

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 486 678**

51 Int. Cl.:

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C03C 17/32 (2006.01)

B65D 1/00 (2006.01)

A47G 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.08.2010** **E 10810277 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014** **EP 2467439**

54 Título: **Composiciones de revestimiento para sustratos de vidrio**

30 Prioridad:

18.08.2009 US 542843

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

19.08.2014

73 Titular/es:

BAYER MATERIALSCIENCE LLC (100.0%)
100 Bayer Road
Pittsburgh, PA 15205-9741, US

72 Inventor/es:

STEWART, RAYMOND;
GRACE, SCOTT A.;
POSTUPACK, DENNIS;
MATTOS, LOUIS;
SUBRAMANIAN, RAMESH;
EKIN, ABDULLAH;
STEWART, STERLING L.;
MUBARAK, CHRISTOPHER R. y
POHL, TORSTEN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 486 678 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

Composiciones de revestimiento para sustratos de vidrio

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere composiciones acuosas de revestimiento de poliuretano y, particularmente, a su uso para revestir sustratos de vidrio.

Se puede proporcionar un revestimiento a las superficies de vidrio por razones decorativas o de seguridad (antitresquebramiento). Sin embargo, además del efecto antitresquebramiento, pueden tener que cumplir otros requisitos exigentes, tales como resistencia a la abrasión, elasticidad, resistencia al agua y resistencia a los álcalis.

En el caso de botellas de vidrio, el revestimiento transparente no se debería volver turbido como resultado de las frecuentes operaciones de lavado requeridas por una botella de vidrio rellenable y sus propiedades mecánicas no se deberían degradar por un fluido de lavado alcalino, caliente. También es ventajoso si el revestimiento demuestra tenacidad para ayudar a minimizar el daño mecánico, tal como el rayado, en la botella durante las operaciones de llenado y transporte.

Los sistemas sin disolvente que se pueden aplicar como componente individual son ventajosos. Los documentos EP-A 25,992 y EP-A 25,994 describen composiciones de revestimiento que contienen prepolímeros de NCO basados en poliéster, que se reticulan con melamina pura sin disolventes. Sin embargo, presentan las desventajas de una temperatura de secado en horno superior a 180 °C y una resistencia a los detergentes de lavado alcalinos solamente moderada.

El documento EP-A 519,074 describe una composición acuosa de revestimiento de vidrio que se aplica en dos revestimientos, en la que el revestimiento superior contiene básicamente tres componentes principales: una composición de poliuretano, una resina epoxi acuosa y una resina melamina/formaldehído acuosa. La dispersión de poliuretano usada es un producto disponible en el mercado de composición no desvelada, que consigue las propiedades finales requeridas únicamente después la adición de cantidades considerables de las otras dos resinas. Por el contrario, las composiciones de revestimiento de vidrio de acuerdo con la invención únicamente requieren unidades estructurales de poliuretano y se puede aplicar como componente individual.

La Patente de Estados Unidos Nº 4.280.944 describe dispersiones acuosas de poliuretano basadas en poliéter que, en virtud de los grupos hidroxilo libres y los grupos isocianato bloqueados contenidos en las mismas, constituyen un sistema de componentes individual, que se puede curar térmicamente con posterioridad. Sin embargo, la buena adhesión al vidrio y el aumento de resistencia a los álcalis también exigen un aumento de la densidad de reticulación, lo que únicamente se puede conseguir con dificultad usando las composiciones que se describen en el mismo.

Se pueden conseguir densidades de reticulación relativamente altas si las dispersiones de poliuretano con OH funcional se combinan con agentes de reticulación con poliisocianato bloqueado, acuosos. Estos sistemas, que contienen dos componentes, se pueden aplicar como un componente individual y reticularse por acción del calor. Sin embargo, los ejemplos de los documentos EP-A 566,953 y EPA 576,952 describen únicamente composiciones basadas en poliéster que tienen resistencia moderada a los álcalis.

La Patente de Estados Unidos Nº 5.852.106 describe composiciones acuosas de revestimiento para botellas de vidrio. Aunque tales sistemas demuestran una buena resistencia a los álcalis, es habitual añadir melamina a tales composiciones para aumentar la tenacidad o la dureza para algunas aplicaciones. Sin embargo, el uso de melamina puede conducir a algunas características indeseables, tales como un aumento de bruma y amarilleado, disminución del tiempo de empleo útil y la estabilidad de almacenamiento y aumento del carácter quebradizo. Además, la melamina reacciona con el poliol en tal sistema, lo que significa que el formulador está limitado en términos de la proporción NCO:OH inicial (es decir, debe haber un exceso de grupos OH) si se usa melamina.

Un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones de revestimiento, que son adecuadas para superficies de vidrio y tienen, además de extraordinarias propiedades ópticas, buena adhesión, aumento de la resistencia a la abrasión, elasticidad, tenacidad, resistencia al agua y resistencia a los álcalis, en particular a los medios de lavado alcalinos, calientes.

Este objeto se puede obtener con las composiciones de revestimiento de acuerdo con la invención, que se describen a continuación con mayor detalle.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento de poliuretano acuosa que comprende:

1) de un 1 a un 99 % en peso en base al polímero sólido del producto de reacción de:

a) un componente de poliol, que es soluble o dispersable en agua y es el producto de reacción de un

componente de poliisocianato que contiene de un 50 a un 100 % en peso de un diisocianato alifático, un componente de polioliol que contiene uno o más poliéter polioles y que tiene un índice de OH de 25 a 350 mg de KOH/g de sólidos y un componente reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo capaz de formación de sal; y

b) un componente de poliisocianato, que es soluble o dispersable en agua, tiene grupos isocianato bloqueados y es el producto de reacción de uno o más poliisocianatos que tienen un contenido de grupos isocianurato de 0 a un 30 % en peso, un agente bloqueante monofuncional, reversible para grupos isocianato, un componente hidrófilo no iónico y un componente estabilizante que tiene de 1 a 2 grupos hidrazida y un peso molecular de 74 a 300; y

2) de un 1 a un 99 % en peso en base al polímero sólido de una dispersión de poliuretano acuosa preparada a partir de al menos un policarbonato polioliol,

en la que el % en peso total de los componentes 1) y 2) suma hasta un 100 %.

Descripción detallada de la invención

Más particularmente, la presente invención se refiere a composiciones de revestimiento de poliuretano acuosas que comprenden:

1) el producto de reacción de:

a) un componente de polioliol, que es soluble o dispersable en agua y es el producto de reacción de

A1) de un 20 a un 60 % en peso de un componente de poliisocianato que contiene hasta un 100 % en peso de un diisocianato alifático, preferentemente de un 50 a un 100 % de 4,4'-diisocianatodihexilmetano y de 0 a un 50 % en peso de otros poliisocianatos orgánicos que tienen un peso molecular de 140 a 1500 g/mol,

B1) de un 20 a un 60 % en peso de un componente de polioliol que contiene uno o más poliéter polioles y que tiene un índice de OH de 25 a 350 mg de KOH/g de sólidos,

C1) de un 2 a un 12 % en peso de un componente aniónico o aniónico potencial que contiene uno o más compuestos que tienen al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo capaz de formación de sal, que puede estar presente opcionalmente en una forma al menos parcialmente neutralizada,

D1) de 0 a un 12 % en peso de un componente hidrófilo no iónico que contiene uno o más compuestos que son mono o difuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato y tienen al menos una cadena de poliéter hidrófila lateral o terminal,

E1) de 0 a un 15 % en peso de uno o más alcoholes polihídricos que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo y un peso molecular de 62 a 250 g/mol,

F1) de 0 a un 15 % en peso de una o más poliaminas (ciclo)alifáticas que tienen de 2 a 4 grupos amino y un peso molecular de 60 a 300 g/mol,

G1) de 0 a un 30 % en peso de uno o más compuestos de poliamino/hidroxilo (ciclo)alifáticos que tienen un total de 2 a 4 grupos hidroxilo y amino y un peso molecular de 61 a 300 g/mol y

H1) de 0 a un 15 % en peso de uno o más componentes estabilizantes que son mono o difuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato y tienen de 1 a 2 grupos hidrazida y un peso molecular de 74 a 300 g/mol,

en el que los porcentajes de A1) a H1) suman hasta 100 y

b) un componente de poliisocianato, que es soluble o dispersable en agua, tiene grupos isocianato bloqueados y es el producto de reacción de

A2) de un 40 a un 80 % en peso de un poliisocianato que tiene un contenido de grupos isocianurato (calculado como $C_3N_3O_3$; peso molecular = 126) de 0 a un 30 % en peso y preparado a partir de uno o más diisocianatos que tienen un peso molecular de 140 a 350 g/mol con

B2) de un 5 a un 30 % en peso de uno o más agentes bloqueantes reversibles para grupos isocianato que son monofuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato,

C2) de 0 a un 15 % en peso de un componente aniónico o aniónico potencial que contiene uno o más compuestos que tienen al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo capaz de formación de sal, que puede estar presente opcionalmente en una forma al menos parcialmente

neutralizada,

D2) de un 5 a un 30 % en peso de un componente hidrófilo no iónico que contiene uno o más compuestos que son mono o difuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato y tienen al menos una cadena de poliéter hidrófila lateral o terminal,

5 E2) de 0 a un 15 % en peso de uno o más alcoholes polihídricos que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo y un peso molecular de 62 a 250 g/mol,

F2) de 0 a un 15 % en peso de una o más poliaminas (ciclo)alifáticas que tienen de 2 a 4 grupos amino y un peso molecular de 60 a 300 g/mol y

10 G2) de un 0,5 a un 15 % en peso de uno o más componentes estabilizantes que son mono o difuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato y tienen de 1 a 2 grupos hidrazida y un peso molecular de 74 a 300 g/mol,

en el que los porcentajes de A2) a G2) suman hasta 100, con la condición de que la proporción equivalente de grupos isocianato bloqueados del componente b) con respecto a los grupos hidroxilo del componente a) es al menos 0,05:1; y

15 2) una dispersión de poliuretano acuosa preparada a partir de al menos un policarbonato polioli.

Preferentemente, la composición de revestimiento acuosa comprende de un 5 a un 95 % en peso, preferentemente de un 10 a un 90 % en peso, más preferentemente de un 15 a un 85 % en peso del componente a), de un 5 a un 95 % en peso, preferentemente de un 10 a un 90 % en peso, más preferentemente de un 15 a un 85 % en peso del componente b), en base al peso total de los componentes a) y b), siendo el total de los componentes a) y b) un 100 % en peso.

Preferentemente, la composición de revestimiento acuosa comprende de un 1 a un 99 % en peso, preferentemente de un 10 a un 90 % en peso, más preferentemente de un 15 a un 85 % en peso, más preferentemente de un 50 a un 80 % en peso del componente 1) y de un 1 a un 99 % en peso, preferentemente de un 10 a un 90 % en peso, más preferentemente de un 15 a un 85 % en peso, más preferentemente de un 20 a un 50 % en peso del componente 2), siendo los totales de 1) y 2) un 100 % en peso (en base al polímero sólido de los componentes 1 y 2).

En una realización preferente, la composición de revestimiento acuosa comprende de un 10 a un 90 % en peso del componente 1) componente a) y de un 10 a un 90 % en peso del componente b), en base al peso total de los componentes a) y b), siendo el total de los componentes a) y b) un 100 % en peso; y comprende de un 15 a un 85 % en peso del componente 1) y de un 15 a un 85 % en peso del componente 2) en base al polímero sólido de los componentes 1 y 2), siendo los totales de 1) y 2) un 100 % en peso.

En una realización preferente, la composición de revestimiento acuosa comprende de un 15 a un 85 % en peso del componente 1) componente a) y de un 15 a un 85 % en peso del componente b), en base al peso total de los componentes a) y b), siendo el total de los componentes a) y b) un 100 % en peso; y comprende de un 50 a un 80 % en peso del componente 1) y de un 20 a un 50 % en peso del componente 2) en base al polímero sólido de los componentes 1 y 2), siendo los totales de 1) y 2) un 100 % en peso.

El componente aglutinante a) comprende compuestos polihidroxiolados que son el producto de reacción de los componentes A1) - H1). Tales componentes polihidroxiolados contienen grupos uretano y éter, son solubles o dispersables en agua y tienen un peso molecular promedio en número (que se puede calcular a partir del contenido de grupos hidroxilo y la funcionalidad de hidroxilo) de 500 a 100.000, preferentemente de 1000 a 10.000 g/mol. Compuestos polihidroxiolados adecuados incluyen los que se conocen en la química de revestimiento de poliuretano, con la condición de que los compuestos polihidroxiolados contengan suficientes grupos hidrófilos, en particular cadenas de poliéter que contienen unidades de óxido de etileno y/o grupos carboxilato, para asegurar su solubilidad o dispersabilidad en agua. También es posible usar mezclas de compuestos polihidroxiolados que no son suficientemente hidrófilos para este fin en una mezcla con emulgentes externos.

45 Se pueden usar otras dispersiones acuosas polihidroxioladas conocidas por los expertos en la materia en una mezcla con las dispersiones que son los productos de reacción de los componentes A1) - H1).

El componente de partida A1) se selecciona entre poliisocianatos orgánicos que tienen un peso molecular de 140 a 1500 g/mol, preferentemente de 168 a 318 g/mol, con la condición de que de un 50 a un 100, preferentemente de un 75 a un 100 y más preferentemente un 100 % en peso (en base al componente A1)) del componente A1) es un diisocianato alifático o cicloalifático tal como 4,4'-diisocianato-ciclohexilmetano (HMDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 1-metil-2,4(2,6)-diisocianatociclohexano o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (IPDI) y las mezclas de los mismos, preferentemente 4,4'-diisocianatociclohexilmetano (HMDI). Además del diisocianato alifático o cicloalifático, el componente A1) también puede contener otros poliisocianatos tales como 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 1-metil-2,4- y/o -2,6-diisocianatociclohexano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano,

diisocianato de 2,3,3-trimetilhexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetano, diisocianato de 4,4'-díciclohexilo, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o p-xilileno, y 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano así como las mezclas de los mismos. También son adecuados trisisocianatos monoméricos tales como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno. El componente de poliisocianato A1) también puede contener poliisocianatos de laca conocidos basados en HDI, IPDI y/o HMDI, aunque esto es menos preferente.

De acuerdo con la presente invención, el componente de poliisocianato puede estar en forma de un aducto de poliisocianato. Aductos de poliisocianato adecuados son los que contienen grupos isocianurato, uretdiona, biuret, iminooxadiazina diona, carbodiimida y/o oxadiazinatriona. Los aductos de poliisocianato tiene una funcionalidad promedio de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4, y un contenido de NCO de un 5 a un 30 % en peso, preferentemente de un 10 a un 25 % en peso y más preferentemente de un 15 a un 25 % en peso, e incluyen:

1) Poliisocianatos que contienen grupos isocianurato que se pueden preparar como se expone en los documentos DE-PS 2.616.416, EP-OS 3,765, EP-OS 10,589, EP-OS 47,452, US-PS 4.288.586 y US-PS 4.324.879.

2) Diisocianatos de uretdiona que se pueden preparar por oligomerización de una parte de los grupos isocianato de un diisocianato en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, un catalizador de trialkilfosfina, y que se pueden usar en una mezcla con otros poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, particularmente los poliisocianatos que contienen grupos isocianurato que se han expuesto en el apartado (1) anterior.

3) Poliisocianatos que contienen grupos biuret que se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos que se desvelan en las Patente de Estados Unidos números 3.124.605; 3.358.010; 3.644.490; 3.862.973; 3.906.126; 3.903.127; 4.051.165; 4.147.714; o 4.220.749 usando co-reactivos tales como agua, alcoholes terciarios, monoaminas primarias y secundarias, y diaminas primarias y/o secundarias.

4) Poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazina diona y opcionalmente isocianurato que se pueden preparar en presencia de catalizadores especiales que contienen flúor como se describe en el documento DE-A 19611849.

5) Poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida que se pueden preparar por oligomerización de di o poliisocianatos en presencia de catalizadores de carbodiimidización conocidos como se describe en los documentos DE-PS 1.092.007, US-PS 3.152.162 y DE-OS 2.504.400, 2.537.685 y 2.552.350.

6) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazinatriona, por ejemplo, el producto de reacción de dos moles de un diisocianato y un mol de dióxido de carbono.

Aductos de poliisocianato preferentes son los que contienen grupos isocianurato, uretdiona, biuret, y/o iminooxadiazina diona, especialmente poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y opcionalmente grupos uretdiona o iminooxadiazina diona.

El componente B1) se selecciona entre polihidroxi poliéteres de peso molecular relativamente alto que tienen un peso molecular promedio en número (que se puede calcular a partir del contenido de grupos hidroxilo y la funcionalidad de hidroxilo) de 300 a 5000 g/mol, preferentemente de 500 a 3000 g/mol, que se conocen en la química del poliuretano. Los ejemplos incluyen polímeros o copolímeros de tetrahidrofurano, óxido de estireno, óxido de propileno, óxido de etileno, óxidos de butileno o epíclorohidrina, en particular de óxido de propileno y opcionalmente óxido de etileno, que se producen a partir de moléculas de partida difuncionales, tales como agua, etilenglicol, 1,2 propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, los isómeros de bis-hidroximetilciclohexano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano y aminas que contienen dos enlaces NH. Se puede usar opcionalmente óxido de etileno, con la condición de que el poliéter diol resultante contenga como máximo un 10 % en peso de unidades de óxido de etileno. Los poliéter dioles que se usan son preferentemente los que se obtienen sin usar óxido de etileno, más preferentemente los que se obtienen a partir de óxido de propileno y/o tetrahidrofurano.

Además de estos compuestos difuncionales de peso molecular relativamente alto, el componente B1) también puede contener compuestos polihidroxilados trifuncionales o de funcionalidad superior, preferentemente poliéter polioles, que se obtienen a partir de materiales de partida de funcionalidad superior tales como trimetilolpropano, glicerol o etilendiamina.

También es posible, aunque menos preferente, usar poliéter poliamidas obtenidas por conversión de los grupos hidroxilo de los poliéter polioles descritos anteriormente en grupos amino primario.

El componente C1) se selecciona entre compuestos que contienen grupos aniónicos o aniónicos potenciales y que tienen al menos un grupo reactivo con isocianato. Estos compuestos son preferentemente ácidos carboxílicos que contienen al menos uno, preferentemente uno o dos grupos hidroxilo o amino, lo más preferentemente dos grupos hidroxilo, o sales de estos ácidos amino o hidroxicarboxílicos. Ácidos adecuados incluyen ácidos 2,2-bis(hidroximetil)alcano-carboxílico (tal como ácido dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico o ácido 2,2-dimetilol-pentanoico), ácido dihidroxisuccínico, ácido hidroxipivalico y las mezclas de estos ácidos. Se usan preferentemente ácido dimetilolpropiónico y/o ácido hidroxipivalico como componente C1). También es posible, aunque menos preferente, usar sulfonato dioles que pueden contener opcionalmente grupos éter como se describe en el documento US-P 4.108.814 (incorporado en el presente documento por referencia) como componente estructural aniónico C1).

Los grupos ácido libres, en particular grupos carboxilo, se considera que son grupos aniónicos potenciales, mientras que los grupos sal, en particular grupos carboxilato, obtenidos por neutralización de los ácidos con bases, se considera que son grupos aniónicos.

Compuestos D1) opcionales se seleccionan entre compuestos hidrófilos no iónicos que contienen uno o dos grupos reactivos con isocianato, en particular grupos hidroxilo o amino. Al menos un 80 % en peso de las cadenas de poliéter presentes en estos compuestos son unidades de óxido de etileno. También pueden estar presentes unidades de óxido de propileno. Compuestos hidrófilos no iónicos adecuados incluyen polietilenglicol monoalquil éteres monofuncionales que tienen pesos moleculares promedio en número (que se pueden calcular a partir del contenido de grupos hidroxilo y la funcionalidad de hidroxilo) de 350 a 5000 g/mol tal como Breox 350, 550 y 750 de BP Chemicals. También son adecuados los compuestos monofuncionales que tienen un grupo reactivo con isocianato y cadenas hidrófilas que contienen unidades de óxido de etileno como se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 2.651.506.

También son adecuados para su uso como componente D1) diisocianatos y/o compuestos que contienen dos grupos reactivos con isocianato, que también contienen cadenas hidrófilas que contienen unidades de óxido de etileno laterales, tales como los que se describen en el documento DE-A 2.551.094.

Compuestos E1) opcionales se seleccionan entre compuestos que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo y un peso molecular de 62 a 250 g/mol. Los ejemplos incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, isómeros de hexanotriol y pentaeritritol.

Compuestos F1) opcionales se seleccionan entre compuestos que tienen de 2 a 4 grupos amino y un peso molecular de 60 a 300 g/mol. Los ejemplos incluyen etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,6-diaminohexano, 1,3-diamino-2,2-dimetil-propano, isofoconadiamina, 1,3- y 1,4-diamino-hexano, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 2,4- y/o 2,6-diamino-1-metilciclohexano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiclohexil-metano, 1,4-bis-(2-aminoprop-2-il)ciclohexano, hidrazina, hidrazidas y mezclas de diaminas y/o hidrazinas; poliaminas de funcionalidad superior tales como dietilentriamina, trietilentetramina, dipropilenti-aminas, tripropilenti-aminas y productos de adición hidrogenados de acrilonitrilo a diaminas alifáticas o cicloalifáticas, preferentemente que corresponden a compuestos de adición de un grupo acrilonitrilo a una diamina, tal como hexametilenpropilenti-aminas, tetrametilenpropilenti-aminas, isofocon-propilenti-aminas, 1,4- o 1,3-ciclohexanopropilenti-aminas y las mezclas de estas poliaminas.

Compuestos G1) opcionales se seleccionan entre compuestos que tienen un peso molecular de 61 a 300 g/mol y que contienen de 2 a 4 grupos amino y grupos hidroxilo, tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y hidroxietil-etilendiamina.

Compuestos H1) opcionales se seleccionan entre hidrazidas de ácidos carboxílicos mono y/o difuncionales que tienen un peso molecular de 74 a 300, tales como dihidrazida de ácido adípico, hidrazida de ácido benzoico, hidrazida de ácido p-hidroxibenzoico, hidrazidas de ácido tereftálico isoméricas, N-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-N-aminooxamida (Luchem HA-R 100, Elf Atochem), hidrazida de ácido 3-(4-hidroxi-3,5-di-t.-butilfenil)propiónico, hidrazida de ácido 2-hidroxi-3-t.-butil-5-metilfenilacético o las mezclas de estos compuestos. Otras hidrazidas eficaces son los productos de adición preparados a partir de carbonatos cíclicos e hidrazina que se describen en los documentos EP-A 654,490 y EP-A 682,051. Los ejemplos incluyen los productos de adición de 1 mol de hidrazina y 1 mol de carbonato de propileno y 1 mol de hidrazina y 2 moles de carbonato de propileno. Son estabilizantes preferentes dihidrazida de ácido adípico y N-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-N-aminooxamida.

Los poliéter poliuretanos con OH funcional a) se producen de forma conocida a partir de los componentes de partida A1) a H1) en una o más etapas. Las cantidades de los reactantes se seleccionan de modo que la proporción equivalente de los grupos reactivos con isocianato de los componentes B1), C1), D1), E1), F1), G1) y H1) con respecto a los grupos isocianato del componente A1) sea de 0,8:1 a 2:1, preferentemente de 0,95:1 a 1,5:1 y más preferentemente de 0,95:1 a 1,2:1.

En el cálculo de la proporción equivalente, no se incluyen ni los grupos carboxilo del componente C1), ni el agua usada para preparar las soluciones o dispersiones de los poliuretanos ni el agente de neutralización usado para neutralizar los grupos carboxilo.

El componente E1) se usa preferentemente en una cantidad de 0 a un 75 % en peso, más preferentemente de 0 a un 70 % en peso, en base al peso de componente B1).

El componente D1) se usa preferentemente en una cantidad de modo que se incorporan de 0 a un 30, preferentemente de 0 a un 20 % en peso de unidades de óxido de etileno en las cadenas de poliéter dispuestas terminal y/o lateralmente presentes en los poliuretanos obtenidos finalmente de acuerdo con la invención.

La cantidad de componente C1) y el grado de neutralización de los grupos carboxilo incorporados en el componente C1) se calculan de modo que están presentes de 0,1 a 120, preferentemente de 1 a 80 miliequivalentes de grupos carboxilo por 100 g de sólidos en el poliuretano obtenido finalmente, con la condición de que la cantidad total de unidades de óxido de etileno y grupos carboxilato es suficiente para asegurar la solubilidad o dispersabilidad de los poliuretanos en agua.

La naturaleza y proporciones de cantidad de los componentes de partida A1) a H1) también se calculan de modo que los poliuretanos resultantes contengan un máximo de un 15, preferentemente un máximo de un 10 % en peso de grupos hidroxilo sin reaccionar, en base a los sólidos de resina.

Los componentes de partida A1) a H1) se pueden hacer reaccionar en una o más etapas. También se puede usar un disolvente, que sea inerte frente a los grupos isocianato, de modo que los productos de reacción se obtengan en forma de una solución en tal disolvente. En este contexto, "solución" significa tanto una verdadera solución como una emulsión de agua en aceite, que se puede producir, por ejemplo, si algunos componentes estructurales se usan en forma de soluciones acuosas. Disolventes adecuados incluyen acetona, metil etil cetona, N-metilpirrolidona y mezclas de estos y/o otros disolventes. Estos disolventes están presentes preferentemente en una cantidad suficiente para proporcionar soluciones de al menos un 10 % en peso de los productos de reacción preparados a partir de los componentes de partida A1) a H1). Estos disolventes se pueden retirar por destilación para formar dispersiones sin disolvente.

Los poliéter poliuretanos con OH funcional a) se pueden producir en ausencia o presencia de catalizadores. Se conocen catalizadores adecuados e incluyen los que se usan convencionalmente en la química del poliuretano. Los ejemplos incluyen aminas terciarias tales como trietilamina; y compuestos de estaño tales como octoato de estaño(II), óxido de dibutilestaño y dilaurato de dibutilestaño.

Se conocen procedimientos adecuados para la producción de las dispersiones o soluciones de poliuretano poliurea de acuerdo con la invención e incluyen las que se describen por D. Dieterich en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, volumen E 20, página 1659 (1987), por ejemplo, el procedimiento de prepolímero o el procedimiento de acetona.

Los grupos hidroxilo se pueden introducir por reacción con un prepolímero de NCO con exceso de E1) o G1). Si el procedimiento se realiza en un disolvente, estos componentes se pueden añadir al prepolímero. En un procedimiento por fusión sin disolvente, en el que como máximo se usan pequeñas cantidades de cosolventes, los componentes se pueden añadir al prepolímero únicamente si se usan unidades estructurales con OH funcional. Cuando se usan componentes que contienen grupos amino, se deberían añadir lentamente en el agua de dispersión o en una parte del agua de dispersión, opcionalmente en presencia de un cosolvente, con el fin de mantener la reacción exotérmica bajo control.

La base necesaria para neutralizar al menos parcialmente los grupos carboxilo se puede añadir antes, durante o después de la adición de agua.

Bases adecuadas incluyen amoniaco, N-metilmorfolina, dimetilisopropanolamina, trietilamina, dimetiletanolamina, metildietanol-amina, trietanolamina, morfolina, tripropilamina, etanolamina, triisopropanolamina, 2-dietilamino-2-metil-1-propanol y las mezclas de estos y/o otros agentes de neutralización. También son adecuados hidróxido sódico, hidróxido de litio e hidróxido potásico, aunque menos preferentes, como agentes de neutralización. Son agentes de neutralización preferentes amoniaco y dimetiletanolamina.

La cantidad de agua que se usa se selecciona de modo que las soluciones o dispersiones resultantes tengan un contenido de sólidos de un 5 a un 90 % en peso, preferentemente de un 10 a un 60 % en peso, preferentemente de un 20 a un 45 % en peso. Una vez se ha añadido el agua, se puede retirar por destilación opcionalmente cualquier cosolvente. Los poliuretanos de acuerdo con la invención se obtienen finalmente en forma de soluciones acuosas o dispersiones acuosas. El que se obtengan soluciones o dispersiones acuosas se determina principalmente por la concentración de los segmentos hidrófilos.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, es posible usar mayores cantidades de componentes estructurales tri y polifuncionales, en particular componentes de reticulación E1), F1) y/o G1), de modo que los poliuretanos obtenidos se encuentren altamente ramificados en lugar de tener una estructura básicamente lineal. Las soluciones y dispersiones acuosas a) son resistentes a la congelación, de almacenamiento estable y se pueden diluir enormemente en agua.

El componente de reticulación b) se selecciona entre poliisocianatos bloqueados que son solubles o dispersables en agua y tienen un contenido de grupos isocianato bloqueados (calculado como NCO, peso molecular = 42) de un 5 a un 11 % en peso. El componente b) puede comprender un poliisocianato bloqueado preparado a partir de un poliisocianato de partida A2). Alternativamente, el componente b) puede comprender una mezcla de poliisocianatos preparados a partir de los poliisocianatos enumerados como componentes A2) adecuados.

El componente de partida A2) se selecciona entre poliisocianatos orgánicos que tienen un contenido de grupos isocianurato (calculado como $C_3N_3O_3$, peso molecular = 126) de 0 a un 30 % en peso, preferentemente de un 2 a un 30 % en peso, preferentemente al menos un 5 % en peso, y preparados a partir de diisocianatos que tienen un peso molecular de 140 a 350. Diisocianatos que se pueden usar incluyen 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano (Desmodur W, Bayer AG), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 1,6-diisocianatoheptano (HDI) y las mezclas de estos poliisocianatos. El componente de poliisocianato A2) se prepara a partir de los diisocianatos usando procedimientos conocidos, por ejemplo, los que se describen por Laas, H. J. y col. en J. prakt. Chem. 336 (1994) y en el documento de Patente EP-A 649,866.

Además de diisocianato alifático o cicloalifático, el componente A2) también puede contener otros poliisocianatos tales como 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 1-metil-2,4- y/o 2,6-diisocianatociclohexano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano, diisocianato de 2,3,3-trimetilhexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, diisocianato de 4,4'-diciclohexilo, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o p-xilileno, y 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano así como las mezclas de los mismos. También son adecuados triisocianatos monoméricos tales como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno. El componente de poliisocianato A2) también puede contener poliisocianatos de laca basados en HDI, IPDI y/o HMDI, aunque esto es menos preferente.

Se usan preferentemente oximas, lactamas, triazoles, malonato de dietilo y/o pirazoles y las mezclas de los mismos como agentes bloqueantes monofuncionales B2). Los expertos en la materia pueden elegir el agente bloqueante adecuado para curar a temperaturas inferiores o superiores así como el ciclo de curado para conseguir las propiedades deseadas. Agentes bloqueantes adecuados se desvelan en "Blocked isocyanates III Part A: Mechanism and Chemistry," Douglas A. Wicks y Zeno W. Wicks Jr., *Progress in Organic Coatings* 36 (1999) 148-172 y "Blocked isocyanates III Part B: Uses and applications of blocked isocyanates," Douglas A. Wicks y Zeno W. Wicks Jr., *Progress in Organic Coatings* 41 (2001) 1-83.

El componente C2) se selecciona entre un compuesto que contiene grupos aniónicos o aniónicos potenciales y que tiene al menos un grupo reactivo con isocianato. Estos compuestos son preferentemente ácidos carboxílicos que contienen al menos uno, preferentemente uno o dos grupos hidroxilo, o sales de estos ácidos hidroxicarboxílicos. Ácidos adecuados incluyen ácidos 2,2-bis(hidroxi)metil-alcancarboxílicos (tales como ácido dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilol-propiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico o ácido 2,2-dimetilolpentanoico), ácido dihidroxisuccínico, ácido hidroxipiválico y las mezclas de estos ácidos. Se usan preferentemente ácido dimetilolpropiónico y/o ácido hidroxipiválico como componente C2).

Los grupos ácido libres, en particular grupos carboxilo, se considera que son grupos aniónicos potenciales, mientras que los grupos de sal, en particular grupos carboxilato, obtenidos por neutralización de los ácidos con bases, se considera que son grupos aniónicos.

Compuestos D2) opcionales se seleccionan entre compuestos hidrófilos no iónicos que contienen uno o dos grupos reactivos con isocianato, en particular grupos hidroxilo o amino. Al menos un 80 % en peso, preferentemente un 100 % en peso, de las cadenas de poliéter presentes en estos compuestos son unidades de óxido de etileno. También puede estar presente óxido de propileno. Compuestos hidrófilos no iónicos adecuados incluyen polietilenglicol monoalquil éteres monofuncionales que tienen pesos moleculares promedio en número (que se pueden calcular a partir del contenido de grupos hidroxilo y la funcionalidad de hidroxilo) de 350 a 5000 g/mol, preferentemente de 600 a 900 g/mol, tales como Breox 350, 550 y 750 de BP Chemicals.

Compuestos E2) opcionales se seleccionan entre compuestos que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo y un peso molecular de 62 a 250 g/mol. Los ejemplos incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, isómeros de hexanotriol, pentaeritritol y las mezclas de estos compuestos.

Compuestos F2) opcionales se seleccionan entre compuestos que tienen de 2 a 4 grupos amino y un peso molecular de 60 a 300 g/mol. Los ejemplos incluyen etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,6-diaminohexano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-amino-metilciclohexano (IPDA), 1,3- y 1,4-diaminohexano, 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 2,4- y 2,6-diamino-1-metilciclohexano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, 1,4-bis-(2-aminoprop-2-il)ciclohexano y las mezclas de estos compuestos.

El componente G2) se selecciona entre hidrazidas de ácido carboxílico mono y/o difuncionales que tienen un peso molecular de 74 a 300 g/mol. Los ejemplos incluyen dihidrazida de ácido adípico, hidrazida de ácido benzoico, hidrazida de ácido p-hidroxibenzoico, hidrazidas de ácido tereftálico isoméricas, N-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-N-aminooxamida (Luchem HA-R 100, Elf Atochem), hidrazida de ácido 3-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil)propiónico, hidrazida de ácido 2-hidroxi-3-t-butil-5-metilfenilacético y las mezclas de estos compuestos. Otras hidrazidas eficaces son los productos de adición preparados a partir de carbonatos cíclicos e hidrazina, por ejemplo a partir de 1 mol de hidrazina y 1 o dos moles de carbonato de propileno, como se describe en los documentos EP-A 654,490 y EP A 682,051. Estabilizantes preferentes son hidrazida de ácido adípico y N-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-N-aminooxamida.

El componente de poliisocianato bloqueado b) se produce partir de los componentes de partida A2) a G2) en etapas múltiples. Las cantidades de los reactantes se seleccionan de modo que la proporción equivalente de los grupos isocianato del componente A2) con respecto a los grupos reactivos con isocianato de los componentes B2), C2), D2), E2), F2) y G2) sea de 1:0,8 a 1:1,2, preferentemente de 1:0,9 a 1:1. No se incluyen ni los grupos carboxilo del componente C2), ni el agua usada para preparar las soluciones o dispersiones de los poliuretanos ni el agente de neutralización usado para neutralizar los grupos carboxilo en el cálculo de esta proporción equivalente.

El componente D2) se usa en una cantidad tal que se incorporen preferentemente de un 0,1 a un 10, más preferentemente de un 0,5 a un 3 % en peso de unidades de óxido de etileno (calculadas como C_2H_4O , peso molecular = 44) en las cadenas de poliéter terminales y/o laterales en los poliisocianatos bloqueados b) de acuerdo

con la invención.

La cantidad de componente C2) se calcula de modo que estén presentes preferentemente de un 0,1 a un 1,5, más preferentemente de un 0,5 a un 0,7 % en peso de grupos carboxilo incorporados químicamente (calculados como COOH, peso molecular = 45) en el poliisocianato bloqueado b), con la condición de que la cantidad total de unidades de óxido de etileno y grupos carboxilato sea suficiente para asegurar la solubilidad o dispersabilidad de los poliisocianatos bloqueados en agua.

El componente G2) está presente en una cantidad tal que estén presentes preferentemente de un 0,1 a un 3,0, más preferentemente de un 0,1 a un 1,0 % en peso, de grupos hidrazida incorporados químicamente (calculados como HN-NH, peso molecular = 30) en los poliisocianatos bloqueados b).

En la primera etapa del procedimiento de producción, se introducen los componentes hidrófilos C2) y D2) en un recipiente y se hacen reaccionar con el componente de poliisocianato A2) a una temperatura de 80 a 100 °C, preferentemente a 90 °C, hasta que los componentes hidrófilos se incorporan al poliisocianato. La mezcla de reacción se enfría a continuación a 70 °C y se añade gradualmente el agente bloqueante B2) y se hace reaccionar hasta que se obtiene el índice de NCO calculado teóricamente. La temperatura no debería exceder de 80 °C durante la reacción.

Los expansores de cadena E2) y F2) y el componente estabilizante G2) se pueden incorporar antes o durante la operación de dispersión. Los componentes E2), F2) y G2) se disuelven preferentemente en agua y la mezcla de reacción se dispersa en esta solución con agitación exhaustiva. La cantidad de agua que se usa se selecciona de modo que las soluciones o dispersiones resultantes tengan un contenido de sólidos de un 5 a un 90 % en peso, de un 20 a un 50 % en peso, preferentemente de un 30 a un 40 % en peso.

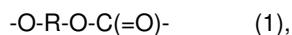
La base necesaria para neutralizar al menos parcialmente los grupos carboxilo se puede añadir antes, durante o después de la etapa de dispersión. Bases adecuadas incluyen amoníaco, N-metilmorfolina, dimetilisopropanolamina, trietilamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina, morfolina, tripropilamina, triisopropanolamina, 2-dietilamino-2-metil-1-propanol y las mezclas de estos y/o otros agentes de neutralización. También son adecuados hidróxido sódico, hidróxido de litio, Na₂CO₃, NaHCO₃ e hidróxido potásico, aunque menos preferentes, como agentes de neutralización. La dimetiletanolamina es el agente de neutralización preferente.

Los componentes a) y b) se usan en cantidades tales que la proporción equivalente de los grupos isocianato bloqueados del componente b) con respecto a los grupos hidroxilo del componente a) sea al menos 0,05:1, preferentemente de 0,5:1 a 20:1, más preferentemente de 1:1 a 10:1.

El componente 2) de la composición de revestimiento es una dispersión de poliuretano acuosa preparada a partir de al menos un policarbonato polioli como componente de alcohol. Preferentemente, la dispersión de poliuretano es no funcional. Por "no funcional" se entiende que la dispersión de poliuretano no contiene básicamente ningún grupo isocianato sin reaccionar ni reactivo con isocianato. En otras palabras, si el poliuretano es no funcional, no reacciona químicamente con los componentes a) y/o b) de la composición de revestimiento.

La dispersión de poliuretano acuosa se puede preparar a partir de policarbonato polioles y di y/o poliisocianatos (ciclo)alifáticos. Se pueden usar otros materiales en su preparación, y los expertos en la materia conocen tales componentes, tales como (di)alcoholes alifáticos, (di)aminas, poliéteres, polieteraminas y similares.

Los policarbonatos adecuados incluyen los que tienen un peso molecular promedio en número que varía de 500 a 6000 g/mol y que comprenden unidades recurrentes representadas cada una independientemente por la siguiente fórmula (1),

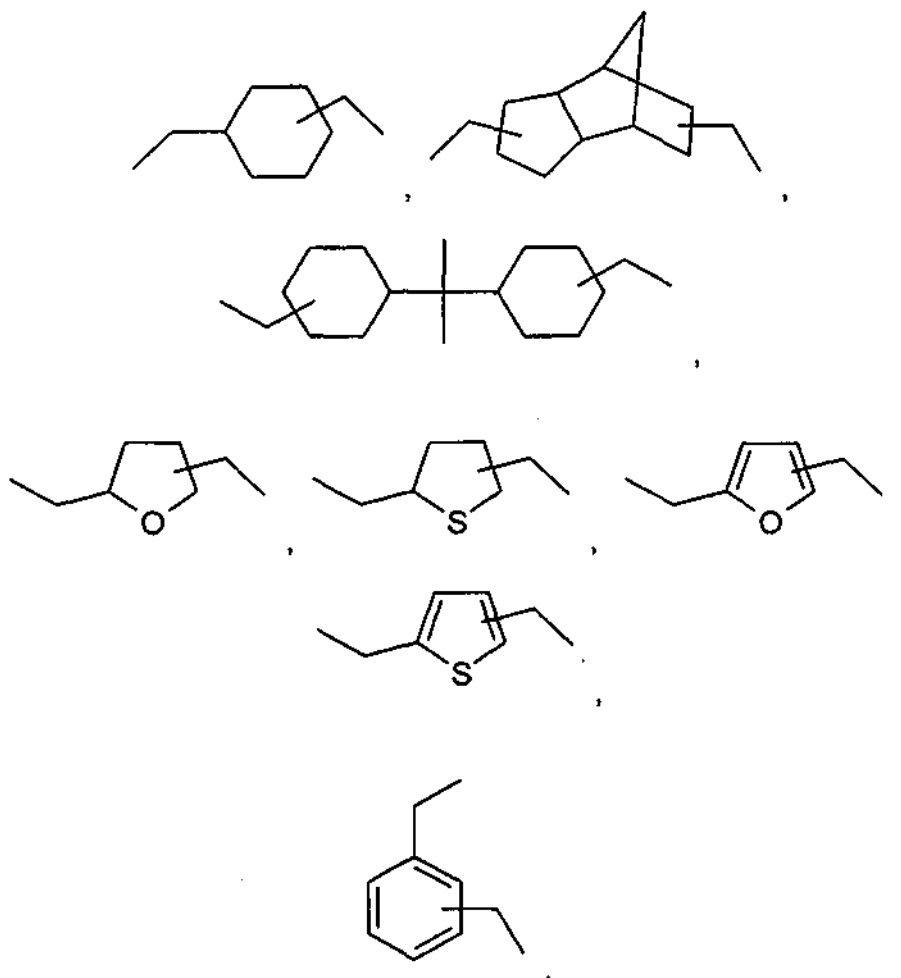


en la que R representa alquileo sustituido o sin sustituir, lineal o ramificado, que tiene de 2 a 30 átomos de carbono o arilalquileo sustituido o sin sustituir que tiene de 6 a 30 átomos de carbono o heteroarilalquileo sustituido o sin sustituir que tiene de 6 a 30 átomos de carbono o ciclilalquileo sustituido o sin sustituir que tiene de 6 a 30 átomos de carbono, y grupos hidroxilo terminales.

Grupos alquileo adecuados, preferentemente grupos alquileo C₃₋₁₆, incluyen -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)₁₄-, -(CH₂)₁₅-, -(CH₂)₁₆-.

El grupo alquileo R de la fórmula (1) representa preferentemente alquileo lineal o ramificado que tiene de 3 a 16 átomos de carbono. Más preferentemente R representa alquileo lineal o ramificado que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Son particularmente preferentes -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-(CHCH₃)-(CH₂)₂-, y/o -(CH₂)₆-.

Grupos arilalquileo, heteroarilalquileo, ciclilalquileo y heterociclilalquileo adecuados incluyen los isómeros de acuerdo con las fórmulas (2) que se representa la continuación:



(2)

- "Ciclilo" significa un sistema de anillos no aromático mono o multicíclico que comprende de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos de carbono. Los anillos cicloalquilo preferentes contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 7 átomos en el anillo. El cicloalquilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de cicloalquilos monocíclicos adecuados incluyen ciclopropilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y similares. Los ejemplos no limitantes de cicloalquilos multicíclicos adecuados incluyen 1-decalinilo, norbornilo, adamantilo y similares, así como especies parcialmente saturadas tales como, por ejemplo, indanilo, tetrahidronaftilo y similares.
- 5 "Arilo" significa un sistema de anillos aromático, monocíclico o multicíclico, que comprende de aproximadamente 6 a aproximadamente 14 átomos de carbono, preferentemente de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 átomos de carbono. El grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de grupos arilo adecuados incluyen fenilo y naftilo.
- 10 "Aralalquilo" significa un grupo arilo, como se ha definido anteriormente, que está unido a un grupo alquilo.
- "Heteroarilo" significa un sistema de anillos aromático, monocíclico o multicíclico, que comprende de aproximadamente 5 a aproximadamente 14 átomos en el anillo, preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos en el anillo, en el que uno o más de los átomos en el anillo son un elemento distinto de carbono, por ejemplo oxígeno o azufre, solos o en combinación. Los heteroarilos preferentes contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 6 átomos en el anillo. El "heteroarilo" puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. El prefijo oxa o tia antes del nombre raíz del heteroarilo significa que al menos un átomo de oxígeno o de azufre, respectivamente, está presente como un átomo del anillo. "Heteroarilo" también puede incluir
- 20

un heteroarilo como se ha definido anteriormente condensado con un arilo como se ha definido anteriormente. Los ejemplos no limitantes de heteroarilos adecuados incluyen furanilo, tienilo, benzofuranilo, benzotienilo.

"Heterociclilo" significa un sistema de anillos monocíclico o multicíclico, saturado, no aromático, que comprende de aproximadamente 3 a aproximadamente 10 átomos en el anillo, preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 átomos en el anillo, en el que uno o más de los átomos en el sistema de anillos es un elemento distinto de carbono, por ejemplo oxígeno o azufre, solos o en combinación. No hay ningún átomo de oxígeno y/o azufre adyacente presente en el sistema de anillos. Los heterociclos preferentes contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 6 átomos en el anillo. El prefijo oxa o tia antes del nombre raíz del heterociclilo significa que está presente al menos un átomo de nitrógeno, oxígeno o azufre, respectivamente, como átomo en el anillo. El heterociclilo puede estar opcionalmente sustituido con uno o más "sustituyentes del sistema de anillos" que pueden ser iguales o diferentes, y son como se definen en el presente documento. El átomo de azufre del heterociclilo puede estar opcionalmente oxidado en el correspondiente S-óxido o S,S-dióxido. Los ejemplos no limitantes de anillos heterociclilo monocíclicos adecuados incluyen 1,4-dioxanilo, tetrahydrofuranilo, tetrahydrotiofenilo, lactona, y similares.

"Heteroarilalquilenos" significa un grupo heteroarilo, como se ha definido anteriormente, que está unido a un grupo alquilenos o es parte de un grupo alquilenos, como se ha definido anteriormente, en el que dicho grupo alquilenos está unido al resto de la molécula.

"Ciclilalquilenos" significa un grupo ciclilo, como se ha definido anteriormente, que está unido a un grupo alquilenos o es parte de un grupo alquilenos, como se ha definido anteriormente, en el que dicho grupo alquilenos está unido al resto de la molécula.

"Arilalquilenos" significa un grupo arilo, como se ha definido anteriormente, que está unido a un grupo alquilenos o es parte de un grupo alquilenos, como se ha definido anteriormente, en el que dicho grupo alquilenos está unido al resto de la molécula.

"Heterociclilalquilenos" significa un grupo heterociclilo, como se ha definido anteriormente, que está unido a un grupo alquilenos o es parte de un grupo alquilenos, como se ha definido anteriormente, en el que dicho grupo alquilenos está unido al resto de la molécula.

"Sustituyente del sistema de anillos" significa un sustituyente unido a un sistema de anillos aromático o no aromático que, por ejemplo, reemplaza un hidrógeno disponible en el sistema de anillos. Los sustituyentes del sistema de anillos pueden ser iguales o diferentes, seleccionándose cada uno independientemente entre el grupo que consiste en alquilo, alquilenos, alquino, arilo, heteroarilo, aralquilo, alquilarilo, heteroaralquilo, heteroarilalquilenos, heteroarilalquino, alquilheteroarilo, hidroxilo, hidroxialquilo, alcoxi, ariloxi, aralcoxi, acilo, aroilo, halo, nitro, ciano, carboxi, alcoxycarbonilo, ariloxycarbonilo, aralcoxycarbonilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, heteroarilsulfonilo, alquiltio, ariltio, heteroariltio, aralquiltio, heteroaralquiltio, cicloalquilo, heterociclilo, y $\text{SO}_2\text{Y}_1\text{Y}_2$, en el que Y_1 y Y_2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, cicloalquilo, y aralquilo. "Sustituyente del sistema de anillos" también puede significar un resto individual que reemplaza simultáneamente dos hidrógenos disponibles en dos átomos de carbono adyacentes (un H en cada carbono) en un sistema de anillos. Ejemplos de tal resto son metilendioxi, etilendioxi, y $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

"Sustituyente del sistema de anillos" también incluye sustituyentes fuera de un anillo heterociclilo, en el que dichos sustituyentes en átomos de carbono adyacentes, en un átomo de carbono y un heteroátomo adyacente, o en un átomo de carbono individual, junto con el átomo o átomos de carbono y/o la combinación del átomo de carbono y el heteroátomo adyacente a los que dichos sustituyentes están unidos, forman un anillo cicloalquilo, cicloalquilenos, heterociclilo, arilo o heteroarilo de cuatro a siete miembros.

Los siguientes son adecuados como polioles preferentes: etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y las mezclas de los mismos. Se usa preferentemente 1,4-butanodiol.

Los policarbonato polioles se pueden preparar con una estructura ramificada mediante el uso de compuestos hidroxilados tri y multifuncionales tales como glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, isómeros de hexanotriol, pentaeritritol y las mezclas de estos compuestos. Si se desea una estructura ramificada, se usa preferentemente trimetilolpropano.

La cantidad de policarbonato diol en base a la cantidad en peso de los alcoholes que se usan en la preparación del componente 2 es de un 10 % en peso a un 100 % en peso, preferentemente de un 50 % en peso a un 100 % en peso y más preferentemente de un 70 % en peso a un 100 % en peso.

Isocianatos (ciclo)alifáticos adecuados son, por ejemplo, isocianatos tales como, por ejemplo, diisocianato de hexametileno, diisocianato de butano, diisocianato de isoforona, 1-metil-2,4(2,6)-diisocianatociclohexano, diisocianato de norbornano, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de hexahidroxilileno, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano y las mezclas de los mismos. También son adecuados triisocianatos monoméricos tales como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno.

Preferentemente, se usan 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano y/o diisocianato de isoforona y/o diisocianato de hexametileno y/o 1-metil-2,4(2,6)-diisocianatociclohexano.

De acuerdo con la presente invención, se puede usar aducto de poliisocianato en la producción de la dispersión de poliuretano acuosa. Aductos de poliisocianato adecuados son los que contienen grupos isocianurato, uretdiona, biuret, iminooxadiazina diona, carbodiimida y/o oxadiazinatrina. Los aductos de poliisocianato tiene una funcionalidad promedio de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4, y un contenido de NCO de un 5 a un 30 % en peso, preferentemente de un 10 a un 25 % en peso y más preferentemente de un 15 a un 25 % en peso, e incluyen:

1) Poliisocianatos que contienen grupos isocianurato que se pueden preparar como se expone en los documentos DE-PS 2.616.416, EP-OS 3,765, EP-OS 10,589, EP-OS 47,452, US-PS 4.288.586 y US-PS 4.324.879.

2) Diisocianatos de uretdiona que se pueden preparar por oligomerización de una parte de los grupos isocianato de un diisocianato en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, un catalizador de trialkilfosfina, y que se pueden usar en una mezcla con otros poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, particularmente los poliisocianatos que contienen grupos isocianurato que se han expuesto en el apartado (1) anterior.

3) Poliisocianatos que contienen grupos biuret que se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos que se desvelan en las Patentes de Estados Unidos números 3.124.605; 3.358.010; 3.644.490; 3.862.973; 3.906.126; 3.903.127; 4.051.165; 4.147.714; o 4.220.749 usando co-reactantes tales como agua, alcoholes terciarios, monoaminas primarias y secundarias, y diaminas primarias y/o secundarias.

4) Poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazina diona y opcionalmente isocianurato que se pueden preparar en presencia de catalizadores especiales que contienen flúor como se describe en el documento de Patente DE-A 19611849.

5) Poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida que se pueden preparar por oligomerización de di o poliisocianatos en presencia de catalizadores de carbodiimidización conocidos como se describe en los documentos DE-PS 1.092.007, US-PS 3.152.162 y DE-OS 2.504.400, 2.537.685 y 2.552.350.

6) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazinatrina, por ejemplo, el producto de reacción de dos moles de un diisocianato y un mol de dióxido de carbono.

Aductos de poliisocianato preferentes son los que contienen grupos isocianurato, uretdiona, biuret, y/o iminooxadiazina diona, especialmente poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y opcionalmente grupos uretdiona o iminooxadiazina diona.

Además de diisocianato alifático o cicloalifático, también pueden contener otros poliisocianatos tales como 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 1-metil-2,4- y/o -2,6-diisocianatociclohexano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano, diisocianato de 2,3,3-trimetilhexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetano, diisocianato de 4,4'-diciclohexilo, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-m- o p-xilileno, y 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano así como las mezclas de los mismos. También son adecuados triisocianatos monoméricos tales como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno. El componente de poliisocianato también puede contener poliisocianatos de laca basados en HDI, IPDI y/o HMDI, aunque esto es menos preferente.

Se pueden usar otros componentes tales como expansores de cadena, terminadores de cadena o agentes hidrofílicos en la preparación de la dispersión de poliuretano no funcional acuosa, y los expertos en la materia conocen bien tales componentes.

La dispersión de poliuretano no funcional acuosa se puede preparar usando el procedimiento de acetona de la técnica anterior o modificaciones del mismo. Se ofrece un resumen de estos procedimientos en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, volúmenes adicionales y suplementarios a la 4ª edición, volumen E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, pp. 1671-1682). Es preferente el procedimiento de acetona.

En una primera etapa, se sintetiza un prepolímero que contiene grupos isocianato a partir del policarbonato polioli, el diisocianato y potencialmente otros dioles. Se pueden usar uno o más diisocianatos, así como también se pueden usar otros polioles tales como poliésteres, poliésteres, policaprolactonas o las mezclas de los mismos. Además, durante esta etapa se pueden usar agentes solubilizantes con funcionalidad hidroxilo conocidos en la técnica.

En una segunda etapa, el prepolímero se disuelve en un disolvente orgánico miscible al menos parcialmente en agua, que no contiene ningún grupo reactivo con isocianato. El disolvente preferente es acetona. Sin embargo, se pueden usar otros disolventes, tales como, por ejemplo, 2-butanona, tetrahidrofurano o dioxano o las mezclas de estos disolventes.

En una tercera etapa, la solución de prepolímero que contiene isocianato se hace reaccionar con mezclas de expansores de cadena con funcionalidad amino y, opcionalmente, un terminador de cadena, para formar el poliuretano. Preferentemente, uno de los expansores de cadena con funcionalidad amino debería ser un agente solubilizante que contiene grupos sulfonados o carboxilados. Estos grupos ya están neutralizados previamente o se pueden neutralizar con aminas terciarias para formar una sal.

En una cuarta etapa, el poliuretano de alto peso molecular se dispersa en forma de una dispersión de partículas

finas mediante la adición de agua a la solución o de la solución a agua.

En una quinta etapa, el disolvente orgánico se retira parcial o completamente por destilación, opcionalmente a presión reducida. La cantidad residual de disolvente es < 5 % en peso, preferentemente < 2 % en peso y más preferentemente < 1 % en peso.

- 5 La dispersión de poliuretano no funcional acuosa se caracteriza por al menos una temperatura de transición vítrea, T_g, entre -70 °C y 0 °C, preferentemente entre -40 °C y -20 °C según se mide mediante la norma ASTM E2602-09 con una velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto. También se caracteriza por un contenido de sólidos de un 2 a un 70 % en peso, preferentemente de un 30 a un 55 % en peso, más preferentemente de un 35 a un 50 % en peso. La dispersión tiene una viscosidad a 25 °C entre 50 y 1000 mPa·s a una concentración de un 40 % en peso de
10 mediante la norma ASTM D2196-05. Las películas formadas solo a partir de la dispersión de poliuretano no funcional acuosa se caracterizan por una resistencia a la tracción de 1 a 100 MPa, preferentemente entre 20 y 60 MPa, una elongación en la ruptura de un 50 a un 1000 %, preferentemente de un 200 a un 600 %, y un módulo al 100 % de 3 a 10 MPa, preferentemente de 5 a 8 MPa.

- 15 Las composiciones de revestimiento de acuerdo con la intervención se producen por mezcla del componente de poliol a), que es soluble o dispersable en agua, con el componente de poliisocianato bloqueado b), que es soluble o dispersable en agua, junto con la dispersión de poliuretano no funcional acuosa de una forma conocida. Es posible mezclar las dispersiones acuosas de los componentes a) y b) o mezclar los componentes a) y b) de forma anhidra y a continuación dispersarlos conjuntamente antes de la mezcla con la dispersión de poliuretano no funcional acuosa. Por supuesto, las composiciones de revestimiento se pueden preparar con o sin el uso de cosolventes.

- 20 La formulación de revestimiento puede contener opcionalmente promotores de adhesión tales como los que se desvelan en la Patente de Estados Unidos Nº 6.403.175, la totalidad de los contenidos del cual se incorporan por la presente por referencia, en particular, de la col. 3, línea 60 a la col. 6, línea 8. Promotores de adhesión preferentes incluyen γ-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, hidrolizado de 3-aminopropilsilano, 3-glicidiloxipropiltrietoxisilano y las mezclas de los mismos.

- 25 La aplicación de las composiciones de revestimiento de la invención al material que se va a revestir tiene lugar mediante los procedimientos conocidos y habituales en la tecnología de revestimientos, tales como pulverización, revestimiento con cuchilla, revestimiento por cortina, revestimiento al vacío, laminado, vertido, inmersión, revestimiento por rotación, enjuagado, cepillado o atomizado o por medio de técnicas de impresión tales como impresión serigráfica, calcográfica, flexográfica o en *offset* y también por medio de procedimientos de transferencia.

- 30 Junto con el vidrio, son sustratos adecuados, por ejemplo, madera, metal, incluyendo en particular el metal que se usa en las aplicaciones de esmaltado de cable, revestimiento de bobinas, revestimiento de latas o revestimiento de envases, y además plástico, incluyendo plástico en forma de películas, especialmente ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM, y UP (abreviaturas de acuerdo con la norma DIN
35 7728T1), papel, cuero, textiles, fieltro, vidrio, madera, materiales de madera, corcho, sustratos unidos inorgánicamente tales como tableros de madera y bloques de cemento de fibra, montajes electrónicos o sustratos minerales. También es posible revestir sustratos que consisten en una diversidad de los materiales mencionados anteriormente, o revestir sustratos ya revestidos tales como vehículos, aviones o barcos y también las partes de los mismos, especialmente cuerpos o partes de vehículos para montaje exterior. También es posible aplicar las
40 composiciones de revestimiento a un sustrato temporalmente, a continuación curarlas parcial o totalmente y opcionalmente desprenderlas de nuevo, con el fin de producir películas, por ejemplo.

- Las composiciones de revestimiento son especialmente adecuadas para sustratos de vidrio, en particular vidrio plano, paneles de vidrio y envases de vidrio tales como tarros o botellas. Las composiciones de revestimiento proporcionan la resistencia cáustica necesaria para su uso en botellas de vidrio rellenables. Además, los
45 revestimientos proporcionan la resistencia al rayado y la durabilidad que se requiere, especialmente durante las operaciones de llenado de las botellas. También imparte el control de lubricidad y la estabilidad UV necesarios para las botellas de vidrio. Las botellas revestidas también poseen una buena sensación en las manos. Los revestimientos se pueden aplicar con o sin revestimiento final en caliente, con o sin revestimiento final en frío o ambos; y con o sin un pretratamiento de silano del vidrio.

- 50 Las composiciones de revestimiento de la presente invención proporcionan libertad de diseño para fabricar una apariencia transparente, pigmentada, y de alto brillo, mate, y esmerilada en las botellas de vidrio. Pigmentos representativos adecuados incluyen los dióxidos de titanio rutilo y anatasa, óxidos de hierro amarillos y rojos, ftalocianina de cobre verde y azul, negros de humo, aluminio peliculante y no peliculante, sulfato de bario, carbonato de calcio, silicato sódico, silicato de magnesio, óxido de cinc, óxido de antimonio, amarillos de di y monoarilida,
55 amarillo de arilida de níquel, naranjas de benzoimidazolona, rojos de naftol y quinacridona, pigmentos perlescentes (plaquetas de mica), plaquetas de bronce, níquel, y acero inoxidable, agentes de acabado mate micronizados tales como, policondensado de metilendiaminometileter y pasta de pigmento del mismo.

Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar sobre una marca (por ejemplo, marcas sensibles a la presión,

marcas activadas por UV, marcas de transferencia de calor, etc.) o un revestimiento inorgánico u orgánico decorativo o mezclas de los mismos que se han aplicado previamente a la botella de vidrio. Revestimientos orgánicos decorativos adecuados incluyen EcoBrite Organic Ink (PPG Industries, Inc., Pittsburgh, PA) y SpecTruLite (Ferro Corporation, Cleveland, Ohio).

- 5 En una realización de la invención, se puede aplicar un tratamiento de imprimación a la botella de vidrio antes de la aplicación de la composición de revestimiento.

El tratamiento de imprimación puede ser cualquier revestimiento que proporcione lubricación para proteger los envases de vidrio entre el momento de la fabricación y el momento de la aplicación del revestimiento orgánico protector y mejore la adhesión del revestimiento protector al envase de vidrio. En realizaciones particulares, el tratamiento de imprimación comprende tanto un revestimiento final en caliente como un revestimiento final en frío. En otras realizaciones particulares, los envases de vidrio no tienen un revestimiento final en caliente, de modo que el tratamiento de imprimación comprende un revestimiento final en frío aplicado solamente después de que los envases se hayan enfriado considerablemente en el horno de recocido.

En una realización particular, el tratamiento de imprimación comprende un revestimiento final en frío, comprendiendo el revestimiento final en frío una composición diluida de silano o una mezcla de una composición de silano y una composición de tratamiento de superficie. Se puede usar cualquier composición de silano adecuada para su uso como imprimación sobre un envase de vidrio en el revestimiento de imprimación de la presente invención, y los ejemplos no limitantes de la misma incluyen monoalcoxisilanos, dialcoxisilanos, trialcoxisilanos, y tetralcoxisilanos. La composición de tratamiento superficial puede comprender composiciones de polietileno o estearato o las mezclas de las mismas, que no requieren su retirada antes de la adición de revestimientos adicionales a los envases de vidrio. Los estearatos, como se usan en el presente documento, comprenden las sales y los ésteres de ácido esteárico (ácido octadecanoico). En una realización particular, el estearato comprende un revestimiento de estearato T5 (Tegoglas, Philadelphia, Pa.). Los expertos habituales en la materia entenderán que el revestimiento de imprimación puede estar en forma de una solución acuosa (homogénea o coloidal) o una emulsión. La composición de tratamiento superficial puede comprender una emulsión de polietileno (Duracote de Sun Chemical). El tratamiento de imprimación también puede comprender composiciones adicionales para mejorar el revestimiento, y los ejemplos no limitantes de las mismas incluyen tensioactivos y lubricantes.

En otra realización particular, el tratamiento de imprimación puede comprender tanto un revestimiento final en caliente como un revestimiento final en frío, comprendiendo el revestimiento final en caliente una composición adecuada para la adhesión a los envases de vidrio (por ejemplo, óxido de estaño) y comprendiendo el revestimiento final en frío una composición de polietileno o estearato como se ha descrito anteriormente en el presente documento. Sin embargo, los expertos habituales en la materia deberían reconocer que hay ejemplos en los que tales revestimientos finales en caliente no son necesarios en las realizaciones proporcionadas en el presente documento.

En otra realización de la invención, la composición de revestimiento de la presente invención se puede aplicar a las botellas de vidrio sin el uso de un tratamiento de imprimación.

La composición de revestimiento se puede secar y/o curar mediante cualquier medio conocido para los expertos en la materia, tal como secado con aire, curado térmico y secado acelerado por exposición a la radiación, tal como radiación electromagnética, tal como radiación de ondas de radio (RF), microondas e infrarrojo (IR) y/o las combinaciones de las mismas.

En otra realización de la invención, la composición de revestimiento de la presente invención puede actuar como la imprimación así como el revestimiento superior y proporcionar la lubricidad requerida para el procesamiento en cadena de las botellas.

En los siguientes ejemplos, todas las partes y porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se indique otra cosa.

45 Ejemplos

Materiales usados en los Ejemplos:

Impranil® DLC-F (dispersión aniónica de una resina de policarbonato uretano alifático en agua, Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA).

50 Bayhidrol® XP 2637 (dispersión aniónica, sin disolvente, de una resina de policarbonato uretano alifático en agua, Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA).

Bayhidrol® A XP 2695 (dispersión poliacrílica hidroxifuncional acuosa, peso equivalente en la forma de suministro - 829 g/mol; Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA)

Cymel® 327 (resina de melamina de alto contenido en NH metilada; M/F/Me ~ 1/4,1/3,1; Cytec Surface Specialties Inc, Smyrna GA)

Bayhydur® BL XP 2669 (poliisocianato alifático bloqueado, hidrofílicado, basado en IPDI, contenido de NCO, bloqueado ~ 3,3 %; Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA)

Bayhydur® TP LS 2310 (poliisocianato alifático bloqueado, hidrofílicado, basado en HDI, contenido de NCO, bloqueado ~ 3,7 %; Bayer MaterialScience LLC, Pittsburgh, PA)

5 Silquest® A-189 (γ-mercaptopropiltrimetoxisilano, Momentive Performance Materials, Albany, NY)

Dynasylan® AMEO (3-Aminopropiltriethoxisilano, Evonik Corporation, Parsippany, NJ)

Colormatch® 50-94199 (Pasta de Pigmento Rojo de Plasticolors, Inc., Ashtabula OH, USA).

Colormatch® 50-9410 (Pasta de Pigmento Negro de Plasticolors, Inc., Ashtabula OH, USA).

Colormatch® EXP-94200 (Pasta de Pigmento Metálico de Plasticolors, Inc., Ashtabula OH, USA).

10 Ejemplo 1

Se preparó una dispersión de poliuretano con funcionalidad hidroxilo de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento de Patente de Estados Unidos Nº 5.852.106.

Ejemplo 2

Se preparó un poliisocianato bloqueado de acuerdo con el Ejemplo 2 de la Patente de Estados Unidos Nº 5.852.106.

15 Detalles de la formulación:

Las formulaciones de los Ejemplos A-J se prepararon por mezcla de la dispersión de poliisocianato, polioli, poliuretano seguido de la adición de silanos y dipropilenglicol. La mezcla se agitó a continuación usando una mezcladora mecánica, se desgasificó y se almacenó durante una noche antes de su uso.

20 Como se usa en el presente documento, partes significa partes en peso. La proporción NCO/OH se calculó en base al componente de poliisocianato bloqueado y al componente de polioli. Los paquetes de aditivo para todas las formulaciones se mantuvieron constantes.

Ejemplo A (Comparación): la formulación se preparó como sigue a continuación.

25 Se mezclaron conjuntamente 37,0 partes de la dispersión del Ejemplo 1 y 61,0 partes del poliisocianato bloqueado del Ejemplo 2, y a continuación se añadieron 1,6 partes de dipropilenglicol, 0,2 partes de Silquest A-189 Silane y 0,2 partes de Dynasylan AMEO con agitación continua. La formulación se mezcló con agitación usando una mezcladora mecánica hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Esta formulación basada en agua preparada se mantuvo durante una noche para desgasificarse.

Los Ejemplos B-J se prepararon utilizando el procedimiento que se ha expuesto para el Ejemplo Comparativo A, usando los materiales y las cantidades que se exponen posteriormente en la Tabla.

30 Detalles de la aplicación:

Los revestimientos para los ensayos de impacto directo e inverso se prepararon por aplicación de las formulaciones sobre paneles de acero laminados en frío Bonderite B1000 usando una varilla de alambón Número 50.

Los revestimientos para el ensayo de Taber se prepararon por aplicación de las formulaciones sobre la superficie al aire de paneles de Taber de vidrio de 10 cm x 10 cm usando una varilla de alambón Número 50.

35 Los revestimientos para Microindentación de Fischer evaluados se prepararon por aplicación de 80 µl de formulaciones sobre discos de vidrio usando un pipeteador Eppendorf y extendiéndolas sobre los discos usando la punta de la punta desechable. Para este ensayo en particular, la formulación se desgasificó durante dos horas antes del curado al horno.

Detalles del curado:

40 Los revestimientos se curaron a 170 °C durante 30 min en un horno. Varios Ejemplos se repitieron usando condiciones de curado alternativas, tales como 150 °C durante 30 min, 150 °C durante 45 min, 160 °C durante 30 min, 160 °C durante 45 min, 170 °C durante 30 min, 170 °C durante 45 min. En todos los casos, las condiciones de curado no afectaron las propiedades del revestimiento curado. Los expertos en la materia pueden optar por temperaturas de curado inferiores usando agentes desbloqueantes diferentes y la selección del catalizador adecuado y optar también por temperaturas de curado superiores con menores tiempos de curado.

Detalles de los ensayos:

Todos los ensayos se realizaron 24 horas después de que se curaran los revestimientos.

El ensayo cáustico se realizó a 80 °C durante 3 horas en un baño de hidróxido sódico al 2,5 %.

Las lecturas de microindentación (dureza de Martens) se realizaron usando un instrumento Fischerscope H100C sobre discos de vidrio.

- 5 El espesor de película de los revestimientos se realizó usando un instrumento Fischerscope MMS de acuerdo con la norma ASTM D 1186-93. Estuvieron en el intervalo de 12,7 a 19 µm.

El ensayo de impacto directo e inverso de los revestimientos se realizó de acuerdo con la norma ASTM D 2794.

- 10 La pérdida de película de los revestimientos se realizó usando la abrasión de Taber de acuerdo con la norma ASTM 4060-95. Los paneles se pesaron antes y después de la abrasión usando 500 g de peso en cada lado de los soportes durante 20 ciclos. La diferencia de peso antes y después de la abrasión se registró como la pérdida de película.

- 15 La adhesión de marca se realizó sobre paneles de Taber de vidrio después de que las películas se hubieran curado. Se cortaron dos marcas de 5 cm de longitud diagonales entre sí usando una navaja multiusos y se inspeccionó visualmente la adhesión de la película al vidrio. Si la película no se pelaba del sustrato, el revestimiento se calificó como "pasado".

Propiedades de los revestimientos:

- 20 El Ejemplo de Comparación A muestra la formulación de revestimiento de vidrio con una proporción NCO:OH de 1,04:1. Además el policarbonato no funcional basado en PUD (Impranil® DLC-F en el Ejemplo B y Bayhidrol® XP 2637 en el Ejemplo C) resultó en una mejora considerable de flexibilidad (como se muestra por la reducción en microdureza) sin ninguna pérdida de adhesión o tenacidad. Estas propiedades son extremadamente importantes en la operación de fabricación de botellas de vidrio en la que las botellas experimentan un rayado considerable cuando se mueven en la cadena y cuando experimentan la presión de la cadena. El revestimiento necesita resistir y absorber estas presiones de impacto con un daño muy mínimo de la superficie, conservar una transparencia óptica excelente y a continuación recuperarse rápidamente después de la exposición cáustica.

- 25 Los Ejemplos D, E y F muestran que a medida que la cantidad de Bayhidrol® XP 2637 aumentó en la formulación, la película presentaba una mejora de flexibilidad (mostrada por la disminución de microdureza) mientras que aún mantenía una buena adhesión, tenacidad y resistencia cáustica.

- 30 El uso de Bayhidrol® XP 2637 también amplió la libertad de formulación desde proporciones de NCO:OH bajas hasta proporciones de NCO:OH altas sin ninguna pérdida en las propiedades de rendimiento de los revestimientos. Los Ejemplos G, H y I demuestran el uso de formulaciones con un amplio intervalo, en concreto proporciones de NCO:OH de 0,2:1 y 20:1. El Ejemplo L muestra una formulación con una mezcla de polioles y una mezcla de poliisocianatos bloqueados. Esta formulación resultó en un revestimiento con una mayor dureza como se muestra en la lectura de microindentación de Fischer. La adición de Bayhidrol® XP 2637 a esta formulación (ejemplo M) ayudó a mejorar la flexibilidad sin pérdida en otras propiedades.

- 35 El uso de un reticulador adicional tal como melamina junto con la reacción de NCO y OH para proporcionar una reticulación secundaria se conoce en la industria. Esta forma tradicional de usar la melamina como reticulador secundario para mejorar la dureza y la resistencia cáustica no proporcionó el mismo rendimiento en los revestimientos que el Bayhidrol® XP 2637. Comparando los ejemplos J, I y K que tienen todas las proporciones de NCO:OH similares de 0,2:1, la adición de melamina (Cymel 327) introdujo más carácter quebradizo lo que condujo a una menor resistencia de impacto. Se observaron tipos de resultados similares con otro conjunto de ejemplos L, M y O que tenían todas una proporción de NCO:OH de 1,04:1, en los que incluso la formulación con menor contenido de melamina resultó en una mala resistencia de impacto. Se muestra una formulación de control con Bayhidrol® XP 2637 como referencia en el ejemplo P.

Tabla 1

Materiales de partida (peso real, g)	A (comp)	B	C	D	E	F	G	H	I
Dispersión del Ej. 1	37	31,74	31,74	27,79	24,71	22,25	4,38	1,5	59,57
Bayhidrol A XP 2695									
Bayhidrol XP 2637			13,94	24,4	32,55	39,08	24,4	50	19,6

ES 2 486 678 T3

(continuación)

Materiales de partida (peso real, g)	A (comp)	B	C	D	E	F	G	H	I
Poliisocianato del Ej. 2	61	52,32	52,32	45,81	40,74	36,67	69,22	46,5	18,83
Cymel 327									
Bayhydur BL XP 2669									
Bayhydur TP LS 2310									
Impranil DLC-F		13,94							
Dipropilenglicol	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
Silquest A-189 Silane	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Dynasylan AMEO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Resultados de formulación									
NCO:OH	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	1,04	9,99	19,61	0,2
Propiedades de revestimiento									
AFT FISHER (mils) [μm]	0,56 [14,2]	0,42 [10,7]	0,47 [11,9]	0,59 [15,0]	0,72 [18,3]	0,54 [13,7]	0,54 [13,7]	0,42 [10,7]	0,54 [13,7]
DIRECTA (in-lbs) [N.m]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]
INVERSA (in-lbs) [N.m]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]
Microdureza de Fischer (N/mm^2)	103	64	65	42	34	28	31	14	43
Adhesión cáustica antes (marca)	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado
Adhesión cáustica después (marca)	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado
Pérdida de película cáustica después (mg)	13,6	17,2	15,0	12,6	10,1	9,4	19,9	9,8	16,6

Tabla 2

Materiales de partida (peso real, g)	J (comp)	K (comp)	L (comp)	M	O (comp)	P (comp)	Q	R	S
Dispersión del Ej. 1	74,46	40,46	17,35	15,58	16,46		36,0	14,4	1,14
Bayhidrol A XP 2695			17,35	15,58	16,44				
Bayhidrol XP 2637				10		98	5,00	60,0.	95,0
Poliisocianato del Ej. 2	23,54	12,8	21,1	18,95	20		59,0	23,6	1,87
Cymel 327		44,8			5				
Bayhydur BL XP 2669			21,1	18,95	20				
Bayhydur TP LS 2310			21,1	18,95	20				
Impranil DLC-F									
Dipropilenglicol	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6	1,60	1,60	1,60
Silquest A-189 Silane	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,20	0,20	0,20
Dynasylan AMEO	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,20	0,20	0,20

(continuación)

Materiales de partida (peso real, g)	J (comp)	K (comp)	L (comp)	M	O (comp)	P (comp)	Q	R	S
Resultados de formulación									
NCO:OH	0,2	0,2	1,04	1,04	1,04	N/A	1,04	1,04	1,04
Propiedades de revestimiento									
AFT FISHER (mils) [µm]	0,67 [17,0]	0,58 [14,7]	0,52 [13,2]	0,62 [15,7]	0,54 [13,7]	0,51 [13,0]	0,37 [9,40]	0,38 [9,65]	0,39 [9,91]
DIRECTA (in-lbs) [N.m]	160 [18,1]	20 [2,3]	160 [18,1]	160 [18,1]	40 [4,5]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]
INVERSA (in-lbs) [N.m]	160 [18,1]	10 [1,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	10 [1,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]	160 [18,1]
Microdureza de Fischer (N/mm ²)	79	17	170	117	168	5	83,7	15,9	9,3
Adhesión cáustica antes (marca)	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado
Adhesión cáustica después (marca)	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado	Pasado
Pérdida de película cáustica después (mg)	16,3	19,2	8,0	6,7	14,7	7,3	13,6	16,7	16,2

La formulación pigmentada se prepara como sigue a continuación. Se mezclaron 87,33 partes de la formulación que se muestra en el ejemplo C con 12,67 partes de pasta de pigmento rojo para preparar una formulación de revestimiento de color rojo. De forma análoga, se mezclaron 93,72 partes de la formulación que se muestra en el ejemplo D con 6,28 partes de pasta de pigmento negro para preparar una formulación de revestimiento de color negro. Además, se mezclaron 76,78 partes de la formulación que se muestra en el ejemplo E con 23,22 partes de pasta de pigmento de aluminio para preparar una formulación de revestimiento metálica. Las formulaciones se aplicaron sobre las botellas y se curaron a 170 °C durante 30 min. Los revestimientos resultantes tuvieron una adhesión y una resistencia cáustica excelentes.

5

10

Aunque la invención se ha descrito con detalle en lo expuesto anteriormente con fines ilustrativos, se ha de entender que tal detalle es únicamente con ese fin y que los expertos en la materia pueden realizar variaciones en la misma sin apartarse del espíritu y el alcance de la invención excepto en lo que puede quedar limitada por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES**1. Composición de revestimiento de poliuretano acuosa que comprende:**

1) de un 1 a un 99 % en peso en base al polímero sólido del producto de reacción de:

a) un componente de poliol, que es soluble o dispersable en agua y es el producto de reacción de un componente de poliisocianato que contiene de un 50 a un 100 % en peso de un diisocianato alifático, un componente de poliol que contiene uno o más poliéter polioles y que tiene un índice de OH de 25 a 350 mg de KOH/g de sólidos y un componente reactivo con isocianato que contiene al menos un grupo capaz de formación de sal; y

b) un componente de poliisocianato, que es soluble o dispersable en agua, que tiene grupos isocianato bloqueados y es el producto de reacción de uno o más poliisocianatos que tienen un contenido de grupos isocianurato de 0 a un 30 % en peso, un agente bloqueante monofuncional, reversible para grupos isocianato, un componente hidrófilo no iónico y un componente estabilizante que tiene de 1 a 2 grupos hidrazida y un peso molecular de 74 a 300 g/mol; y

2) de un 1 a un 99 % en peso en base al polímero sólido de una dispersión de poliuretano acuosa preparada a partir de al menos un policarbonato poliol,

en la que el % en peso total de los componentes 1) y 2) suma hasta un 100 %.

2. La composición de revestimiento de poliuretano acuosa de la reivindicación 1, en la que:

el componente a) comprende el producto de reacción de

A1) de un 20 a un 60 % en peso de un componente de poliisocianato que contiene de un 50 a un 100 % en peso de un diisocianato alifático y de 0 a un 50 % en peso de otros poliisocianatos orgánicos que tienen un peso molecular de 140 a 1500 g/mol,

B1) de un 20 a un 60 % en peso de un componente de poliol que contiene uno o más poliéter polioles y que tiene un índice de OH de 25 a 350 mg de KOH/g de sólidos,

C1) de un 2 a un 12 % en peso de un componente aniónico o aniónico potencial que contiene uno o más compuestos que tienen al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo capaz de formación de sal, que puede estar presente opcionalmente en una forma al menos parcialmente neutralizada,

D1) de 0 a un 12 % en peso de un componente hidrófilo no iónico que contiene uno o más compuestos que son mono o difuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato y tienen al menos una cadena de poliéter hidrófila lateral o terminal,

E1) de 0 a un 15 % en peso de uno o más alcoholes polihídricos que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo y un peso molecular de 62 a 250 g/mol,

F1) de 0 a un 15 % en peso de una o más poliaminas (ciclo)alifáticas que tienen de 2 a 4 grupos amino y un peso molecular de 60 a 300 g/mol,

G1) de 0 a un 30 % en peso de uno o más compuestos de poliamino/hidroxilo (ciclo)alifáticos que tienen un total de 2 a 4 grupos hidroxilo y amino y un peso molecular de 61 a 300 g/mol y

H1) de 0 a un 15 % en peso de uno o más componentes estabilizantes que son mono o difuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato y tienen de 1 a 2 grupos hidrazida y un peso molecular de 74 a 300 g/mol,

en la que los porcentajes de A1) a H1) suman hasta un 100 % y

el componente b) comprende el producto de reacción de

A2) de un 40 a un 80 % en peso de un poliisocianato que tiene un contenido de grupos isocianurato (calculado como $C_3N_3O_3$; peso molecular = 126 g/mol) de 0 a un 30 % en peso y se prepara a partir de uno o más diisocianatos que tienen un peso molecular de 140 a 350 g/mol con

B2) de un 5 a un 30 % en peso de uno o más agentes bloqueantes reversibles para grupos isocianato que son monofuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato,

C2) de 0 a un 15 % en peso de un componente aniónico o aniónico potencial que contiene uno o más compuestos que tienen al menos un grupo reactivo con isocianato y al menos un grupo capaz de formación de sal, que puede estar presente opcionalmente en una forma al menos parcialmente neutralizada,

D2) de un 5 a un 30 % en peso de un componente hidrófilo no iónico que contiene uno o más compuestos que son mono o difuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato y tiene al menos una cadena de poliéter hidrófila lateral o terminal,

E2) de 0 a un 15 % en peso de uno o más alcoholes polihídricos que tienen de 2 a 4 grupos hidroxilo y un peso molecular de 62 a 250 g/mol,

F2) de 0 a un 15 % en peso de una o más poliaminas (ciclo)alifáticas que tienen de 2 a 4 grupos amino y un peso molecular de 60 a 300 g/mol y

G2) de 0,5 a un 15 % en peso de uno o más componentes estabilizantes que son mono o difuncionales para los fines de la reacción de adición de isocianato y tienen de 1 a 2 grupos hidrazida y un peso molecular de 74 a 300 g/mol,

en la que los porcentajes de A2) a G2) suman hasta un 100 %, con la condición de que la proporción equivalente de los grupos isocianato bloqueados del componente b) con respecto a los grupos hidroxilo del componente a) sea al menos 0,05:1.

3. La composición de la reivindicación 1 o 2, que comprende además un promotor de adhesión.

5 4. La composición de la reivindicación 3, en la que el promotor de adhesión comprende al menos un compuesto con funcionalidad silano.

5. La composición de la reivindicación 3, en la que el promotor de adhesión se selecciona entre el grupo que consiste en γ -mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, hidrolizado de 3-aminopropilsilano, 3-glicidiloxipropiltriethoxisilano y las mezclas de los mismos.

10 6. La composición de la reivindicación 1 o 2, en la que el componente a) comprende además una dispersión poliacrílica con funcionalidad hidroxilo.

7. La composición de la reivindicación 2, en la que el componente b) se prepara a partir de una mezcla de poliisocianatos bloqueados, preparándose los poliisocianatos bloqueados a partir de diisocianatos seleccionados entre el grupo que consiste en 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 1,6-diisocianatoheptano y las mezclas de estos diisocianatos.

8. La composición de la reivindicación 1, que comprende, en base a a) y b) de un 5 a un 95 % en peso del componente a), de un 5 a un 95 % en peso del componente b), y en base a los polímeros sólidos de los componentes 1) y 2), de un 1 a un 99 % en peso del componente 1) y de un 1 a un 99 % en peso del componente 2), siendo independientemente el total de los componentes a) y b) un 100 % en peso, y siendo los totales de 1) y 2) un 100 % en peso.

9. La composición de la reivindicación 1, en la que la proporción equivalente de los grupos isocianato bloqueados del componente b) con respecto a los grupos hidroxilo del componente a) está entre 1:1 y 10:1.

10. La composición de la reivindicación 1, en la que la dispersión de poliuretano acuosa está **caracterizada por** una temperatura de transición vítrea, T_g, entre -60 °C y 0 °C según se mide mediante la norma ASTM E2602-09 a una velocidad de calentamiento de 20 °C por minuto.

11. La composición de la reivindicación 1, en la que la dispersión de poliuretano acuosa tiene una viscosidad a 25 °C entre 50 y 1000 mPa·s a una concentración de un 40 % en peso según se mide mediante la norma ASTM D2196-05.

12. La composición de la reivindicación 1, en la que la dispersión de poliuretano acuosa se prepara a partir de al menos un policarbonato poliol y un isocianato seleccionado entre el grupo que consiste en 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno y 1-metil-2,4(2,6)-diisocianatociclohexano y sus mezclas.

13. La composición de la reivindicación 12, en la que el policarbonato poliol tiene un intervalo de peso molecular promedio en número de 500 a 6000 g/mol.

14. Sustrato revestido al menos parcialmente con la composición de revestimiento de la reivindicación 1.

15. El sustrato de la reivindicación 14, en el que el sustrato es vidrio.

16. Botella de vidrio revestida al menos parcialmente con la composición de revestimiento de la reivindicación 1.

17. La botella de vidrio de la reivindicación 16, en la que la botella de vidrio es una botella de vidrio rellenable.

18. La botella de vidrio de la reivindicación 16, en la que la botella de vidrio es una botella de vidrio no rellenable.

19. La botella de vidrio de la reivindicación 16, en la que la composición de revestimiento se aplica al menos parcialmente sobre un revestimiento orgánico o inorgánico decorativo en la botella de vidrio.

20. La botella de vidrio de la reivindicación 16, en la que la botella de vidrio se trata con un revestimiento de imprimación antes de la aplicación de la composición de revestimiento.

21. La composición de la reivindicación 1 que comprende además pigmentos y colorantes.

22. La composición de la reivindicación 1, que comprende, en base a a) y b) de un 10 a un 90 % en peso del componente a), de un 10 a un 90 % en peso del componente b), y en base a los polímeros sólidos de los componentes 1) y 2), de un 15 a un 85 % en peso del componente 1) y de un 15 a un 85 % en peso del componente 2), en la que independientemente el total de los componentes a) y b) es un 100 % en peso, y el total de 1) y 2) es un 100 % en peso.

23. La composición de la reivindicación 1, que comprende, en base a a) y b) de un 15 a un 85 % en peso del componente a), de un 15 a un 85 % en peso del componente b), y en base a los polímeros sólidos de los componentes 1) y 2), de un 50 a un 80 % en peso del componente 1) y de un 20 a un 50 % en peso del componente 2), en la que independientemente el total de los componentes a) y b) es un 100 % en peso, y el total de 1) y 2) es un 100 % en peso.
- 5