

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 517 815**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2003 E 03024614 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.10.2014 EP 1418192**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de sistemas de recubrimiento acuosos a base de resinas de poliuretano diluibles en agua**

30 Prioridad:

07.11.2002 DE 10251797

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

04.11.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**MELCHORS, MARTIN, DR.;
MÜNZMAY, THOMAS, DR.;
POHL, TORSTEN, DR. y
KLIPPERT, UWE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 517 815 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

Procedimiento de fabricación de sistemas de recubrimiento acuosos a base de resinas de poliuretano diluibles en agua

5 La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de resinas de poliuretano no acuosas, disueltas, dispersables en agua, con un contenido de grupos carbonato alto, así como a su uso.

10 "El efecto de suavidad al tacto", en el contexto de la presente invención, se refiere a una sensación al tacto (háptica) particular de la superficie barnizada. Esta háptica se puede explicar con términos como sedoso, suave, gomoso o cálido, mientras que, por ejemplo, la superficie de una carrocería de automóvil barnizada o también una placa de plástico (por ejemplo ABS, makrolon) no barnizada o recubierta con una capa transparente o de cubierta o de plexiglas es fría y lisa. En el documento EPA 0529094 se describe, por ejemplo, un recubrimiento de superficie basado en disolvente con un efecto de suavidad al tacto, obteniéndose esta háptica en este caso mediante la combinación de una resina de uretano con partículas elásticas o un material inorgánico poroso.

15 Los agentes de recubrimiento acuosos modernos pueden sustituir en muchas aplicaciones a aglutinantes disueltos en disolventes orgánicos. Para algunas aplicaciones con perfiles de exigencias especiales, tales como, por ejemplo, el barnizado de sustratos, en particular de sustratos de plástico con barnices con efecto de suavidad al tacto, los aglutinantes acuosos son, hasta la fecha, no obstante, inadecuados para cumplir con todas las exigencias establecidas, en particular también con respecto a las propiedades de resistencia de la película. Por lo tanto, por ejemplo en el documento EP-A 0 358 979 se describen sistemas reactivos de poliuretano de dos componentes a base de dispersiones secundarias de polímeros de vinilo y reticulantes de poliisocianato, que presentan ya un nivel de propiedades bueno, en particular con respecto a la resistencia a disolventes y productos químicos. De todas las maneras, no se puede lograr con estos agentes de recubrimiento la háptica de suavidad al tacto exigida.

20 En el documento EP-A 0 669 352 se describen dispersiones de poliesterpoliuretano acuosas especiales que, en combinación con resinas de reticulantes, así como dado el caso dispersiones de poliuretano lineales exentas de grupos hidroxilo, pueden endurecerse dando recubrimientos con un efecto de suavidad al tacto bueno, una buena mecánica de película y una resistencia a disolventes generalmente satisfactoria. Para algunas aplicaciones, no obstante, son las propiedades de resistencia, en particular la resistencia frente a la leche solar, aún susceptibles de mejora.

25 En el documento EP-A 0 926 172 se describen barnices de poliuretano de dos componentes (2K) en los que mediante el uso de poliisocianatos modificados con ésteres especiales se puede mejorar la resistencia frente a la leche solar (penetración en la película con deterioro o despegado). A este respecto, como aglutinantes se usan mezclas de dispersiones de poliesterpoliol hidrofílicas con carboxilato y/o sulfonato con dispersiones de poliuretano hidrofílicas con carboxilato y/o sulfato físicamente secantes.

30 Un objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de fabricación de una resina de poliuretano nueva que pueda procesarse para dar agentes de recubrimiento acuosos que presenten unas propiedades de resistencia buenas, en particular frente al deterioro por la acción de la leche solar ("resistencia a la loción de bronceado") y simultáneamente un efecto de suavidad al tacto destacado. Además, las resinas de poliuretano deberían poder procesarse sin problemas con los poliisocianatos hidrofílicos o no hidrofílicos disponibles comercialmente para dar sistemas de barniz.

35 Un objetivo de la presente invención es un procedimiento de fabricación de sistemas de recubrimiento acuosos en el que la resina de poliuretano diluible en agua que puede obtenerse mediante reacción de

A1) al menos un policarbonato polioli de peso molecular Mn de 400 a 6.000 Da,

A2) dado el caso un poliesterpoliol distinto del componente (A1) de peso molecular numérico medio Mn de 400 a 6.000 Da,

40 A3) dado el caso un compuesto de bajo peso molecular que contiene dos o más grupos hidroxilo y/o amino de peso molecular de 62 a 400 Da,

A4) dado el caso un compuesto que es monofuncional con respecto a la reacción con grupos NCO o que contiene átomos de hidrógeno activos de distinta reactividad, encontrándose estos elementos constituyentes en cada caso en los extremos de la cadena de polímeros que contienen grupos uretano,

45 A5) al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato y al menos un grupo capaz de formar aniones y

A6) uno o varios poliisocianatos,

conteniendo la resina de poliuretano producida un contenido de grupos carbonato $O(C=O)O$ incorporados del 5,8 al 20,0 % en peso, preferentemente del 7,0 al 14,0 % en peso, de modo particularmente del 8,0 al 12,0 % en peso, y siendo el contenido en sólidos de al menos el 70 % en peso, estando constituido el resto que falta hasta el 100 % en

peso por disolventes inertes frente a grupos isocianatos, así como dado el caso coadyuvantes y aditivos habituales en barnices, se incorpora a una fase acuosa que contiene al menos una dispersión de poliuretano acuosa con un contenido de OH de < 0,5 % en peso y dado el caso coadyuvantes y aditivos y, a continuación, se dispersa en este barniz de base acuoso al menos un componente reticulante, así como dado el caso otros coadyuvantes y aditivos.

- 5 Las resinas de poliuretano diluibles en agua poseen en general un peso molecular promedio Mn de 1.000 a 30.000 Da, preferentemente de 1.500 a 10.000 Da, un índice de acidez de 10 a 80, preferentemente de 15 a 40 mg de KOH/g y un contenido de OH del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1,0 al 3,5 % en peso. El contenido en sólidos de las resinas de poliuretano es al menos del 50 % en peso, preferentemente al menos el 70 % en peso y de modo particularmente preferente del 75 al 90 % en peso. El resto que falta hasta el 100 % en peso está constituido por disolventes inertes frente a grupos isocianato, así como dado el caso coadyuvantes y aditivos habituales en barnices.

El poliuretano posee habitualmente un contenido de OH < 0,2 % en peso.

Las resinas de poliuretano están constituidas por

- 15 A1) del 25 al 80 % en peso, preferentemente del 30 al 70 % en peso, de al menos un policarbonato polioli de peso molecular Mn de 400 a 6.000 Da, que presenta un contenido en grupos carbonato de al menos el 10 % en peso,
- A2) del 0 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso, de al menos un poliesterpoliol distinto del componente (A1) de peso molecular numérico medio Mn de 400 a 6.000 Da,
- A3) del 0 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 15 % en peso, de al menos un compuesto de bajo peso molecular que contiene dos o más grupos hidroxilo y/o amino de peso molecular de 60 a 400 Da,
- 20 A4) del 0 al 10 % en peso, preferentemente el 0 % en peso, de al menos un compuesto que es monofuncional con respecto a la reacción con grupos NCO o que contiene átomos de hidrógeno activos de distinta reactividad, encontrándose estos elementos constituyentes en cada caso en los extremos de la cadena de polímeros que contienen grupos uretano,
- 25 A5) del 2 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 8 % en peso, de al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato y al menos un grupo capaz de formar aniones y
- A6) del 5 al 50 % en peso, preferentemente del 8 al 30 % en peso, de uno o varios poliisocianatos,

siendo la suma de los componentes el 100 % en peso.

- 30 Como componente (A1) se consideran policarbonatos que presentan grupos hidroxilo de peso molecular Mn de 400 a 6.000 Da, preferentemente de 600 a 3.000 Da, que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno con polioles, preferentemente dioles. Como dioles de este tipo se consideran, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3,dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, pero también dioles modificados con lactona. Preferentemente el componente de diol contiene del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, preferentemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, preferentemente los que además de grupos OH terminales presentan grupos éster o éter, por ejemplo productos que se han obtenido mediante reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferentemente de 1 a 2 moles, de caprolactona o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo para dar di- o trihexilenglicol. También pueden usarse los polieter-policarbonatodiolos descritos en el documento DE-A 3717060.

- 40 Preferentemente, los hidroxilpolicarbonatos (A1) son lineales. Pueden ramificarse fácilmente, sin embargo, dado el caso, mediante introducción de componentes polifuncionales, en particular de polioles de bajo peso molecular. Para ello son adecuados, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, trimetiloletano, pentaeritritol, quitinol, manitol y sorbitol, glicósido de metilo o 1,3,4,6-dianhidrohexitol.

- 45 Los poliesterpolioles que pueden usarse como componente (A2) presentan un peso molecular Mn de 400 a 6.000 Da, preferentemente de 600 a 3.000 Da. Su índice de hidroxilo es, en general, de 22 a 400, preferentemente de 50 a 200 y de modo particularmente preferente de 80 a 160 mg de KOH/g. La funcionalidad OH se encuentra en el intervalo de 1,5 a 6, preferentemente de 1,8 a 3 y de modo particularmente preferente de 1,9 a 2,5.

- 50 Compuestos muy adecuados son los policondensados conocidos de por sí de di- y dado el caso poli(tri, tetra)oles y ácidos di- y dado el caso poli(tri, tetra)carboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos. En vez de ácidos policarboxílicos libres también pueden usarse los anhídridos de los ácidos policarboxílicos correspondientes o los ésteres de los ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores para la preparación de los poliésteres. Ejemplos de dioles adecuados son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles tales como polietilenglicol, además de propanodiol o butanodiol(1,4), siendo preferentes hexanodiol(1,6), neopentilglicol o éster

neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico. Dado el caso también pueden usarse conjuntamente polioles tales como trimetilolpropano, glicerina, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o isocianurato de trishidroxietilo.

5 Ácidos dicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico, ácido 2,2-dimetilsuccínico. Los anhídridos posibles de estos ácidos también son adecuados. En el contexto de la presente invención están siempre comprendidos los anhídridos en la expresión "ácido".

10 También pueden usarse ácidos monocarboxílicos tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico, siempre que la funcionalidad promedio del poliol sea superior a 2. Son preferentes los ácidos alifáticos o aromáticos saturados, tales como ácido adípico o ácido isoftálico. Dado el caso también pueden usarse conjuntamente pequeñas cantidades de ácido policarboxílico, tal como ácido trimelítico.

15 Los ácidos hidrocarboxílicos que también pueden usarse como reactivos en la preparación de un poliesterpoliol con grupos hidroxilo terminales son, por ejemplo, ácido hidroxicapróico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico o ácido hidroxisteárico y similares. Las lactonas adecuadas son, por ejemplo, caprolactona o butirólactona.

Los compuestos del componente (A2) pueden contener al menos parcialmente también grupos amino primarios o secundarios como grupos reactivos frente a isocianato.

20 Los polioles de bajo peso molecular (A3) se usan generalmente con el fin de reforzar y/o ramificar la cadena polimérica. El peso molecular se encuentra en el intervalo de 60 a 400 Da, preferentemente de 62 a 200 Da. Pueden contener grupos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Polioles (A3) adecuados son compuestos con hasta aproximadamente 20 átomos de carbono en cada molécula, tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, hidroquinonadihidroxietiléter, bisfenol A [2,2-bis(4-hidroxifenil)propano], bisfenol A hidratado [2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano], así como sus mezclas, trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol. También pueden usarse ésteres de dioles, tales como, por ejemplo, éster □-hidroxibutílico del ácido □-hidroxicapróico, éster □-hidroxihexílico del ácido □-hidroxibutírico, éster □-hidroxietílico del ácido adípico o éster bis(□-hidroxietílico) del ácido tereftálico.

30 También pueden usarse di- o poliaminas, así como hidrazidas como (A3), por ejemplo 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, la mezcla de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 2-metilpentametildiamina, dietilentriammina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, α,α,α',α'-tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina y 4,4-diaminodicyclohexilmetano, dimetiletildiamina, hidrazida o hidrazida del ácido adípico. Preferentemente, el componente (A3) comprende al menos el 2 % en peso, con respecto a los componentes (A1) a (A6), de al menos un compuesto trifuncional o con funcionalidad más elevada con respecto a la reacción con grupos NCO.

35 La resina de poliuretano puede contener también elementos constituyentes (A4) que en cada caso se encuentran en los extremos de la cadena y cierran la misma. Estos constituyentes se derivan, por una parte, de compuestos reactivos con grupos NCO monofuncionales, tales como monoaminas, en particular monoaminas secundarias o monoalcoholes. En este caso se pueden mencionar, por ejemplo, metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina, o sus derivados sustituidos, amidaminas de diaminas primarias y ácidos monocarboxílicos, monocetimas de diaminas primarias, aminas primarias/terciarias, tales como N,N-dimetilaminopropilamina.

45 También son adecuados como componente (A4) compuestos que contienen átomos de hidrógeno activos con distinta reactividad frente a grupos isocianato tales como compuestos que además de un grupo amino primario también presentan grupos amino secundarios o además de un grupo OH también presentan grupos COOH o además de un grupo amino (primario o secundario) también presentan grupos OH. Son preferentes compuestos (A4) que además de un grupo amino (primario o secundario) también presentan grupos OH. Ejemplos de los mismos son aminas primarias/secundarias, tales como 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, ácidos monohidroxicarboxílicos, tales como ácido hidroxiacético, ácido láctico o ácido málico, además de alcanolaminas tales como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina y de modo particularmente preferente dietanolamina. De este modo pueden introducirse adicionalmente grupos funcionales en el producto polimérico final.

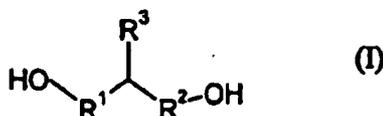
55 Compuestos iónicos o potencialmente iónicos adecuados como componente (A5) son, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidrosulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos y sus sales, tales como ácidos hidroxicarboxílicos, ácido hidroxipiválico, N-(2-aminoetil)-β-alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiaminopropil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamino-β-etilsulfónico, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, el agente de hidrofiliación según el ejemplo 1 del documento EP-A0916647 y sus sales alcalinas y/o de amonio, el aducto de bisulfito de sodio con buten-2-diol-1,4-

polietersulfonato o el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃ (por ejemplo, en el documento DE-A2446440, páginas 5-9, fórmula I-III). Los compuestos iónicos o potencialmente iónicos (A5) preferentes son los que disponen de grupos carboxi y/o carboxilato. Los compuestos iónicos (A5) particularmente preferentes son ácidos dihidroxicarboxílicos, en particular ácidos de α,α -dimetilolalcano, tales como ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico, ácido 2,2-dimetilolpentanoico o ácido dihidroxisuccínico.

Son preferentes las resinas de poliuretano exentas de grupos de ácido sulfónico.

Los componentes (A1) a (A5) también pueden contener enlaces dobles C=C, que proceden, por ejemplo, de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga o alcoholes grasos. Una funcionalización con enlaces dobles olefínicos es posible, también, por ejemplo, mediante la introducción de grupos alílicos o de ácido acrílico o ácido metacrílicos, así como sus ésteres correspondientes.

Además, los componentes (A1) a (A5) también pueden contener compuestos con actividad hidrofílica no iónica, por ejemplo polioxialquilenéter con al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción del 30 % en peso al 100 % en peso de elementos constituyentes que están derivados de óxido de etileno. Se consideran poliéteres construidos de forma lineal de una funcionalidad de entre 1 y 3, pero también compuestos de la fórmula general (I),



en la que

R¹ y R² significan independientemente uno de otro en cada caso un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C, que pueden estar interrumpidos por átomos de oxígeno y/o de nitrógeno, y

R³ representa un poliéster, o preferentemente poliéter, no terminado en hidroxilo, en particular un resto de poli(óxido de etileno) terminado en alcoxi.

Los poliisocianatos adecuados como componente (A6) son, por ejemplo, diisocianatos con un intervalo de peso molecular de 140 a 400 con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-2-metiletil)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftalina o mezclas discrecionales de estos diisocianatos. Preferentemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianatos unidos exclusivamente de forma alifática y/o cicloalifática. Los componentes de partida (A6) particularmente preferentes son poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

Además de estos diisocianatos sencillos también son adecuados los poliisocianatos que contienen heteroátomos en el resto unido a los grupos isocianato y/o poseen una funcionalidad superior a 2 grupos NCO por molécula. Los mencionados en primer lugar son, por ejemplo, poliisocianatos constituidos por al menos dos diisocianatos, preparados mediante modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, carbodiimida, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona, pudiendo mencionarse como ejemplo un poliisocianato no modificado con más de 2 grupos NCO por molécula, por ejemplo 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato).

También es un objetivo de la invención un procedimiento de fabricación de las resinas de poliuretano, caracterizado porque se prepara a partir de los componentes (A1), (A5) y (A6) y dado el caso de los componentes (A2) a (A4) un poliuretano con funcionalidad OH y/o NH en un disolvente inerte frente a grupos isocianato.

La fabricación de las resinas de poliuretano diluibles en agua puede realizarse, por ejemplo, de modo que en primer lugar se prepare un prepolímero con funcionalidad isocianato a partir del componente (A6) y los componentes (A1) y (A5) y dado el caso (A2), (A3) o (A4) y se obtenga en una segunda etapa de reacción mediante reacción con uno o varios de los compuestos (A3), (A4) o dado el caso (A2) en un medio de disolvente inerte frente a grupos NCO un poliuretano con funcionalidad OH y/o NH tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0355682, página 4, líneas 39 - 45.

La fabricación se realiza en una forma de realización preferente de modo que la resina de poliuretano que contiene grupos OH y/o NH se forme directamente mediante reacción de los componentes (A1) a (A6) en un medio no acuoso, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0427028, página 4, línea 54 – página 5, línea 1.

5 La reacción de uretanización en la preparación del prepolímero se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 0 °C a 140 °C, dependiendo de la reactividad del isocianato usado. Para acelerar la reacción de uretanización pueden usarse catalizadores adecuados, como los que conoce el experto para acelerar la reacción de NCO-OH. Ejemplos son aminas terciarias tales como, por ejemplo, trietilamina, compuestos de organoestaño tales como, por ejemplo, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o bis(2-etilhexanoato) de estaño u otros compuestos organometálicos.

10 La reacción de uretanización se lleva a cabo preferentemente en presencia de disolventes inactivos frente a grupos isocianato. Entre los mismos se consideran particularmente los disolventes que son compatibles con agua, tales como, por ejemplo éteres, cetonas y ésteres, así como N-metilpirrolidona. La cantidad de estos disolventes no supera, convenientemente, el 30 % en peso y se encuentra preferentemente en el intervalo del 10 al 25 % en peso, en cada caso con respecto a la suma de resina de poliuretano y disolvente. A este respecto, puede añadirse el polliisocianato (A6) a la solución de los componentes restantes en continuo.

15 Los grupos ácidos introducidos en la resina de poliuretano mediante el componente (A5) pueden neutralizarse al menos parcialmente. Para la neutralización son particularmente adecuadas aminas terciarias, por ejemplo trietilamina con 1 a 12, preferentemente 1 a 6 átomos de C, en cada resto alquilo. Ejemplos de las mismas son trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, tripropilamina y diisopropiletilamina. Los restos alquilo pueden portar también, por ejemplo, grupos hidroxilo, tal como en las dialquilmmonoalcanol-, alquildialcanol- y trialcanolaminas. Ejemplo de ello es la dimetiletanolamina, que sirve preferentemente como agente de neutralización. Como agente de neutralización se pueden usar dado el caso también bases inorgánicas tales como solución acuosa de amoniaco o hidróxido de sodio o de potasio. El agente de neutralización se usa en una relación molar con respecto a los grupos ácido del prepolímero de 0,3:1 a 1,3:1, preferentemente de 0,4:1 a 1:1.

25 La neutralización de los grupos COOH libres de la resina de poliuretano según la invención puede realizarse antes, durante o al finalizar la reacción de uretanización. Preferentemente, la etapa de neutralización se lleva a cabo a continuación de la reacción de uretanización, generalmente entre temperatura ambiente y 80 °C, preferentemente entre 40 y 80 °C. También es posible proporcionar la resina de poliuretano diluible en agua en forma no neutralizada y llevar a cabo la neutralización solo en la preparación del agente de recubrimiento acuoso, por ejemplo introduciendo la resina de poliuretano diluible en agua en la dispersión o las dispersiones de poliuretano exentas de grupos OH.

30 Dado el caso pueden añadirse en la fabricación de la resina de poliuretano para la hidrofiliación adicionalmente a los grupos ácidos, parcialmente unidades monoméricas que contienen óxido de alquileo en forma incorporada o también emulsionantes externos. Los emulsionantes externos que se pueden usarse a este respecto son de naturaleza aniónica y/o no iónica. De los emulsionantes con naturaleza aniónica pueden usarse aquellos con grupos carboxilato, grupos sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato. Son preferentes emulsionantes con grupos sulfato, sulfonato, fosfato o fosfonato. Como emulsionantes externos no ionógenos, que pueden usarse la mayor parte de las veces en combinación con los emulsionantes aniónicos mencionados anteriormente, son adecuados productos de reacción de ácidos carboxílicos alifáticos, aralifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, alcoholes, derivados de fenol o aminas con epóxidos, tales como, por ejemplo, óxido de etileno. Ejemplos de los mismos son productos de reacción de óxido de etileno con ácidos carboxílicos de aceite de ricino, ácido abiótico, con alcoholes de cadena larga tales como alcohol olélico, alcohol láurico, alcohol estearílico, con derivados de fenol tales como, por ejemplo, bencil-, fenolfenoles, nonilfenoles y con aminas de cadena larga tales como, por ejemplo, dodecilamina y esterilamina. Los productos de reacción con óxido de etileno son oligo- y poliéteres con grados de polimerización entre 2 y 100, preferentemente entre 5 y 50. Los emulsionantes externos pueden añadirse en cantidades del 0,1 al 10 % en peso, con respecto a la proporción no volátil de la resina de poliuretano diluible en agua, a la resina de poliuretano diluible en agua u otro componente del sistema de recubrimiento acuoso. Preferentemente, se usan, no obstante, solo grupos ácidos en el contexto de un hidrofiliación puramente interna.

50 Preferentemente, la fabricación del sistema de recubrimiento acuoso se realiza de modo que el componente no acuoso, que contiene la resina de poliuretano, se introduzca con cizallamiento en un componente aglutinante acuoso. En el barniz madre acuoso obtenido de este modo se introduce después en una segunda etapa con cizallamiento el componente reticulante, que preferentemente contiene un polliisocianato con grupos NCO libres. Los coadyuvantes y aditivos habituales en barnices pueden introducirse bien conjuntamente con el componente reticulante, los componentes aglutinantes o posteriormente en el barniz acuoso preparado.

55 Las dispersiones de poliuretano (b) exentas de grupos hidroxilo son bien conocidas en la tecnología de barnices. Preferentemente son, por ejemplo, las dispersiones de poliuretano descritas en el documento DE-A 2651506 (página 6, líneas 1 - 13) o en el documento DE-A 1570615 (página 2, línea 9 - página 3, línea 3), lineales, de peso molecular comparativamente alto (medido en la resina de poliuretano diluible en agua según la invención).

En una forma de realización preferente del sistema de recubrimiento acuoso, que contiene los poliuretanos según la invención, se usan dispersiones de poliuretano exentas de grupos hidroxilo, que además de grupos no iónicos hidrófilos en forma de unidades de poli(óxido de etileno) también contienen grupos aniónicos, preferentemente grupos carboxilato y/o sulfonato, de modo particularmente preferente grupos sulfonato y especialmente sus sales alcalinas como grupos hidrófilos. En la elección de las materias primas debe tenerse en cuenta que se obtenga como resultado un contenido en grupos no iónicos hidrófilos en forma de unidades de poli(óxido de etileno) entre el 0,1 y el 10 % en peso, preferentemente entre el 1 y el 7 % en peso, con respecto a la resina sólida y que el contenido en grupos iónicos sea de 2 a 20, preferentemente de 2,5 a 15 mmol/100 g de resina sólida. En una forma de realización particularmente preferente se usan dispersiones de poliuretano exentas de grupos hidroxilo con un contenido en codisolventes del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso y de modo particularmente preferente del 2,5 al 8 % en peso.

Codisolventes adecuados son los ya descritos anteriormente, siendo preferente la N-metilpirrolidona. La adición de codisolventes puede realizarse en un punto temporal discrecional en el procedimiento de fabricación de las dispersiones de poliuretano exentas de grupos hidroxilo.

Los sistemas de recubrimiento acuosos que contienen las resinas de poliuretano pueden contener dado el caso, también, otros aglutinantes o dispersiones, por ejemplo a base de poliésteres, poliuretanos, poliéteres, poliepóxidos o poliacrilatos y dado el caso pigmentos y otros coadyuvantes y aditivos conocidos en la industria de barnices.

A este respecto, mediante la combinación con reticulantes pueden fabricarse, según la reactividad o, dado el caso, el bloqueo del reticulante, tanto barnices de un componente (1K) como también barnices de dos componentes (2K). A este respecto, por barnices 1K se entiende, en el contexto de la presente invención, agentes de recubrimiento, con los que pueden almacenarse conjuntamente componentes aglutinantes y componentes reticulantes, sin que tenga lugar una reacción de reticulación en una dimensión apreciable o perjudicial para la posterior aplicación. La reacción de reticulación tiene lugar solo durante la aplicación, después de la activación del reticulante. Esta activación puede provocarse, por ejemplo, aumentando la temperatura. Por barnices 2K se entiende, en el contexto de la presente invención, agentes de recubrimiento, con los que deben almacenarse componentes aglutinantes y componentes reticulantes, debido a su alta reactividad, en recipientes separados. Ambos componentes se mezclan solo poco antes de la aplicación y reaccionan después, en general, sin activación adicional. No obstante, para la aceleración de la reacción de reticulación pueden usarse también catalizadores o aplicarse temperaturas más altas.

Reticulantes reactivos con los grupos OH son, por ejemplo, reticulantes de poliisocianato, resinas de amida- y amina-formaldehído, resinas fenólicas, resinas de aldehído y cetona, como por ejemplo resinas de fenilformaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de éster de ácido carbámico, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, resinas de cianamida, resinas de anilina, tal como se describen, por ejemplo, en "Lackkunstharze", H. Wagner, H.F. Sarx, Editorial Carl Hanser, Múnich, 1971. Como reticulantes son preferentes poliisocianatos.

Los poliisocianatos pueden usarse con grupos NCO libres y/o bloqueados. Como dichas resinas de reticulantes son adecuados poliisocianatos bloqueados, por ejemplo a base de isoforondiisocianato, hexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, bis-(4-isocianatociclohexano)-metano o 1,3-diisocianatobenceno o a base de poliisocianatos de barniz tales como poliisocianato que presentan grupos biuret o isocianurato de 1,6-diisocianatohexano, isoforondiisocianato o bis-(4-isocianatociclohexano)-metano o poliisocianatos de barniz que presentan grupos uretano a base de 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno o isoforondiisocianato por una parte y compuestos de polihidroxilo de bajo peso molecular tales como trimetilolpropano, los propanodiolos o butanodiolos isoméricos o mezclas discrecionales de compuestos de polihidroxilo de este tipo por otra parte.

Los agentes de bloqueo adecuados para los poliisocianatos mencionados son, por ejemplo, alcoholes monohidroxílicos tales como metanol, etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, oximas tales como acetoxima, metiletilcetoxima, ciclohexanonoxima, lactamas tales como ϵ -caprolactama, fenoles, aminas tales como diisopropilamina o dibutilamina, dimetilpirazol o triazol, así como el éster metílico del ácido malónico, el éster dietílico del ácido malónico o el éster butílico del ácido malónico.

Es preferente el uso de poliisocianatos hidrófobos o hidrólizados de baja viscosidad con grupos isocianato libres a base de isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, de modo particularmente isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, ya que de este modo puede obtenerse un nivel de estabilidad de la película de barniz particularmente alto. Las ventajas de las dispersiones de aglutinantes aparecen claramente en combinación con estos reticulantes. Estos poliisocianatos presentan a 23 °C, en general, una viscosidad de 10 a 3500 mPas. En caso necesario pueden usarse los poliisocianato en mezcla con cantidades reducidas de disolventes inertes, para reducir la viscosidad a un valor dentro del intervalo mencionado. También pueden usarse triisocianatononano solo o en mezcla como componente reticulante.

La resina de poliuretano diluible en agua descrita en el presente documento y la dispersión de poliuretano exenta de grupos hidroxilo son, en general, lo suficientemente hidrófilas como para garantizar la dispersabilidad de las resinas de reticulantes, siempre que, de todas las maneras, no se trate de sustancias solubles o dispersables en agua. Se

pueden obtener poliisocianatos solubles o dispersables en agua, por ejemplo, mediante modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/o de poli(óxido de etileno) y/o grupos de poli(óxido de etileno) / poli(óxido de propileno).

Es posible la hidrofiliación de los poliisocianatos, por ejemplo, haciéndolos reaccionar con cantidades deficitarias de polieteralcoholes hidrófilos monohidroxílicos. La preparación de poliisocianatos hidrofiliados de este tipo se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0540985 (página 3, línea 55 - página 4, línea 5). Son también muy adecuados los poliisocianatos que contienen grupos afofanato que se describen en el documento EP-A-0959087 (página 3, líneas 39 a 51), que pueden prepararse haciendo reaccionar poliisocianatos con una concentración baja de monómeros con poli(óxido de etileno)-polieteralcoholes en condiciones de alofanatación. También son adecuadas las mezclas de poliisocianatos dispersables en agua a base de triisocianatononanos que se describen en el documento DE-A 10007821 (página 2, línea 66 - página 3, línea 5), y poliisocianatos hidrofiliados con grupos iónicos (grupos sulfonato, fosfonato), tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 10024624 (página 3, líneas 13 a 33). También es posible la hidrofiliación mediante la adición de emulsionantes disponibles en el mercado.

En principio es también posible, naturalmente, el uso de mezclas de distintas resinas de reticulantes.

Como coadyuvantes y aditivos habituales de barnices que, como se ha descrito ya anteriormente, pueden añadirse al sistema de recubrimiento acuoso antes, durante o después de su preparación, como también a los componentes de aglutinantes o reticulantes contenidos en los mismos, se consideran, por ejemplo, desespumantes, espesantes, pigmentos, coadyuvantes de la dispersión, agentes de mateado, catalizadores, inhibidores del desprendimiento de la piel, antisedimentantes o emulsionantes, así como aditivos que pueden reforzar el efecto de suavidad al tacto deseados.

Los agentes de recubrimiento acuosos obtenidos de este modo que contienen la resina de poliuretano son adecuados para todos los sectores de aplicación en los que se usan sistemas acuosos de pintura y de recubrimiento con exigencias altas de estabilidad en la calidad superficial de las películas, por ejemplo para el recubrimiento de superficies de materiales de construcción minerales, barnizado y sellado de madera y materiales de madera, recubrimiento de superficies metálicas (recubrimiento de metales), recubrimiento y barnizado de pavimentos que contienen asfalto o betún, barnizado y sellado de distintas superficies plásticas (recubrimiento de plásticos) y barnices de alto brillo. Preferentemente es adecuado, no obstante, para la producción de barnices con efecto de suavidad al tacto, garantizar una buena resistencia a disolventes y, particularmente, una buena resistencia frente a la leche solar (ensayo de loción de bronceado). Preferentemente, en el barnizado de plásticos o el barnizado de madera se usan dichos agentes de recubrimiento, realizándose el endurecimiento habitualmente a temperaturas entre temperatura ambiente y 130 °C. La tecnología de dos componentes con poliisocianatos no bloqueados como reticulantes permite, a este respecto, el uso de temperaturas de endurecimiento comparativamente reducidas.

Los sistemas de recubrimiento acuosos que contienen los poliuretanos diluibles en agua se usan habitualmente en barnices de una capa o en la capa de barniz transparente o de cubierta (capa superior) de construcciones de varias capas.

La fabricación de los recubrimientos puede realizarse según los distintos procedimientos de pulverización, como por ejemplo un procedimiento de pulverización mediante aire comprimido, sin aire o de pulverización electrostática usando capas de pulverización de un componente o, dado el caso, de dos. Los barnices y sistemas de recubrimiento que contienen las resinas de poliuretano según la invención, también pueden, no obstante, aplicarse mediante otros procedimientos, por ejemplo, usando brocha, rodillo o rasqueta.

Ejemplos

Los ejemplos siguientes sirven para explicar con más detalle la invención, pero sin limitarla. Todos los datos en % se refieren, mientras no se indique lo contrario, al peso. Las mediciones de la viscosidad se llevaron a cabo en un viscosímetro de cono-placa según la norma DIN 53019 a un gradiente de cizallamiento de 40 s⁻¹.

Ejemplo 1 (según la invención)

En un recipiente de reacción de 15 l con agitación, dispositivo de calentamiento y separador de agua con dispositivo de refrigeración se pesan 1.281 g de anhídrido de ácido ftálico, 5.058 g de ácido adípico, 6.387 g de hexanodiol-1,6 y 675 g de neopentilglicol y se calientan en atmósfera de nitrógeno durante una hora a 140 °C. En otras 9 horas se calienta a 220 °C y se condensa a esta temperatura hasta que el índice de acidez sea inferior a 3. La resina de poliéster obtenida de este modo tiene una viscosidad (determinada como tiempo de descarga de una solución de poliéster al 80 % en acetato de metoxipropilo en un recipiente DIN 4 a 23 °C) de 54 segundos y un índice de hidroxilo de 160 mg de KOH/g.

En un recipiente de reacción de 6 l con dispositivo de refrigeración, calentamiento y agitación en una atmósfera de nitrógeno se disponen 1.560 g del poliéster descrito y se calientan conjuntamente con 1.520 g de un poliester carbonatodiol lineal de peso molecular numérico medio de 2.000 (Desmophen® VP LS 2391, Bayer AG Leverkusen, Alemania), 120 g de trimetilpropano, 160 g de ácido dimetilpropiónico, 1.000 g de N-metilpirrolidona y 5 g de octoato de estaño (II) a 130 °C y se homogeneiza durante 30 min. A continuación se enfría a 80 °C, se

añaden 640 g de hexametilendiisocianato con agitación vigorosa, se calienta (aprovechando la exotermia de la reacción) a 140 °C y se mantiene la mezcla a esta temperatura hasta que no se pueda detectar ningún grupo NCO más.

5 A continuación se enfría el poliuretano obtenido de este modo a 90 °C – 100 °C, se añaden 53 g de dimetiletanolamina (grado de neutralización: 50 %), se diluye mediante la adición de 280 g de N-metilpirrolidona y se homogeneiza la mezcla. Después de enfriar se obtiene una resina de poliuretano diluible en agua con un contenido de OH (al 100 %) del 1,4 %, un índice de acidez (al 100 %) de 18,5 y una viscosidad de aproximadamente 20.000 mPas (23 °C; D = 40 s⁻¹) para un contenido en sólidos del 76 % en peso. La resina sólida presenta una proporción de grupos carbonato O(C=O)O del 8,9 % en peso.

10 **Ejemplo 2** (no según la invención)

"Hidroxiesteruretano B" según el documento EP-A 0926172 (página 7, secciones [00640] a [0065]) al 80 % en N-metilpirrolidona. La resina sólida presenta una proporción de grupos carbonato O(C=O)O del 4,7 % en peso.

Ejemplo 3 (no según la invención)

15 En un recipiente de reacción de 6 l con dispositivo de refrigeración, de calentamiento y de agitación en una atmósfera de nitrógeno se disponen 1.170 g del poliéster descrito y se calientan conjuntamente con 1.140 g de un poliester carbonatodiol lineal de peso molecular numérico medio de 2.000 (Desmophen® VP LS 2391, Bayer AG Leverkusen, Alemania), 90 g de trimetilolpropano, 120 g de ácido dimetilolpropiónico, 125 g de N-metilpirrolidona y 3,8 g de octoato de estaño (II) a 130 °C y se homogeneiza durante 30 min. A continuación se enfría a 80 °C, se añaden 480 g de hexametilendiisocianato con agitación vigorosa, se calienta (aprovechando la exotermia de la reacción) a 140 °C y se mantiene la mezcla a esta temperatura hasta que no se pueda detectar ningún grupo NCO más.

20 A continuación se enfría el poliuretano obtenido de este modo a 90 °C – 100 °C, se añaden 39 g de dimetiletanolamina (grado de neutralización: 50 %), se homogeneiza la mezcla durante 15 min y se dispersa con 2.270 g de agua desmineralizada. La dispersión de resina de poliuretano acuosa obtenida de este modo tiene un contenido de OH (al 100 %) del 1,4 %, un índice de acidez (al 100 %) de 18 y una viscosidad de aproximadamente 1500 mPas (23 °C; D = 40 s⁻¹) en caso de un contenido en sólidos del 54,3 % en peso. La resina sólida presenta una proporción de grupos carbonato O(C=O)O del 8,9 % en peso.

Ejemplo 4: Dispersión de poliuretano 4 (Bayhydrol® PR 240, Bayer AG, Leverkusen, Alemania)

30 Dispersión de poliuretano basada en poliéster alifático que contiene grupos hidroxilo hidrofílica con grupos sulfonato con un contenido en sólidos del 40 % en peso, un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 200 nm para un valor del pH de aproximadamente 7; la dispersión está exenta de disolventes orgánicos.

Ejemplo 5: Dispersión de poliuretano 5

35 Se deshidratan 1700 partes en peso de un poliesterdiol a partir de hexanodiol-1,6, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3 y ácido adipico con un índice OH de 66 y 58,5 partes en peso de un polietermonoalcohol a partir de N-butanol, óxido de etileno y óxido de propileno (con una relación molar de 83:17) con un índice OH de 25 a 100 °C a un vacío de 15 hPa. A continuación se interrumpe el vacío con nitrógeno. Después de la adición de 250 partes en peso de N-metilpirrolidona, 250 partes en peso de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato) y 190 partes en peso de hexametilendiisocianato se agita la mezcla a 100 °C hasta que presente un contenido del 4,4 % de NCO. Después de enfriar a 50-60 °C se añaden 3900 partes en peso de acetona exenta de agua. La solución acetónica se enfría a 45 °C. A continuación se permite la alimentación de una mezcla de 107 partes en peso de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (IPDA) en 210 partes en peso de acetona exenta de agua. La reacción es exotérmica. Después de extinguirse la exotermia, se añaden 22 partes en peso de N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato de sodio y 5 partes en peso de monohidrato de hidrazina disueltas en 250 partes en peso de agua. Después de 10 minutos de agitación se introducen lentamente con agitación vigorosa 2700 partes de agua. A este respecto, se forma una dispersión azulada-blanca del sólido en una mezcla de agua y acetona. Después de la eliminación por destilación de la acetona permanece una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 45 ± 1 % en peso.

40 La medición del diámetro de particular por medio de correlación por láser da un valor de aproximadamente 210 nm. La dispersión tiene un tiempo de salida (recipiente DIN de 4 mm) de 22 segundos. La dispersión de poliuretano exenta de grupos hidroxilo obtenida presenta un contenido de codisolventes orgánicos (N-metilpirrolidona) del 4,5 % en peso.

Ejemplos de aplicación: Fabricación de barnices con efecto de suavidad al tacto mateados

55 Para la fabricación del barniz se añaden a 30,9 partes en peso de la dispersión de poliuretano 4 (al 40 %) en tres preparaciones (1, 2, 3), respectivamente 16,3 partes en peso de la resina de poliuretano diluible en agua del ejemplo 1 (al 76 %), 15,5 partes en peso de la resina de poliuretano diluible en agua del ejemplo 2 y 22,8 partes en peso de

la dispersión de poliesterpoliuretano del ejemplo 3 (relación en peso de resina reticulable con respecto a la no funcional en cada caso de 50:50 con respecto a la resina sólida). Para ello se muelen conjuntamente en cada caso 0,2 partes en peso de desespumante DNE (K. Obermayer, Bad Berleburg, Alemania), 0,3 partes en peso de Tego® Wet KL 245 (al 50 % en agua; Tego Chemie, Essen, Alemania), 0,4 partes en peso de Byk® 348 (Byk Chemie, Wesel, Alemania), 1,2 partes en peso de Aquacer® 535 (Byk Chemie, Wesel, Alemania), 2,8 partes en peso de Silitin® Z 86 (Hoffmann & Söhne, Neuburg, Alemania), 4,3 partes en peso de Pergopak® M3 (Martinswerk, Bergheim, Alemania), 1,4 partes en peso de talco IT Extra (Norwegian Talc, Francfort, Alemania), 11,2 partes en peso de Bayferrox® 318 M (Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y 18 partes en peso de agua desmineralizada en un molino de perlas para dar un producto acuoso. Después de un periodo de operación de 16 h a temperatura ambiente se introducen 1,4 partes en peso de agente de mateado OK 412 (Degussa, Francfort, Alemania) por medio de disolvente. Se preparan otras tres preparaciones (4, 5, 6), pero usándose en vez de la dispersión de poliuretano 4, 27,5 partes en peso de la dispersión de poliuretano 5 (al 45 %). Se usan todos los otros componentes en las relaciones de cantidades ya mencionadas.

En caso de usar las soluciones de poliuretano del ejemplo 1 o 2 puede añadirse una cantidad adicional de agua desmineralizada para ajustar la viscosidad deseada del producto o barniz madre. Se obtiene de este modo un barniz madre acuoso estable en almacenamiento con un contenido de aglutinantes de aproximadamente el 27,5 %, un contenido de pigmentos y cargas de aproximadamente el 20,5 % y aditivos de aproximadamente el 2 %. El valor del pH es de $7 \pm 0,5$.

En las preparaciones de barniz madre (1-6) se introduce mediante disolvente una solución al 75 % del reticulante de poliisocianato Bayhydur® 3100 (Bayer AG, Leverkusen, Alemania) en acetato de metoxipropilo, correspondiente a una relación de reticulación NCO:OH de 1,5:1. El barniz así obtenido se aplica mediante pulverización a una placa de plástico (por ejemplo Bayblend® T 65 (mezcla de policarbonato/ABS) (espesor de capa seca 40 µm- 50 µm) y después de 10 min de tiempo de aireación se seca durante 30 min a 80 °C y después 16 h a 60 °C. Se obtiene una película de barniz uniforme mate que es suave y sedosa al tacto (háptica de "suavidad al tacto"). La tabla 1 muestra los resultados de ensayos técnicos de barnices de las combinaciones de aglutinantes 1-6:

Tabla 1: Resultados técnicos de barniz de los barnices con suavidad al tacto según el ejemplo de aplicación

Preparación	Dispersión con funcionalidades OH	Dispersión no funcional	Reticulante	Háptica*	Resistencia a la loción de bronceado 1 h a 74 °C**
1	Ej. 1	Ej. 4	Bayhydur® 3100	1-2	3
2	Ej. 2	Ej. 4	Bayhydur® 3100	1-2	4-5
3	Ej. 3	Ej. 4	Bayhydur® 3100	2-3	5
4	Ej. 1	Ej. 5	Bayhydur® 3100	2-3	2
5	Ej. 2	Ej. 5	Bayhydur® 3100	2	3-4
6	Ej. 3	Ej. 5	Bayhydur® 3100	2-3	3

* Valoración a una escala de 0 - 5 (0 = tacto sedoso, suave, cálido; 5 = tacto duro, liso, frío)

** El ensayo de resistencia frente a leche solar y agentes de protección frente a insectos ("ensayo de loción de bronceado") se realiza según el ensayo de Ford/USA (Engineering material specification/soiling and cleanability FLTM BN 112-08, ISO 105-A02/AATCC). El ensayo se lleva a cabo sobre una placa de plástico barnizada. Se dispone un anillo de vidrio (d = 19 mm ± 3 mm) sobre la superficie con barniz y se rellena con 0,25 ml de leche solar ("Coppertone Kids", empresa Coppertone) con una jeringa. Si la leche solar no se distribuye mediante su reología por sí misma, se expande con un objeto adecuado de modo que la superficie que encierra el anillo se humecte. Después se almacena la muestra durante 1 h a TA o a 74 °C y, a continuación, se retira el anillo, para limpiar la superficie de ensayo con una toalla cosmética. La valoración de los daños se realiza visualmente sobre una escala de 0 - 5:

0 = ningún daño

1 = daño reversible (regeneración total)

2 = mancha / pérdida de brillo / alteración del color

3 = ampollas o arrugas ocasionales

4 = arrugas, ampollas

5 = arrugas intensas / desprendimiento del fondo / destrucción de película

Los barnices a base de la resina de poliuretano que contiene grupos OH diluible en agua según la invención del ejemplo 1 presentan tanto en combinación con la dispersión de PUR del ejemplo 4 como también con la dispersión

de PUR del ejemplo 5, para una háptica comparativa buena, una resistencia a la loción de bronceado significativamente mejor, en comparación con el uso de los aglutinantes no según la invención (ejemplo 2, 3). Además, en el uso de la dispersión de poliuretano no funcional del ejemplo 5 frente al ejemplo 4 se encuentra en cada caso una mejora de la resistencia a la loción de bronceado.

5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de sistemas de recubrimiento acuosos en el que al menos un componente no acuoso que contiene una resina de poliuretano diluible en agua que puede obtenerse mediante reacción de
- 5 A1) al menos un policarbonato polioliol de peso molecular Mn de 400 a 6000 Da,
- A2) dado el caso un poliesterpolioliol distinto del componente (A1) de peso molecular numérico medio Mn de 400 a 6000 Da,
- A3) dado el caso un compuesto de bajo peso molecular que contiene dos o más grupos hidroxilo y/o amino de peso molecular de 62 a 400 Da,
- 10 A4) dado el caso un compuesto que es monofuncional con respecto a la reacción con grupos NCO o que contiene átomos de hidrógeno activos de distinta reactividad, encontrándose estos constituyentes en cada caso en los extremos de la cadena de polímeros que contienen grupos uretano,
- A5) al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato y al menos un grupo capaz de formar aniones y
- A6) uno o varios poliisocianatos,
- 15 conteniendo la resina de poliuretano producida un contenido de grupos carbonato $O(C=O)O$ incorporados del 5,8 al 20,0 % en peso y siendo el contenido de sólidos de al menos el 70 % en peso, estando constituido el resto que falta hasta el 100 % en peso por disolventes inertes frente a grupos isocianato, así como dado el caso coadyuvantes y aditivos habituales en barnices,
- 20 se incorpora a una fase acuosa que contiene al menos una dispersión de poliuretano acuosa con un contenido de OH de < 0,5 % en peso y dado el caso coadyuvantes y aditivos y, a continuación, se dispersan en este barniz de base acuoso al menos un componente reticulante, así como dado el caso otros coadyuvantes y aditivos.
2. Uso del sistema de recubrimiento acuoso que puede obtenerse según la reivindicación 1 para producir barnices con efecto de suavidad al tacto.
- 25 3. Uso del sistema de recubrimiento acuoso según la reivindicación 2 en el barnizado de plásticos o en el barnizado de madera.