6 mg de KOH·g⁻¹, 20,00 g de un polipropilenglicol con un número hidroxilo de 112,2 mg de KOH·g⁻¹ (nombre comercial Voranol P1010 de la compañía Dow), 3,00 g de trimetilolpropano, 13,00 g de ácido dimetilolpropiónico y 20,00 g de N-metilpirrolidona.
- 10 Después de la adición de 85,04 g de isoforondiisocianato (nombre comercial Vestanat IPDI de la compañía Hüls) se agitó la mezcla bajo cobertura de nitrógeno a 80 a 90 °C, hasta que se alcanzó el contenido calculado de NCO (NCO/OH = 1,60). El curso de la reacción fue seguido acidimétricamente. Después de la conclusión de la reacción de poliadición se encontró un contenido de NCO de 5,30 % en peso (teoría: 5,48 % en peso). El prepolímero fue diluido entonces con 25,00 g de N-metilpirrolidona, secado bajo agitación intensa con 0,05 % en peso de Octa-Soligen Trockner 123 Aqua, 0,15 % en peso de Octa-Soligen cobalto 7 % Aqua y 0,50 % en peso de Octa-Soligen calcio 10 % (nombres comerciales de la compañía Borchers) referido al prepolímero sólido y a continuación fue neutralizado con la cantidad necesaria de trietilamina.
- 15

Dispersión y alargamiento de la cadena:

- 20 220,00 g del prepolímero fueron dispersados a continuación bajo agitación intensa en 298,20 g de agua desmineralizada y para el incremento de la masa molecular se realizó alargamiento de la cadena con la cantidad necesaria de etilendiamina.

Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable con las siguientes características:

Apariencia	Líquido opaco
Contenido de materia seca	35,7 % en peso
pH	7,4
Viscosidad - Brookfield	3 000 mPa·s (20 °C)
Tamaño promedio de partícula	258 nm
Contenido de NMP	7,6 % en peso
Contenido de yodo	22 g I ₂ ·(100g) ⁻¹

Ejemplo de comparación:

- 25 Dispersión de poliuretano a base de bisfenol-A-propoxilato sin componentes que producen secado oxidativo

En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, termómetro y recubrimiento de nitrógeno, se colocó una mezcla de 100,00 g de un bisfenol-A-propoxilato (3,6 PO/fenol) con un número hidroxilo de 174 mg de KOH·g⁻¹ (Compañía Aldrich), 9,50 g de ácido dimetilolpropiónico y 10,00 g de N-metilpirrolidona. Después de la adición de 70,29 g de isoforondiisocianato (nombre comercial Vestanat IPDI de la compañía Hüls) se agitó la

mezcla bajo cobertura de nitrógeno a 80 a 90 °C, hasta que se alcanzó el contenido calculado de NCO (NCO/OH =1,40). El curso de la reacción fue seguido acidimétricamente. Después de la finalización de la reacción de poliadición se encontró un contenido de NCO de 3,91 % en peso (teoría: 3,83 % en peso). El prepolímero fue entonces neutralizado bajo intensa agitación con la cantidad necesaria de trietilamina.

5 Dispersión y alargamiento de la cadena:

175,00 g del prepolímero fueron dispersados entonces a continuación bajo intensa agitación en 299,40 g de agua desmineralizada y para el incremento de la masa molecular se hizo alargamiento de la cadena con la cantidad necesaria de etilendiamina.

Se obtuvo una dispersión de poliuretano estable con las siguientes características:

10

Tabla I

Apariencia	Líquido opaco
Contenido de materia seca	27,4 % en peso
pH	7,8
Viscosidad - Brookfield	1 670 mPa·s (20 °C)
Tamaño promedio de partícula	222 nm

15

Ejemplos 7 a 18

Dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza a base de diol FAM, triol FAM y polioles poliméricos.

La producción de las dispersiones de poliuretano ocurrió de manera análoga al método descrito en los ejemplos 3 a 6.

Ejemplo	Diol FAM [g]	Triol FAM [g]	TMP [g]	Poliol Polimérico Nr.	DMP A [g]	NCO/OH	IPDI/ H ₁₂ M DI	NMP [g]	Agente secante Nr
7	80.00	-	3.00	1	10.00	1.40	100/0	45.00	1
8	80.00	-	3.00	1	10.00	1.40	100/0	45.00	3
9	80.00	80.00	3.00	1	10.00	1.40	100/0	45.00	-
10	80.00	-	3.00	1	12.00	1.60	100/0	20.00	1
11	80.00	-	4.00	1	12.00	1.60	100/0	45.00	1
12	80.00	-	4.00	1	13.00	1.60	0/100	45.00	1
13	80.00	-	4.00	1	12.50	1.60	50/50	45.00	1
14	80.00	10.00	-	1	10.00	1.40	100/0	45.00	3
15	75.00	15.00	-	1	10.00	1.40	100/0	45.00	3
16	70.00	20.00	-	1	10.00	1.40	100/0	45.00	3
17	80.00	-	3.00	2	10.00	1.40	100/0	45.00	2
18	80.00	-	3.00	3	10.00	1.40	100/0	45.00	2

20

Tabla II

Poliol polimérico	IPDI/H ₁₂ MDI	Secante (% referido al prepolímero seco)
1 20.00 g Dow Vorand P1010 Polipropilenglicol, Mn = 1000 dalton	Relación de las cantidades equivalentes de isoforondiisocianato (IPDI) y bis-(4-isocianatociclohexil-) metano (H ₁₂ MDI)	1 0.30 % Borchers Octa Soligen Trockner 123 Aqua
2 20.00 g Poliolchimica Bester 195 Poliol poliéster, Mn = 959 dalton		2 0.05 % Borchers Octa Soligen Trockner 123 Aqua 0.15 % Borchers Octa Soligen cobalto 7 % Aqua 0.50 % Borchers Octa Soligen Calcio 10 %
3 20.00 g Bayer Desmophen C200 poliol policarbonato, Mn = 2000 dalton		3 0.12 % OMG manganeso Hydro-Cure III 0.24 % OMG DRI-Rx HF

Ejemplos 7 a 18

Dispersión de poliuretano que se auto-entrelaza a base de diol FAM, triol FAM y polioles poliméricos

Ejemplo	Contenido de NCO Teoría/hallado [% en peso]	Contenido de materia seca [% en peso]	pH	Viscosidad (20 °C) [mPas]	Tamaño de partícula diámetro promedio [nm]	Número de yodo [gl ₂ * (100g) ⁻¹]	Contenido de NMP [% en peso]
7	3.66 / 3.74	37.8	8.3	2500	36	18	9.1
8	3.69 / 3.71	37.3	7.7	90	126	23	9.0
9	3.47 / 3.49	37.6	7.8	70	120	23	9.1
10	5.36 / 5.28	37.2	8.1	450	36	19	3.6
11	5.37 / 5.26	38.8	7.8	100	34	19	8.4
12	5.17 / 5.11	37.6	7.9	50	32	18	7.4
13	5.31 / 5.12	36.0	7.8	25	33	21	7.4
14	3.31 / 3.39	37.3	7.6	100	120	24	8.9
15	3.25 / 3.49	32.9	8.0	260	166	22	7.9
16	3.26 / 3.35	36.0	7.6	110	116	24	8.6
17	3.65 / 3.57	38.3	7.7	40	146	22	9.2
18	3.89 / 3.89	37.3	7.6	50	183	22	9.0

5

El contenido de NCO teoría/hallado se refiere al prepolímero de poliuretano antes de la neutralización y secado.

Todos los otros datos se refieren a la dispersión de poliuretano después de la neutralización, secado, dispersión y alargamiento de la cadena.

Ejemplos de aplicación

5 Receta recomendada para laca para parquet a base de las dispersiones de poliuretano que se auto-entrelazan, de acuerdo con la invención

Tabla III

Componente	Cantidades
Dispersiones de poliuretano	98.2 g
Antiespumante Byk ChemieBYK-024	0.8 g
Surfactante Air Products Surfynol 104E	0.5 g
Humectante Du Pont Zonyl FSN	0.1 g
Espesante Rohm & Haas Acrysol RM 8	0.4 g

10

Dureza según König de lacas para parquet a base de las dispersiones de poliuretano que se auto-entrelazan, de acuerdo con la invención

Tabla IV

Ejemplo base	Dureza según König [s] (espesor de capa 100 a 200 mm)			
	12 h	24 h	4 d	6 d
3	15	39	96	96
4	14	38	82	96
5	15	18	87	98
6	20	40	105	106
Comparado 1)	15	25	46	49
1) Zeneca Resins NeoRez R-2001 dispersión de poliuretano que produce secado oxidativo y modificada con ácidos grasos, común en el mercado				
Contenido de materia seca: 35 % en peso, contenido de NMP: 9,8 % en peso				

15

Dureza según König de lacas para parquet a base de las dispersiones de poliuretano que se auto-entrelazan acordes con la invención

	Dureza según König [s] (espesor de capa 100 a 200 mm)		
	6 d	12 d	16 d
3	96	103	109
4	96	115	117
5	98	120	120
6	106	144	144
7	48	58	58
8	19	23	23

(continuación)

	Dureza según König [s] (espesor de capa 100 a 200 mm)		
	6 d	12 d	16 d
9	72	83	83
10	73	85	85
11	92	111	111
12	70	80	80
13	110	114	114
14	18	22	23
15	19	25	25
16	22	29	32
17	29	36	36
18	65	94	94
Ejemplo de comparación	25	25	25
Comparación 1)	49	77	79

5 La resistencia a las sustancias químicas de las lacas y revestimientos producidos a partir de las dispersiones de poliuretano acordes con la invención es consistentemente buena a muy buena. Se probó la estabilidad respecto a 2-butano (MEK), 2-propanol/metanol/agua = 48:48:4 % en peso, agua, soda cáustica 20 % en peso, ácido acético 20 % en peso.

10 Las características de secado de las lacas y revestimientos producidos a partir de las dispersiones de poliuretano que se entrelazan de acuerdo con la invención pueden ser hechas a la medida mediante la elección del componente de ácidos grasos insaturados (A) con capacidad para producir secado oxidativo, del componente de polioliol (B), del componente de poliisocianato (C) y del componente secante (F) y ajustadas a los respectivos requerimientos.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión de poliuretano de alto peso molecular que se auto-entrelaza, a base de dioles y/o trioles que producen secado oxidativo, **caracterizada porque** contiene los componentes de reacción
- 5 (A) de >12 a 30 % en peso de un componente de ácido graso insaturado capaz de producir secado oxidativo, consistente en por lo menos un derivado de ácido graso insaturado con dos o tres grupos hidroxilo reactivos frente a los poliisocianatos, producido a partir de ácidos grasos insaturados y resinas de epóxido alifáticas o aromáticas, o poliepóxidos con dos o tres grupos epóxido reactivos frente a los ácidos grasos,
- (B) de 2 a 11 % en peso de un componente de poliol consistente en
- 10 (i) 0 a 1,5 % en peso de por lo menos un poliol de bajo peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos y una masa molecular de 60 a 150 dalton
- (ii) 0,8 a 6 % en peso de por lo menos un poliol de alto peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos y una masa molecular de 500 a 4.000 dalton,
- 15 (iii) 1,2 a 3,5 % en peso de por lo menos un poliol modificado aniónicamente con dos o más grupos hidroxilo reactivos y uno o varios grupos carboxilo inertes respecto a los poliisocianatos,
- (C) 8 a 25 % en peso de un componente de poliisocianato, consistente en por lo menos un poliisocianato o derivado de poliisocianato con dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos,
- (D) 0 a 10 % en peso de un componente de solvente, consistente en por lo menos un solvente inerte respecto a los poliisocianatos y miscible parcial o totalmente con agua,
- 20 (E) 0,5 a 3 % en peso de un componente de neutralización, consistente en por lo menos una base a base de una amina o hidróxido,
- (F) 0 a 0,5 % en peso de un componente de secado consistente en por lo menos un secante activo o auxiliar que puede ser emulsificado en agua,
- 25 (G) 0,5 a 3 % en peso de un componente de alargamiento de cadena consistente en por lo menos una poliamina con dos o más grupos amino reactivos así como el resto de agua.
2. Dispersión de poliuretano según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente (A) posee un número de yodo en el rango de 100 a 150 g de $I_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$, un número hidroxilo de 120 a 150 mg de $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ así como un número ácido de 1 a 5 mg de $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$.
- 30 3. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada porque** el componente (A) exhibe una viscosidad de 2.500 a 25.000 mPa·s (20 °C).
4. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el componente (A) contiene un producto de reacción de ácidos grasos insaturados y resinas de epóxido alifáticas o aromáticas o bien poliepóxidos con dos o tres grupos epóxido reactivos frente a los ácidos grasos.
- 35 5. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el componente (A) contiene un producto de reacción de ácidos grasos con máximo tres insaturaciones con un número de yodo de 170 a 190 g de $I_2 \cdot (100 \text{ g})^{-1}$ así como resinas de epóxido alifáticas o aromáticas o bien poliepóxidos con un número epóxido > 0,5 eq·(100 g)⁻¹.
6. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el componente (B) (i) contiene por lo menos un poliol de bajo peso molecular con una masa molecular de 90 a 140 dalton.
- 40 7. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el componente (B) (ii) contiene un poliol polimérico elegido de entre el grupo de polialquilenglicoles, polioles de poliéster alifáticos o aromáticos, polioles de policaprolactona así como polioles de policarbonato y combinaciones de ellos.
8. Dispersión de poliuretano según la reivindicación 7, **caracterizada porque** el componente (B) (ii) contiene polipropilenglicoles lineales o bien difuncionales.

9. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** el componente (B) (ii) contiene por lo menos un poliol de alto peso molecular con una masa molecular de 1.000 a 2.000 dalton.
10. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** el componente (B) (iii) contiene por lo menos un ácido bishidroxialcanocarboxílico.
- 5 11. Dispersión de poliuretano según la reivindicación 10, **caracterizada porque** el ácido bishidroxialcanocarboxílico es ácido dimetilolpropiónico.
12. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada porque** el componente (B) (iii) contiene por lo menos un poliol modificado aniónicamente con una masa molecular de 100 a 200 dalton.
- 10 13. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** el componente de neutralización (E) contiene amoníaco y/o aminas terciarias.
14. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada porque** el componente de neutralización (E) contiene un hidróxido alcalino.
- 15 15. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizada porque** el componente de neutralización (E) está presente en una cantidad tal que el grado de neutralización, es decir los grupos carboxilo libres, están en 80 a 100 % de equivalentes, preferiblemente en 90 a 100 % de equivalentes.
16. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada porque** el componente secante (E) contiene jabones metálicos y/o sales metálicas.
- 20 17. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada porque** el componente de alargamiento de cadena (G) está presente en una cantidad tal que el grado de alargamiento de cadena es 50 a 100 % de equivalentes, preferiblemente 70 a 100 % de equivalentes, referido a los grupos isocianato libres del prepolímero.
- 25 18. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizada porque** contiene el componente (A) en una cantidad de >12 a 20 % en peso, el componente (B) (i) 0,4 a 1 % en peso, el componente (B) (ii) 1,6 a 5 % en peso, el componente (B) (iii) 1,6 a 3 % en peso, el componente (C) 12 a 20 % en peso, el componente (D) 7 a 9 % en peso, el componente (E) 1 a 2 % en peso, el componente (F) 0,1 a 0,5 % en peso, el componente (G) 1 a 2 % en peso así como el resto en agua.
19. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizada porque** la relación de equivalentes NCO/OH de los componentes (A), (B) y (C) está en el rango 1,2 a 2,0, preferiblemente en el rango de 1,4 a 1,8.
- 30 20. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizada porque** el contenido de materia seca es de 30 a 60 % en peso, preferiblemente 35 a 55 % en peso.
21. Dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizada porque** la resina de poliuretano exhibe una masa molecular de 50.000 a 100.000 dalton.
- 35 22. Método para la producción de la dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizado porque**
- a) los componentes (A) a (C) reaccionan dado el caso en el componente de solvente (D) y dado el caso en presencia de un catalizador hasta dar un prepolímero de poliuretano,
- b) a continuación el prepolímero de la etapa a) reacciona con el componente de neutralización (E) y dado el caso el componente secante (F) y finalmente
- 40 c) se dispersa en agua el prepolímero de la etapa b) y mediante reacción con el componente de alargamiento de la cadena (G) se construye la dispersión de poliuretano de alto peso molecular.
23. Método según la reivindicación 22, **caracterizado porque** la etapa de reacción a) es ejecutada de 60 °C a 120 °C, preferiblemente de 80 °C a 100 °C.

24. Método según una de las reivindicaciones 22 y 23, **caracterizado porque** se ejecuta la etapa de reacción a) en presencia de 0,01 a 1 % en peso, referido los componentes (A) a (D), de un catalizador común para las reacciones de poliadición en poliisocianatos.

5 25. Empleo de la dispersión de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 21 como agente ligante para lacas o revestimientos de un componente, para las superficies de materiales minerales para la construcción, como por ejemplo hormigón, madera y materiales de madera, papel, metales y plásticos así como para agentes de sellado y adhesivos de un componente en el sector de la construcción.