

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 011**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2010 E 10001192 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2013 EP 2218740**

54 Título: **Recubrimientos de poliuretano basados en agua limpiables**

30 Prioridad:

13.02.2009 US 152397 P

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

21.01.2014

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE LLC (100.0%)
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**ALLEN, KATHY J.;
EASTMAN, JEANETTE J. y
BEST, KURT E.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 439 011 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

Recubrimientos de poliuretano basados en agua limpiables

Antecedentes de la invención

5 La invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano que exhiben resistencia a manchas a pesar de tener una alta energía superficial.

Debido al alto grado de abrasión y resistencia química, unido a un excelente color/estabilidad de UV, las capas superiores de poliuretano se usan comúnmente en la industria de la construcción sobre recubrimientos de suelo funcionales o como sellantes para hormigón.

10 Las propiedades de alto rendimiento son el resultado de usar recubrimientos de poliuretano altamente reticulados que pueden prepararse a partir de resinas de poliéster o resinas de poliácido altamente funcionales y poliisocianatos alifáticos. Las aplicaciones típicas incluyen suelos de garaje o hangar en los cuales se necesitan resistencia a líquido de frenos, Skydrol y marcas de neumáticos. Estos atributos de rendimiento han hecho también a los recubrimientos de poliuretano altamente reticulados útiles como recubrimientos resistentes a pintadas, concretamente recubrimientos en que puede limpiarse la pintura de pintadas, o graffiti, con limpiadores agresivos
15 que no destruirán el recubrimiento original sobre el sustrato.

Hasta la fecha, estos recubrimientos de poliuretano altamente reticulados han estado disponibles solo en formulaciones basadas en disolvente. Unas cantidades significativas de disolventes clasificados como compuestos orgánicos volátiles (VOC) pueden contribuir a la contaminación del aire y/o a olores desagradables.

20 Por ejemplo, se han conseguido recubrimientos resistentes a pintadas mediante el uso de composiciones de recubrimiento de baja energía superficial. Las patentes de EE.UU. nº 5.541.281, 5.574.122, 5.546.411, 5.646.227, 5.691.439 y 5.747.629, por ejemplo, dan a conocer composiciones de baja energía superficial preparadas a partir de isocianatos y polioles, conteniendo cada una potencialmente grupos siloxano o flúor. Todas las composiciones descritas en las mismas son composiciones basadas en agua.

25 Los documentos US 2004/034162 A1 (ejemplo 1) y US 2007/104962 A1 (ejemplo 14) dan a conocer dispersiones de poliuretano basadas en agua preparadas a partir de un poliisocianato modificado con CAPS y una dispersión acrílica hidroxifuncional.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una dispersión de poliuretano basada en agua limpia que comprende el producto de reacción de:

- 30 A) al menos dos dispersiones acrílicas OH-funcionales y
B) uno o más poliisocianatos modificados con ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 representa una gráfica del brillo en función del coeficiente de mezcla de resinas hidroxifuncionales.

La Figura 2 representa la limpiabilidad de la formulación 2.

35 La Figura 3 representa la limpiabilidad de la formulación 5.

La Figura 4 representa un barrido de MFA de la formulación 1.

La Figura 5 representa un barrido de MFA de la formulación 3.

La Figura 6 representa un barrido de MFA de la formulación 2.

La Figura 7 representa un barrido de MFA de la formulación 4.

40 La Figura 8 representa un barrido de MFA de la formulación 5.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

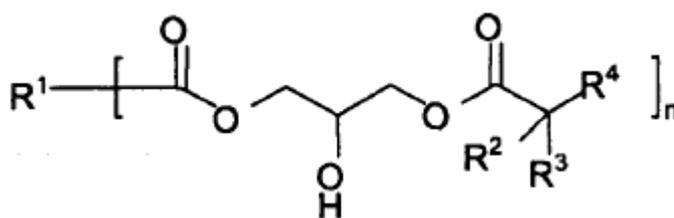
Como se usa en la presente memoria y en las siguientes reivindicaciones, a menos que se indique otra cosa, el término "peso molecular" se interpretará que significa el peso molecular medio numérico.

45 Como se usa en la presente memoria y en las siguientes reivindicaciones, el término "limpia" usado para describir una composición de recubrimiento significa que la composición pasa la prueba de limpiabilidad expuesta en la norma ASTM-D6578.

Como se usa en la presente memoria y en las siguientes reivindicaciones, "(met)acrilatos" significa los acrilatos y metacrilatos relevantes.

El componente A) comprende dispersiones de copolímero acrílico OH-funcional que se preparan sometiendo una o más mezclas de monómeros vinílicos que comprenden

- 5 a) ésteres (met)acrílicos y/o compuestos vinilaromáticos exentos de OH,
 b) monómeros vinílicos hidroxifuncionales o ésteres (met)acrílicos hidroxifuncionales,
 c) monómeros iónicos y/o potencialmente iónicos capaces de copolimerización por radical libre, y
 d) si se desea, monómeros adicionales distintos de los compuestos de los componentes a)-c), capaces de copolimerización por radical libre,
- 10 a) a polimerización por radical libre en presencia
- e) compuestos de fórmula (I)



fórmula (I)

en la que

- 15 R¹ es un radical alifático, aralifático o aromático que tiene de 1 a 18 átomos de carbono,
 R² es H o CH₃,
 R³ y R⁴ son radicales alifáticos idénticos o diferentes que tienen de 1 a 7 átomos de carbono y
 n es de 1 a 4,

20 y dispersando posteriormente el copolímero resultante, antes o después de la adición de un agente neutralizante, en agua.

Como monómeros del componente a), se hace uso de (met)acrilatos que tienen de 1 a 18 átomos de carbono en el resto alcohol del grupo éster. Este resto alcohol puede ser alifático lineal, alifático ramificado o cicloalifático.

25 Los ejemplos de monómeros adecuados del componente a) incluyen metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, isopropilo, isobutilo, *terc*-butilo, pentilo isomérico, hexilo, 2-etilhexilo, octilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo o ciclohexilo, trimetilciclohexilo y (met)acrilatos de isobornilo.

En a), es posible adicionalmente usar metacrilato de acetoacetoxietilo, acrilamida, acrilonitrilo, viniléteres, metacrilonitrilo, acetatos de vinilo, estirenos opcionalmente sustituidos, viniltoluenos y mezclas de los mismos.

30 En el componente b), es posible usar monómeros etilénicamente insaturados que contienen un grupo OH tal como ésteres hidroxialquílicos de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, preferiblemente (met)acrilatos de hidroxialquilo de 2 a 12, preferiblemente 2 a 6, átomos de carbono en el radical hidroxialquilo.

Son ejemplos de dichos compuestos (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo isoméricos, (met)acrilatos de 2-, 3- y 4-hidroxibutilo y (met)acrilatos de hidroxihexilo isoméricos.

35 Igualmente, en b) es posible usar monómeros hidroxifuncionales polimerizables de cadena extendida o modificados con óxidos de alquileo y que tienen un peso molecular medio numérico ≤ 3.000 g/mol, preferiblemente ≤ 500 g/mol. Los óxidos de alquileo empleados con este fin incluyen preferiblemente óxido de etileno, propileno o butileno, individualmente o en mezclas.

Como monómeros iónicos y/o potencialmente iónicos del componente c) capaces de copolimerización por radical libre, es posible usar monómeros olefínicamente insaturados que contienen grupos ácidos carboxílico o anhídrido carboxílico tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilato de β-carboxietilo, ácido crotónico, ácido fumárico,

anhídrido maleico, ácido itacónico o ésteres monoalquílicos de ácidos o anhídridos dibásicos tales como maleatos de monoalquilo, por ejemplo, dando preferencia de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

5 Son también adecuados como compuestos del componente c), adicionalmente, compuestos polimerizables por radical libre insaturados que contienen grupos fosfato o fosfonato o ácido sulfónico o sulfonato como se describen, por ejemplo, en el documento WO A00/39181 (pág., 8, línea 13 - pág. 9, línea 19), especialmente ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico.

10 Opcionalmente, también es posible usar monómeros adicionales capaces de copolimerización por radical libre como compuestos del componente d). Estos pueden ser, por ejemplo, monómeros de (met)acrilato y/o monómeros vinílicos con una funcionalidad de dos o más, tales como di(met)acrilato de hexanodiol o divinilbenceno, por ejemplo. Es una posibilidad adicional la adición de compuestos polimerizables que tienen un efecto hidrofílico no iónico, tales como acrilatos de poli(óxido de alquilen)éteres hidroxifuncionales.

15 Las proporciones de los componentes de síntesis a) a d) se eligen típicamente para dar un índice de OH de 12 a 200 mg de KOH/g, preferiblemente de 25 a 150 mg de KOH/g y más preferiblemente de 50 a 150 mg de KOH/g de sólido y un índice de acidez de 0 a 50 mg de KOH/g, preferiblemente de 5 a 30, más preferiblemente de 8 a 25 mg de KOH/g de sólido.

Preferiblemente, basándose en el copolímero, se eligen 50-85% en peso de componente a), 15-40% en peso de componente b), 0,5-5% en peso de componente c) y 0-34,5% en peso de componente d) para dar copolímeros que satisfagan las especificaciones anteriores en términos de índice de OH e índice de acidez.

Se da preferencia a usar en e) compuestos de fórmula (I) en la que

20 R^1 contiene de 2 a 6 átomos de carbono y
 R^3 y R^4 de 1 a 7 átomos de carbono,
 R^2 es H o CH_3 y
 n es de 1 to 4.

Se da particular preferencia a usar en e) compuestos de fórmula (I) en que

25 R^1 contiene de 2 a 4 átomos de carbono y
 R^3 y R^4 de 1 a 7 átomos de carbono,
 R^2 es CH_3 y
 n es 2.

30 Resultan adecuados como componente e), por ejemplo, los productos de reacción de ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos alifáticos (e1)) con ácidos carboxílicos alifáticos, aralifáticos o aromáticos (e2)).

Son compuestos preferidos del componente e1) para este caso los ésteres de glicidilo de ácido versático, que están disponibles, por ejemplo, como Cardura® E10P de Resolution BV., Holanda.

35 Son compuestos preferidos del componente e2) para este caso los ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido acético, propiónico, butírico, pentanoico, hexanoico, heptanoico, octanoico, 2-etilhexanoico, nonanoico, decanoico, láurico, mirístico, palmítico, margárico, esteárico, araquídico, behénico, lignocérico o ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido oleico, linoleico, linoléico, ricinoleico o ácidos monocarboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, glutámico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, nonanodicarboxílico, decanodicarboxílico, ácidos grasos diméricos que son obtenibles dimerizando ácidos monocarboxílicos insaturados; ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos aromáticos tales como ácido tereftálico, isoftálico, o-ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico o trimelítico, por ejemplo. Por supuesto, también es posible usar mezclas de los compuestos indicados en el componente e2).

45 Se da particular preferencia al uso de ésteres de glicidilo del ácido versático como e1) en combinación con ácidos monocarboxílicos alifáticos tales como ácido 2-etilhexanoico, decanoico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico y behénico y ácidos monocarboxílicos insaturados tales como ácido oleico, linoleico, ricinoleico y también ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico y ácido adípico o ácidos ftálicos isoméricos como e2). Se usa con particular preferencia ácido adípico en e2).

Los compuestos del componente e) pueden prepararse a partir de los componentes e1) y e2) antes de o simultáneamente a la polimerización por radical libre de los monómeros insaturados a) a d).

ES 2 439 011 T3

La temperatura es típicamente de 50 a 200°C, preferiblemente de 90 a 140°C. Preferiblemente, los compuestos del componente e) se preparan a partir de e1) y e2) antes de la polimerización por radical libre de los componentes insaturados a) a d).

5 La cantidad de componente e) en relación con la suma de cantidades de a) a e) es típicamente de 5 a 60% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en peso, y más preferiblemente de 15 a 30% en peso.

El componente B) incluye poliisocianatos modificados que son obtenibles mediante reacción de poliisocianatos con ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico. Estos son dispersables en agua después de la neutralización de al menos una proporción de los grupos ácido sulfónico.

En particular, son adecuados como componente B) poliisocianatos con

- 10 a) una funcionalidad isocianato media de al menos 1,8,
b) un contenido de grupos isocianato (calculado como NCO; peso molecular= 42) de 4,0 a 26,0% en peso,
c) un contenido de grupos sulfonato (calculado como SO₃⁻; peso molecular= 80) de 0,1 a 7,7% en peso y opcionalmente
15 d) un contenido de unidades de óxido de etileno unidas a cadenas de poliéter (calculado como C₂H₂O; peso molecular= 44) de 0 a 19,5% en peso, en los que las cadenas de poliéter contienen una media estadística de 5 a 55 unidades de óxido de etileno, que son obtenibles mediante reacción de poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos con ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico.

En particular, la reacción se lleva a cabo mediante un procedimiento en que se hacen reaccionar entre sí

- 20 1) un componente de poliisocianato con una funcionalidad media de 2,0 a 5,0 y un contenido de grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente (calculado como NCO; peso molecular= 42) de 8,0 a 27,0% en peso,
2) de 0,3 a 25,0% en peso, basado en el peso total de los componentes A) y B), de ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico, y opcionalmente
25 3) hasta 25% en peso, basado en el peso total de los componentes A), B) y C), de un poli(óxido de alquileo)polieteralcohol monohidroxílico que contiene una media estadística de 5 a 35 unidades de óxido de etileno, en presencia de
4) 0,2 a 2,0 equivalentes, basado en los grupos ácido sulfónico del componente B) de una amina terciaria,

30 observando una relación de equivalentes de grupos NCO a grupos que son reactivos frente a grupos NCO de 2:1 a 400:1. La naturaleza y relación de los compuestos de partida mencionados se eligen aquí por lo demás de tal forma que los productos de reacción resultantes cumplan las condiciones mencionadas anteriormente en a) a d).

El componente 1) tiene una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,3 a 4,5, un contenido de grupos isocianato de 8,0 a 27,0% en peso, preferiblemente de 14,0 a 24,0% en peso, y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0,5% en peso. Comprende al menos un poliisocianato orgánico con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente.

35 Los poliisocianatos del componente 1) son cualquier poliisocianato deseado que esté constituido por al menos dos diisocianatos y se prepare mediante la modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos sencillos y tenga una estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, Biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona, tal como se describen, a modo de ejemplo, por ejemplo en *J. Prakt. Chem.* 336 (1994) 185-200, en los documentos DE-A 1.670.666, DE-A 1.954.093, DE-A 2.414.413, DE-A 2.452.532, DE-A 2.641.380, DE-A 3.700.209, DE-A 3.900.053 y DE-A 3.928.503 o EP-A 0.336.205, EP-A 0.339.396 y EP-A 0.798.299.

45 Son diisocianatos adecuados para la preparación de dichos poliisocianatos cualquier diisocianato deseado que sea accesible por fosgenación o procesos exentos de fosgeno, por ejemplo, mediante escisión térmica de uretano. Son isocianatos preferidos aquellos en el intervalo de peso molecular de 140 a 400 con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianatometilciclohexano, bis-(isocianatometil)norborno, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianatoprop-2-il)benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o cualquier mezcla deseada de dichos diisocianatos.

Los componentes de partida 1) son preferiblemente poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente.

Son compuestos de partida 1) muy particularmente preferidos poliisocianatos con estructura isocianurato que están basados en HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

- 5 Además de estos poliisocianatos hidrófobos, sin embargo, son también adecuados como compuestos de partida 1) poliisocianatos que se modifican hidrófilamente con la ayuda de poliéteres de óxido de etileno y estos son obtenibles, por ejemplo, mediante los procesos descritos en el documento EP-A 0.959.087, página 2, líneas 25-46.

10 El componente 2) es ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico (CAPS). Este compuesto es conocido, está en forma cristalina como sustancia dipolar y tiene puntos de fusión superiores a 300°C. La preparación de CAPS se describe, por ejemplo, en Bull. Soc. Chim. France 1985, 463 y en Z. Chem. 7, 151 (1967).

Estos ácidos aminosulfónicos 2) se emplean en el proceso según la invención en cantidades de 0,3 a 25% en peso, preferiblemente de 0,5 a 25% en peso, basado en el peso total de los componentes 1) y 2).

15 Los componentes 3), que opcionalmente se usan conjuntamente son poli(óxido de alquilen)polieteralcoholes monohidroxílicos que contienen una media estadística de 5 a 35, preferiblemente de 7 a 30, unidades de óxido de etileno por molécula, tales como son accesibles de manera en sí conocida por alcoxilación de moléculas de partida adecuadas (véase, por ejemplo, "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", 4ª edición, volumen 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31-38).

20 Como moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de los polieteralcoholes 3) empleados en el proceso según la invención, pueden mencionarse aquí a modo de ejemplo: monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico; alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleílico, alcoholes aromáticos tales como fenol, cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinamílico; monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, bis-(2-etilhexil)amina, *N*-metil- y *N*-etilciclohexilamina o diciticlohexilamina, y aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1*H*-pirazol.

Las moléculas iniciadoras preferidas son monoalcoholes saturados que tienen hasta 4 átomos de carbono. El metanol se usa de forma particularmente preferida como molécula iniciadora.

- 30 Son óxidos de alquileno que son adecuados para la reacción de alcoxilación, en particular, óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden emplearse en la reacción de alcoxilación en cualquier secuencia deseada o también en forma de mezcla.

35 Los poli(óxido de alquileno)polieteralcoholes 3) son poli(óxido de etileno)poliéteres puros o poli(óxido de alquileno)poliéteres mixtos, comprendiendo las unidades de óxido de alquileno unidades de óxido de etileno en una medida de al menos un 30% en moles, preferiblemente en una medida de al menos un 40% en moles.

Son compuestos de partida 3) preferidos polietilenglicolmonometileteralcoholes puros que contienen una media estadística de 7 a 30, de forma muy particularmente preferible, de 7 a 25 unidades de óxido de etileno.

Los polieteralcoholes 3) pueden emplearse, si acaso, en cantidades de hasta 25% en peso, preferiblemente hasta 20% en peso, basadas en el peso total de los componentes 1), 2) y 3).

- 40 Las aminas terciarias 4) pueden emplearse para neutralización de los grupos ácido sulfónico de los componentes de partida 2). Estos son, por ejemplo, monoaminas terciarias tales como, por ejemplo, trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, dimetilciclohexilamina, *N*-metilmorfolina, *N*-etilmorfolina, *N*-metilpiperidina o *N*-etilpiperidina, o diaminas terciarias tales como, por ejemplo, 1,3-bis-(dimetilamino)propano, 1,4-bis-(dimetilamino)butano o *N,N*-dimetilpiperazina. Sin embargo, son también aminas de neutralización adecuadas aminas terciarias que portan grupos que son reactivos frente a isocianatos, pero menos preferidas, por ejemplo alcanolaminas tales como, por ejemplo, dimetiletanolamina, metildietanolamina o trietanolamina.

Estas aminas de neutralización 4) se emplean en el proceso según la invención en aquellas cantidades que corresponden a una relación de equivalentes de grupos amino terciario a grupos ácido sulfónico del componente 2) de 0,2 a 2,0, preferiblemente de 0,5 a 1,5.

- 50 Para preparar los poliisocianatos B), se hacen reaccionar entre sí los componentes de partida 1), 2) y opcionalmente 3) en presencia de una amina terciaria 4) a temperaturas de 40 a 150°C, preferiblemente de 50 a 130°C, observando una relación de equivalentes de grupos NCO a grupos que son reactivos frente a grupos NCO de 2:1 a 400:1, preferiblemente de 4:1 a 250:1, preferiblemente hasta alcanzar el contenido de NCO calculado teóricamente.

La presencia de la amina terciaria 4) cataliza la reacción de los componentes 1), 2) y opcionalmente 3) suficientemente, pero pueden emplearse catalizadores convencionales adicionales conocidos por la química del poliuretano para acelerar la reacción en el proceso según la invención, por ejemplo aminas terciarias adicionales tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, *N,N*-endoetilenpiperazina, *N*-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, *N,N*-dimetilaminociclohexano o *N,N*-dimetilpiperazina, o sales metálicas tales como cloruro de hierro (II), tri(etilacetoacetato) de aluminio, cloruro de cinc, n-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II), 2-etilcaproato de cinc (II), estearato de cinc (II), naftenato de cinc (II), acetilacetato de cinc (II), n-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), laurato de estaño (II), palmitato de estaño (II), óxido de dibutilestaño (IV), dicloruro de dibutilestaño (IV), diacetato de dibutilestaño (IV), dimaleato de dibutilestaño (IV), dilaurato de dibutilestaño (IV), diacetato de dioctilestaño (IV) o glicolato de molibdeno, o cualquier mezcla deseada de dichos catalizadores.

Estos catalizadores se emplean, si acaso, en una cantidad de 0,001 a 2% en peso, preferiblemente de 0,005 a 0,5% en peso, basada en el peso total de los participantes de la reacción.

La preparación del componente B) puede llevarse a cabo opcionalmente en un disolvente adecuado que es inerte frente a grupos isocianato. Son disolventes adecuados, por ejemplo, los disolventes de pintura convencionales que son en sí conocidos tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometil- o etiléter, acetato de 1-metoxiprop-2-ilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina blanca, compuestos aromáticos más altamente sustituidos tales como son comercialmente disponibles, por ejemplo, con los nombres Solvent Naphtha, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Colonia, Alemania) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschbom, Alemania), ésteres de ácido carbónico tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactonas tales como β -propiolactona, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona y ϵ -metilcaprolactona, y también disolventes tales como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletil- y butiléter, *N*-metilpirrolidona y *N*-metilcaprolactama, o cualquier mezcla deseada de dichos disolventes.

La naturaleza y relaciones cuantitativas de los compuestos de partida se eligen por lo demás, en el contexto de la afirmaciones realizadas, de tal forma que los poliisocianatos resultantes correspondan a las afirmaciones realizadas anteriormente en a) a d), en las que a) la funcionalidad de NCO media es preferiblemente de 2,0 a 4,8, de forma particularmente preferida de 2,4 a 3,8, b) el contenido de NCO es preferiblemente de 7,0 a 23,0% en peso, de forma particularmente preferible de 10,0 a 22,0% en peso, c) el contenido de grupos sulfonato (calculado como SO_3^- ; peso molecular= 80) es preferiblemente de 0,2 a 6,3% en peso, de forma particularmente preferible de 0,6 a 4,8% en peso, y d) el contenido de unidades de óxido de etileno unidas a cadenas de poliéter es preferiblemente de hasta 17% en peso, de forma particularmente preferible de hasta 15% en peso.

Las dispersiones de poliuretano según la invención pueden producirse preparando un primer componente que comprende la dispersión acuosa de acrilato OH-funcional mezclada con estabilizadores y aditivos opcionales que son conocidos en la materia para uso en dispersiones acuosas de poliuretano. Se mezcla entonces el primer componente con un segundo componente que comprende el poliisocianato modificado con ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico. Los componentes se mezclan en una relación de equivalentes de NCO:OH de 1:5 a 5:1, más preferiblemente de 1:3 a 3:1.

Se apreciará por los especialistas en la materia que pueden utilizarse mezclas de diferentes dispersiones acuosas de acrilato OH-funcional, así como mezclas de diferentes poliisocianatos modificados con ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico, para conseguir las propiedades deseadas.

Ejemplos

Productos usados en los ejemplos:

Desmophen® 65 1A 65: poliesteropolíol saturado; contenido de OH 5,2% en peso; peso equivalente 330.

Desmophen® R 221 75: resina de poliéster saturado; contenido de OH 3,3 % en peso; peso equivalente 522.

Bayhydrol® XP 2542: resina acrílica acuosa hidroxifuncional disponible en Bayer Material Science LLC, Pittsburgh, PA; peso equivalente 630.

Bayhydrol® XP 2546: dispersión poliacrílica aniónica hidroxifuncional disponible en Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA; peso equivalente 1000.

Bayhydrol® A XP 2695: dispersión poliacrílica acuosa hidroxifuncional; contenido de hidroxilo 5% en peso; índice de acidez 9,4 mg de KOH/g.

Biuret N: poliisocianato que contiene Biuret basado en HDI; contenido de NCO 16,5% en peso; peso equivalente 255.

Trímero 2 de HDI: poliisocianato que contiene un grupo Biuret e isocianurato modificado con CAPS basado en HDI; contenido de NCO 22,5% en peso; peso equivalente 82.

Trímero 3 de HDI: poliisocianato que contiene un grupo Biuret e isocianurato modificado con CAPS basado en HDI; contenido de NCO 20,6% en peso; peso equivalente 204.

5 **Ejemplos:**

Usando las formulaciones de la Tabla 1, se combinaron 100 g de componente 1 con 58 g de componente 2. Se mezclaron todas las formulaciones a una relación para producir una relación de NCO:OH de 3:1. Se combinaron los componentes con agitación usando un agitador mecánico y una pala impulsora durante aproximadamente 60 segundos. A continuación, se aplicó el material a 0,254 mm de grosor de película húmeda a paneles de aluminio de 10,2 x 15,2 cm usando una barra de aplicación. Se dejaron curar los paneles a una temperatura constante de 22,2°C y 50% de humedad relativa durante 14 días. Se ensayaron entonces en los paneles las propiedades antipintadas según la norma ASTM-D6578.

Se prepararon formulaciones con cuatro sistemas basados en agua y un sistema basado en disolvente estándar para explorar las diferencias en las propiedades de película. Se describen estos cinco sistemas en la Tabla 1. El brillo de estos recubrimientos puede controlarse variando la relación de las dos resinas hidroxifuncionales como se muestra en la Figura 1. Es un ejemplo de esto que la formulación 3 representa los puntos más a la izquierda en la gráfica, mientras que la formulación 2 está representada por el lado derecho, un brillo a 60° menor de 10.

Tabla 1. Formulaciones de recubrimientos resistentes a pintadas

	Poliol	Isocianato	VOC (g/l)	% de sólidos en volumen	Viscosidad (cP)
Formulación 1 (basada en agua) <u>no de la invención</u>	Desmophen® 65 1A 65 (90% en peso de polioli) Desmophen® R 22175 (10% en peso de polioli)	Biuret N	476	47,49	110
Formulación 2	Bayhydrol® XP 2542 (30% en peso de polioli) Bayhydrol® XP 2546 (70% en peso de polioli)	Trímero 2 de HDI	3,5	55,31	640
Formulación 3 (<u>no de la invención</u>)	Bayhydrol® XP 2542	Trímero 2 de HDI	8,3	61,55	1250
Formulación 4 (<u>no de la invención</u>)	Bayhydrol® A XP 2695	Trímero 2 de HDI	97	55,28	1280
Formulación 5 (<u>no de la invención</u>)	Bayhydrol® A XP 2695	Trímero 3 de HDI	91	57,95	3180

20 La formulación 1 y la formulación 3 forman películas brillantes y por consiguiente tienen buena resistencia a pintadas. La formulación 2 tiene un acabado mate, pero tiene una resistencia a pintadas sorprendentemente buena como se ve en la Figura 2. Se retiró la pintura epoxídica de pintada mediante un limpiador cítrico basado en agua, así que no fueron necesarios disolventes más fuertes. Las formulaciones 4 y 5 tienen un acabado mate pero mala resistencia a pintadas. Se muestra la limpiabilidad de la formulación 5 en la figura 3; la pintura epoxídica de pintada no pudo retirarse siquiera con MEK, que es el disolvente más fuerte usado para este ensayo.

25 Se ensayó en las tres películas no brillantes la energía de superficie. La Tabla 2 muestra que la energía de superficie de los tres sistemas es similar aunque la formulación 2 muestra una buena resistencia a pintadas y las otras dos formulaciones muestran una mala resistencia a pintadas. De hecho, la formulación 2 que muestra la mejor resistencia a pintadas tiene la mayor energía superficial. Este sorprendente resultado condujo a examinar la causa de la buena resistencia a pintadas de estas películas.

30

Tabla 2 Energía de superficie de poliuretanos de dos componentes

Muestra	Energías de superficie (dinas/cm)			Θ_{agua}	Θ_{MI}	Θ_{agua}
	γ_s^D	γ_s^d	γ_s^{total}	Sube	Sube	Baja
Formulación 2	11,0	20,1	31,1	77,0 (1,4)	67,0 (1,8)	42
Formulación 4 (no de la invención)	1,5	29,0	30,5	93,8 (1,3)	56,8 (0,6)	43
Formulación 5 (no de la invención)	2,0	21,8	23,8	97,3 (0,8)	69,1 (1,7)	47

Se examinaron estas cinco formulaciones por microscopia de fuerza atómica (MFA) para estudiar la morfología de superficie de cada material. Como puede verse por los barridos siguientes, la formulación 1 y la formulación 3 muestran las superficies suaves que se esperan en películas brillantes. La formulación 1 se suministra con disolvente que permite entremezclarse a los dos componentes antes de aplicarse a la superficie. Esto mejora la coalescencia y da como resultado una película brillante como se ve en la Figura 4.

La formulación 3 da una superficie brillante y fácilmente limpiable aunque se suministre con agua. Esto es debido a un uretano de dos componentes altamente reticulado. Puede experimentar coalescencia bien debido a que los componentes son de baja viscosidad y suficientemente lentos de reactividad para darles la movilidad que permita a los segmentos duros de polímeros alinearse sobre la superficie, proporcionando una superficie brillante y limpiable. Se ve esta superficie en la Figura 5.

La formulación 2 (de la tabla 1) da un acabado mate que se limpia fácilmente. El barrido de MFA muestra que la superficie es rugosa (Figura 6). Esto se espera de una película de acabado mate. La superficie rugosa difracta la luz en diferentes direcciones de modo que no parece brillante. Este barrido de MFA muestra que la rugosidad de superficie es peor que en las formulaciones 1 y 3.

Las formulaciones 4 y 5 (de la tabla 1) proporcionaron recubrimientos de acabado mate con la morfología de superficie mostrada en la Figura 7 (para la formulación 4) y la Figura 8 (para la formulación 5).

De las cinco muestras, la formulación 4 tiene la mayor rugosidad de superficie y la formulación 5 tiene la segunda mayor, además de tener las imperfecciones de superficie más obvias. Se conjeturó que esta rugosidad de superficie permite que las capas de pintura posteriores (pintadas) se adhieran bien a la superficie, lo que las hace más difícil de retirar limpiando. La formulación 2 tiene menor rugosidad de superficie y no contiene poros obvios que den puntos de anclaje a capas de pinturas adicionales. Esto puede hacer la formulación 2 más fácil de limpiar.

Un valor que puede sacarse del estudio de MFA es el valor de rugosidad, expresado como media cuadrática ("RMS"). La RMS es un parámetro estadístico determinado por el software de MFA y se usa como medida del grado de rugosidad superficial de las muestras. El parámetro RMS mide la desviación de las alturas de superficie de una altura de referencia, a saber, la altura media, en función de las coordenadas de superficie x e y . La Tabla 5 muestra el valor de RMS de cada formulación.

Tabla 5 Rugosidad medida por AFM

Formulación	Brillo	Resistencia a pintadas	RMS (nm)
1 (no de la invención)	Brillante	Buena	0,9
2	Mate	Buena	229,0
1 (no de la invención)	Brillante	Buena	5,0
4 (no de la invención)	Mate	Mala	414,0
5 (no de la invención)	Mate	Mala	333,7

Se cree que la diferencia en la rugosidad de superficie está causada por la capacidad de cada formulación de experimentar coalescencia en un periodo de tiempo apropiado. El material tiene que ir desde partículas discretas a una película continua a medida que se evapora el agua. En un sistema de dos componentes, algunas de las partículas iniciales contienen ambos componentes, algunas partículas son solamente OH y otras solamente poliisocianato. Esta variedad de partículas hace más complicada la coalescencia. El proceso de coalescencia compite con la reacción de poliisocianato con funcionalidad hidroxilo.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de poliuretano basada en agua limpiable que comprende el producto de reacción de:
 - A) al menos dos dispersiones acrílicas OH-funcionales y
 - B) uno o más poliisocianatos modificados con ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico.
- 5 2. La dispersión de la reivindicación 1, en la que el componente B) comprende al menos un poliisocianato modificado con ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico basado en un diisocianato alifático.
3. La dispersión de la reivindicación 2, en la que el diisocianato alifático es 1,6-diisocianatohexano.
4. Un procedimiento de producción de un recubrimiento limpiable sobre un sustrato que comprende aplicar la dispersión de la reivindicación 1 al sustrato y curar la composición de recubrimiento.
- 10 5. Un recubrimiento producido según el procedimiento de la reivindicación 4.
6. El recubrimiento de la reivindicación 5, en el que la energía de superficie del recubrimiento es mayor de 3,10 Pa.
7. El recubrimiento de la reivindicación 6, en el que la rugosidad de superficie del recubrimiento es mayor de 200 nm.
- 15 8. El recubrimiento de la reivindicación 7, en el que la rugosidad de superficie del recubrimiento está entre 200 y 300 nm.

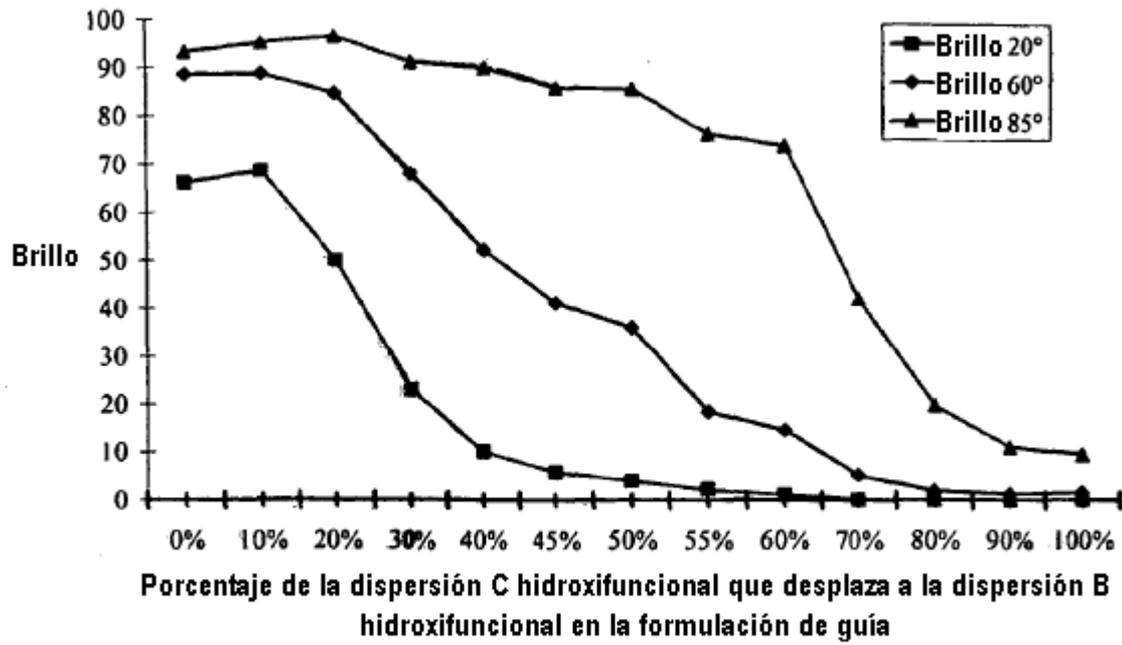


Figura 1- Brillo en función del coeficiente de mezcla de resinas hidroxifuncionales

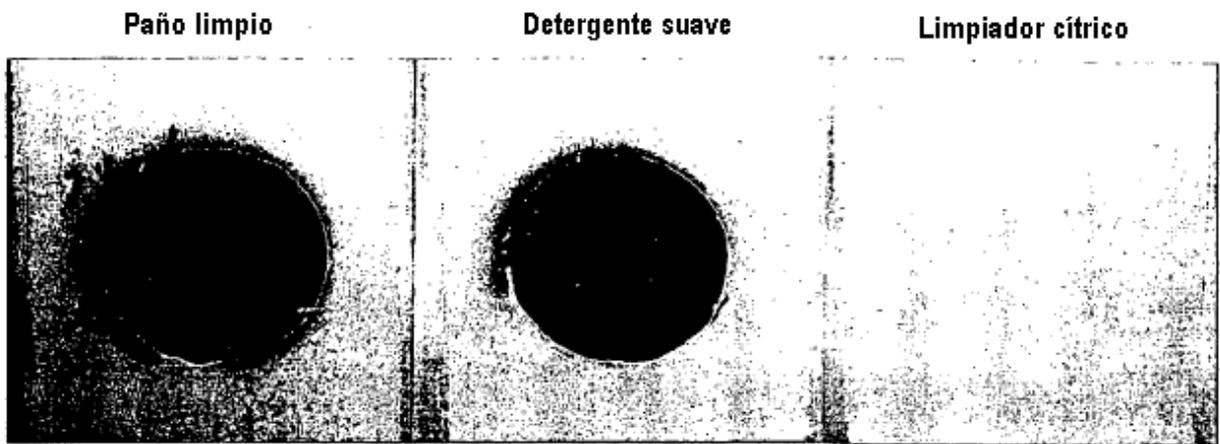


Figura 2- Limpiabilidad de la formulación 2



Figura 3- Limpiabilidad de la formulación 5 con MEK

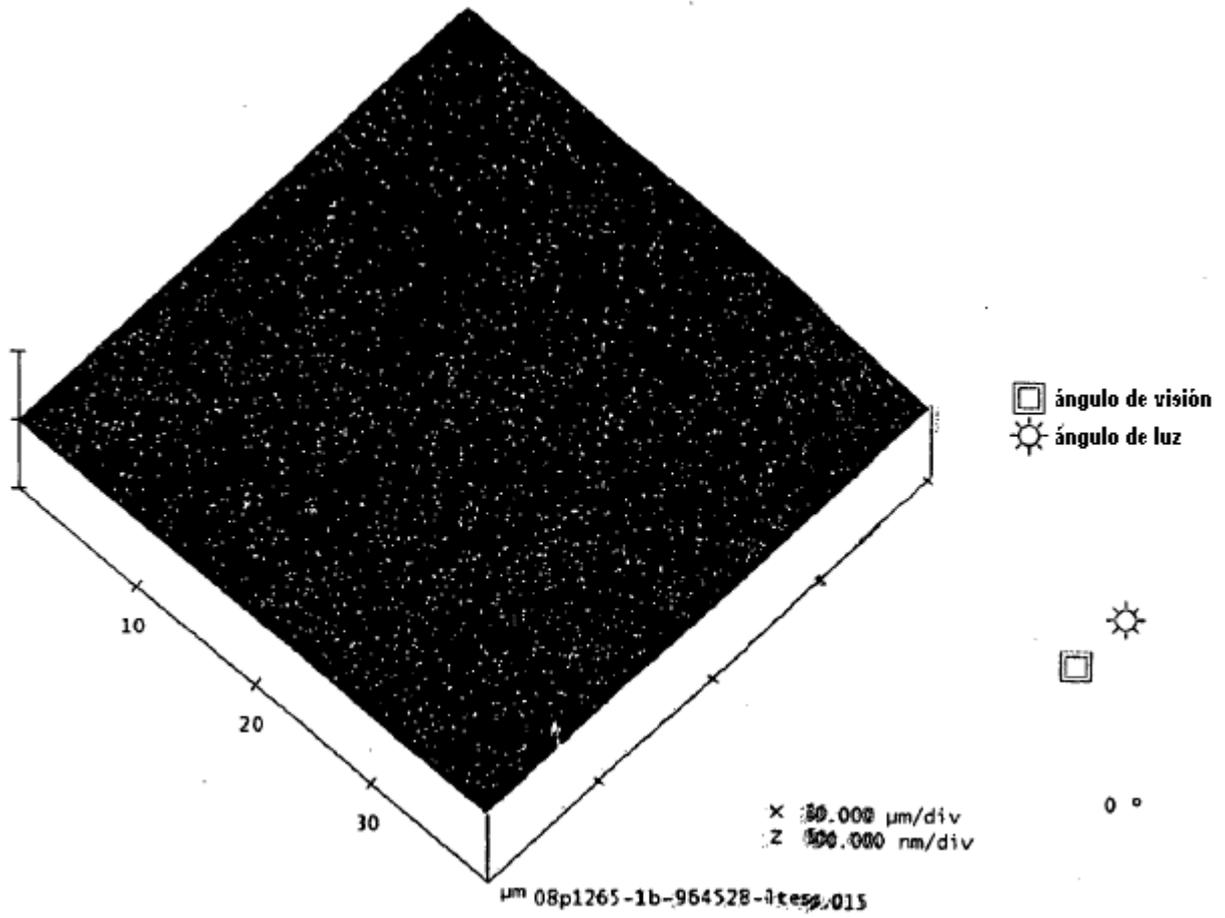


Figura 4- Barrido de MFA de la formulación 1

Valor de RMS de rugosidad 0,9 nm

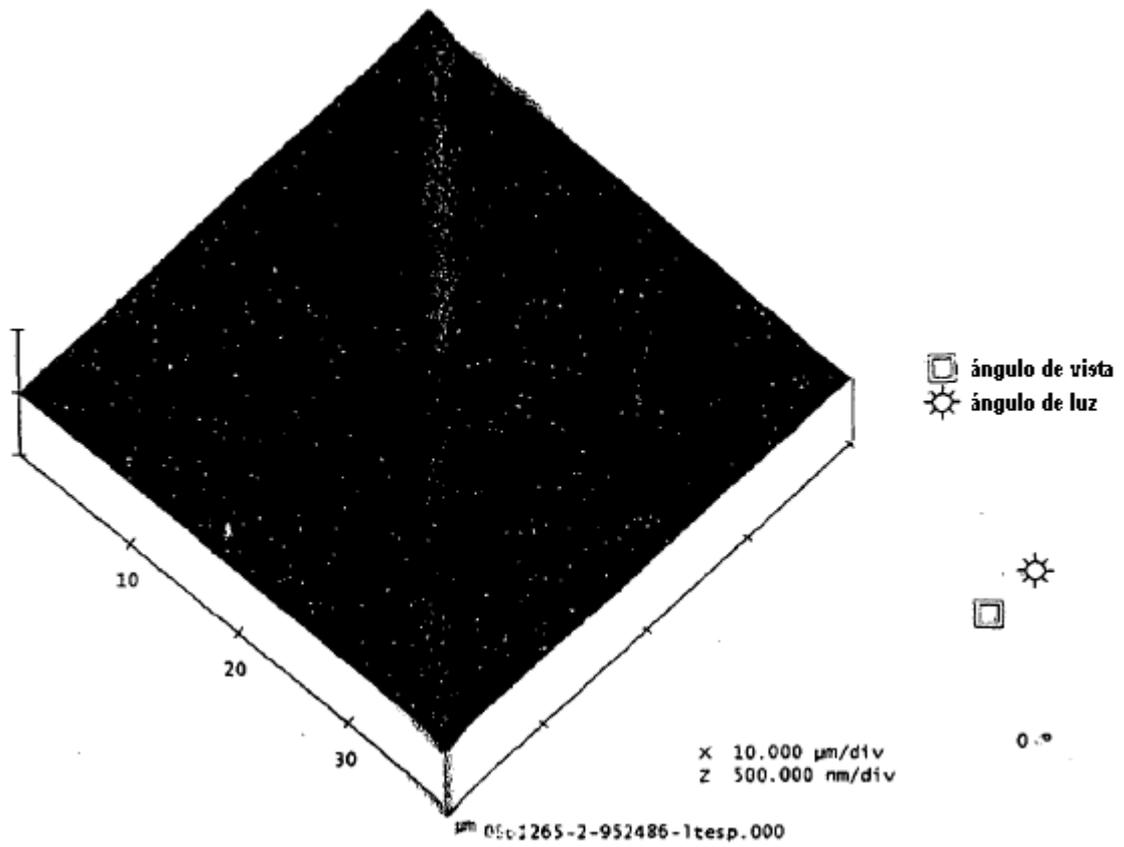


Figura 5- Barrido de MFA de la formulación 3

Valor de RMS de rugosidad 5,0 nm

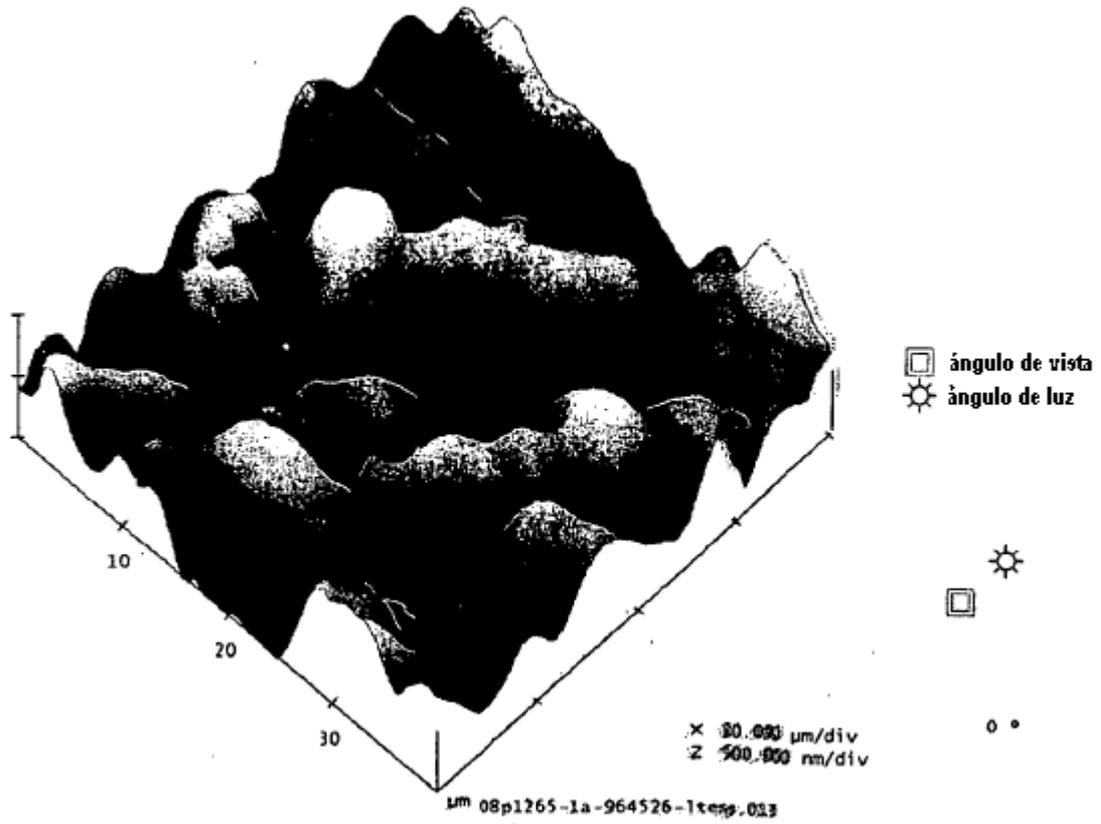


Figura 6- Barrido de MFA de la formulación 2

Valor de RMS de rugosidad 229 nm

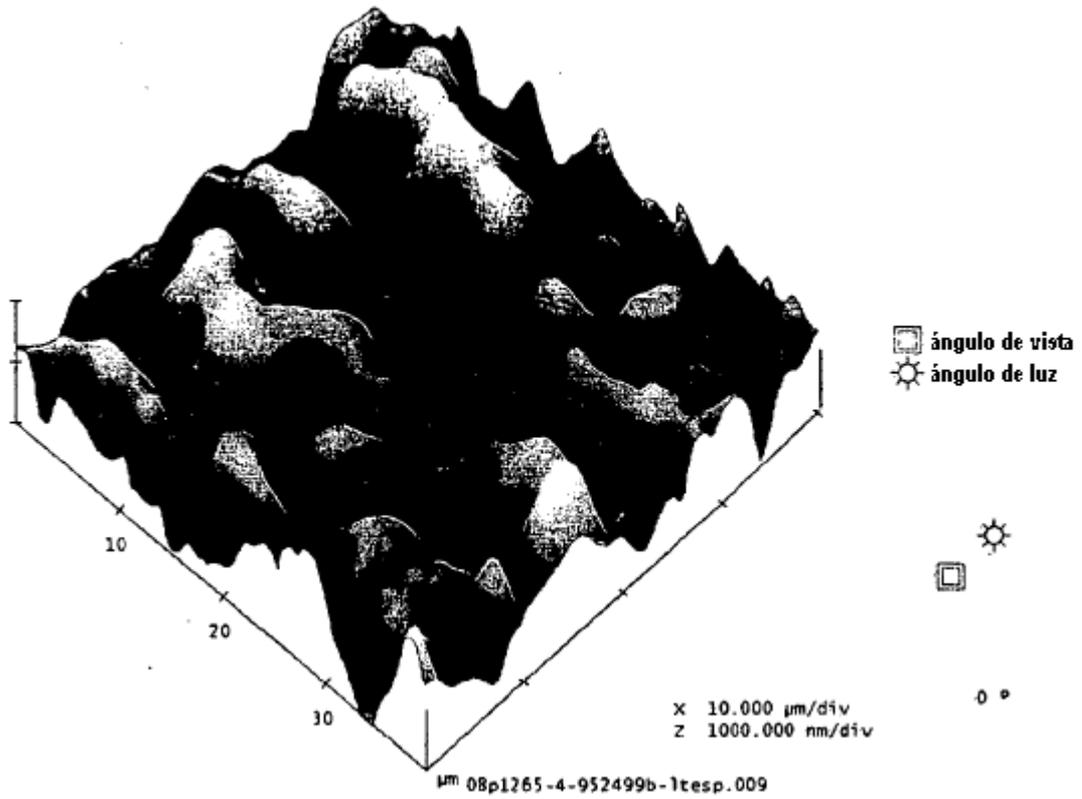


Figura 7- Barrido de MFA de la formulación 4

Valor de RMS de rugosidad 414 nm

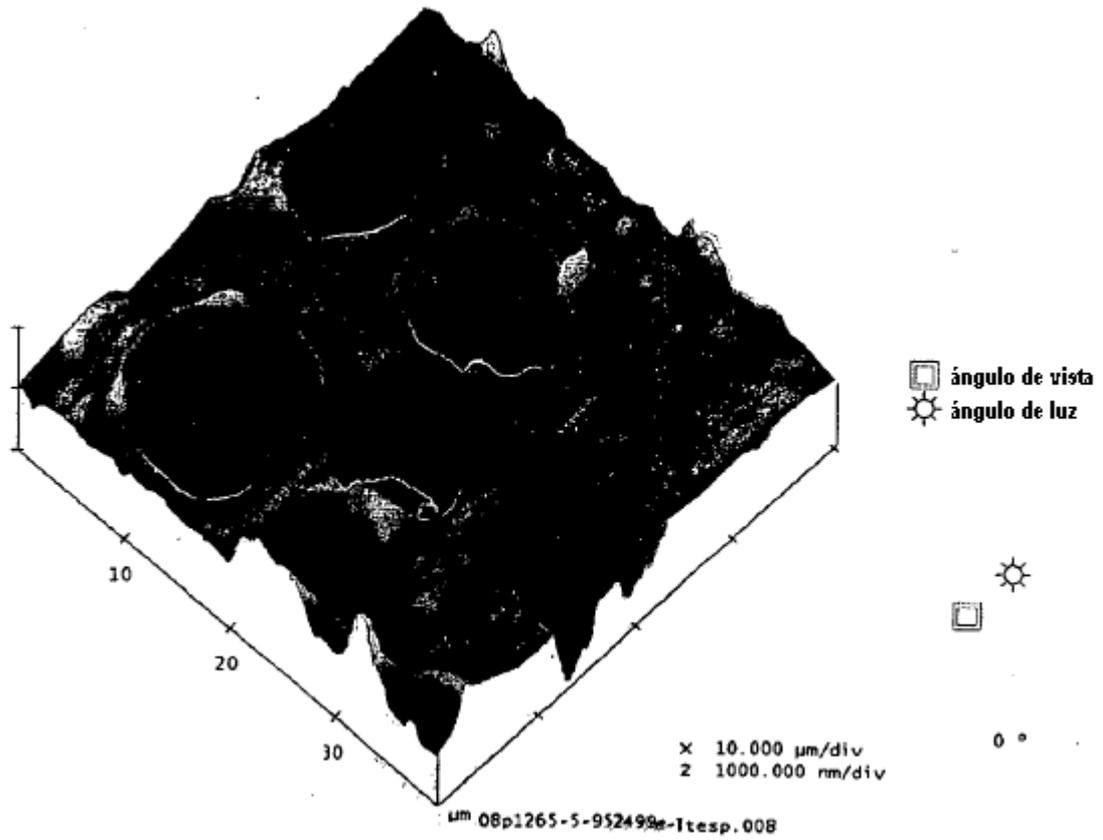


Figura 8- Barrido de MFA de la formulación 5

Valor de RMS de rugosidad 337 nm