

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 554 793**

51 Int. Cl.:

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.02.2006 E 06706879 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015 EP 1874841**

54 Título: **Preparación para recubrimiento de superficies de sustrato**

30 Prioridad:

22.03.2005 DE 102005013767

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

23.12.2015

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
Glasuritstrasse 1
48165 Münster-Hiltrup, DE**

72 Inventor/es:

**JETTON, SIMONE;
MAIER, ROBERT y
DE PEUTER, FRANS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 554 793 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

Preparación para recubrimiento de superficies de sustrato

La presente invención se refiere a una preparación acuosa, su empleo, un método para el recubrimiento de un sustrato y un sustrato recubierto.

5 Los recubrimientos protectores de instalaciones exteriores, como por ejemplo tejados, son expuestos en general a la influencia del tiempo y el ambiente, como frío y calor, radiación UV, ataques por hongos, líquenes y algas, así como ensuciamiento como consecuencia de sólidos suspendidos. Un rasgo esencial de calidad de recubrimientos exteriores es que estos sean ampliamente resistentes contra las influencias mencionadas del tiempo y el ambiente. La WO 03/072667 se refiere a un recubrimiento exterior, el cual se basa en compuestos de poliuretano modificados con flúor. Los recubrimientos descritos en este documento exhiben, debido a "modificación con flúor", energías superficiales comparativamente altas y tienen con ello propiedades de rechazo a la suciedad. Además, los recubrimientos exteriores descritos en la WO 03/072667 disponen en general de propiedades verdaderamente buenas de adherencia al sustrato y una robustez mecánica suficientemente buena. Sin embargo, se determinó que las propiedades de rechazo a la suciedad de tales recubrimientos exteriores no son regularmente satisfactorias y que, dependiendo de la influencia del tiempo, pueden diseminar hongos algas y líquenes, sobre los correspondientes sustratos recubiertos. Esto es por ello un problema, puesto que existe entonces el requerimiento de limpiar regularmente las superficies de sustrato (por ejemplo tejados), lo cual por regla general significa un coste considerable.

20 Por ello, es objetivo de la presente invención poner a disposición un recubrimiento, con el cual puedan producirse recubrimientos exteriores, los cuales no exhiban las desventajas previamente mencionadas.

La solución a este objetivo es una preparación acuosa para el recubrimiento de superficies de sustratos, que contiene

i) 20 a 80 % en peso de agua,

ii) 10 a 75 % en peso de un compuesto de poliuretano presente en forma dispersa,

25 iii) 0,5 a 30 % en peso de partículas minerales dispersas y

iv) 0 a 50 % en peso de un componente de polímero que se diferencia del compuesto de poliuretano ii) presente en forma dispersa, que está presente en forma de co- u homopolímeros o mezclas de ellos, en donde

el compuesto de poliuretano ii) según una unión de uretano exhibe unidades estructurales enlazadas de poliol- e isocianato,

30 1 a 50, preferiblemente 3 a 10 % en peso de las unidades estructurales de poliol provienen de varias adiciones de polioles, las cuales exhiben uno o más sustituyentes se contienen flúor, así como dos o más grupos hidroxilo reactivos frente al isocianato, por lo menos 50 % en peso de las unidades estructurales de isocianato provienen de poliisocianato con varias adiciones, derivados de poliisocianato y/u homólogos de poliisocianato con en cada caso dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos o mezclas de ellos y las partículas minerales dispersas iii) contienen óxido metálico incoloro o blanco en forma de ZnO y/o TiO₂, caracterizado porque por lo menos 50 % en peso de la totalidad de partículas de óxido metálico iii) tiene un tamaño de partícula de máximo 500 nm (norma de medición para la determinación de tamaño de partícula: DIN 53206; después de dispersar las partículas en agua con ultrasonido; medición mediante espectroscopía de correlación de fotones).

40 El compuesto de poliuretano ii) está presente como producto de poliadición (producto de varias adiciones), en donde las unidades estructurales de poliol resultan de los polioles que reaccionaron (por poliadición) y las unidades estructurales de isocianato resultan de poliisocianatos que reaccionaron (por poliadición) (y/o derivados de poliisocianato y homólogos de poliisocianato). La información según la cual 1 a 50, preferiblemente 3 a 10 % en peso de las unidades estructurales de poliol provienen de poliadición de polioles, que exhiben uno o varios sustituyentes que contienen flúor así como dos o más grupos hidroxilo reactivos frente al isocianato, debería significar que 1 a 50, preferiblemente 3 a 10 % en peso de la totalidad de los polioles de poliadición (por consiguiente los polioles, de los cuales provienen las unidades estructurales de poliol del compuesto de poliuretano ii)) exhiben uno o más sustituyentes que contienen flúor así como dos o más grupos hidroxilo reactivos frente al isocianato.

5 Las mencionadas unidades estructurales de polioliol pueden contener aparte de los sustituyentes que contienen flúor y los dos o más grupos hidroxilo reactivos frente al isocianato, aún otros sustituyentes, en donde sin embargo esto no es preferido. Bajo la expresión según la cual por lo menos 50 % en peso de las unidades estructurales de isocianato proviene de poliisocianato, derivados de poliisocianato y/u homólogos de poliisocianato con poliadición con en cada caso dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos o mezclas de ellos, debería entenderse que por lo menos 50 % en peso de los monómeros de isocianato con poliadición según el principio de un enlace de uretano, resultan de poliisocianato, derivados de poliisocianato y/u homólogos de poliisocianato con en cada caso dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos o mezclas de ellos.

10 Bajo derivado de poliisocianato deberían entenderse los siguientes grupos de sustancias, las cuales son conocidas también como los denominados "poliisocianatos de laca":

- Uretanos, como se obtienen por reacción con polioles;
- biuretes, como se forman por ejemplo por reacción con tres moléculas de diisocianato con una molécula de agua;
- isocianuratos, que son obtenidos por formación catalítica de trímeros o bien dímeros de diisocianatos;
- alofanatos, como se forman por reacción con alcoholes en presencia de catalizadores adecuados.

15 Los homólogos mencionados de poliisocianato son, referidos a diisocianato (monómero) como tales, oligómeros de poliisocianato con alto número de grupos funcionales con los mismos elementos estructurales, en donde deberían mencionarse como ejemplos MDI (diisocianato dinuclear) y MDI polimérico (poliisocianato polinuclear).

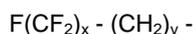
Frecuentemente, la fase líquida (acuosa) de la preparación de acuerdo con la invención, contiene sustancias disueltas.

20 Las superficies de sustrato recubiertas con la preparación acuosa de acuerdo con la invención exhiben propiedades de rechazo a la suciedad y de autolimpieza. Es esencial también que las correspondientes superficies recubiertas sean ampliamente resistentes contra el ataque de algas, hongos y líquenes - y concretamente que contengan también, cuando están presentes en la preparación de acuerdo con la invención, bien sea fungicidas o herbicidas.

25 Sin embargo, no se excluye que la preparación acuosa de acuerdo con la invención contenga adicionalmente pesticidas, por ejemplo en forma de fungicidas y herbicidas, en donde sin embargo esto no es preferido. También las propiedades mecánicas así como las propiedades de adherencia de los recubrimientos generados con la preparación de acuerdo con la invención se consideran como buenas - y concretamente en particular entonces, cuando adicionalmente el componente de polímero iv) está presente en la preparación. Se enfatizan particularmente las buenas propiedades de adherencia sobre sustratos minerales, en particular sobre sustratos de hormigón.

30 Adicionalmente, los mencionados recubrimientos muestran una distinguida estabilidad a UV e imparten a las superficies recubiertas de hormigón una buena "resistencia a la eflorescencia" (evitan la eflorescencia). Además, tales recubrimientos ofrecen una alta resistencia química, por ejemplo contra bases fuertes diluidas y ácidos fuertes diluidos, como hidróxido de sodio y ácido clorhídrico. Finalmente, deberían mencionarse también las propiedades de rechazo al aceite y agua de los mencionados recubrimientos.

35 Mayormente, los sustituyentes que contienen flúor de las unidades estructurales de polioliol del compuesto de poliuretano ii) están presentes como sustituyentes de la fórmula general



con $x = 4-10$ e $y = 1-6$

y/o de la fórmula general

40 $CF_3-CF_2-CF_2O-(CF(CF_3)CF_2O)_z-CF(CF_3)-CH_2-$

con $z = 1-10$.

Sin embargo, los sustituyentes que contienen flúor pueden estar presentes al menos parcialmente también en forma de otros ligandos de flúor, lo cual sin embargo no es preferido.

45 Normalmente, las unidades estructurales de polioliol, las cuales contienen sustituyentes que tienen uno o varios flúor, exhiben un peso molecular promedio (promedio aritmético) de 300 a 4000, preferiblemente de 500 a 2000 g/ mol (esta información se refiere a los polioles con poliadición, de los cuales resultan las unidades estructurales de polioliol).

En una forma preferida de operación de la invención resultan 50 a 99, preferiblemente 90 a 97 % en peso de las unidades estructurales de polioliol de componentes de polioliol con poliadición, que no exhiben sustituyentes de flúor.

En general, la preparación acuosa de acuerdo con la invención contiene 20 a 50 % en peso del compuesto de poliuretano ii) presente en forma dispersa.

5 El compuesto de poliuretano (ii) exhibe preferiblemente también componentes de amina con poliadición, en particular componentes de poliamina. Entonces, el compuesto de poliuretano ii) está presente como polímero de poliurea de poliuretano que contiene sustituyentes de flúor, el cual aparte de las unidades estructurales de polioliol- e isocianato enlazadas con una unión de uretano, exhiben adicionalmente aún unidades estructurales de poliamina unidas según un enlace de urea.

10 El tipo de compuesto de poliuretano ii) preferido de acuerdo con la invención es obtenible mediante:

a) la producción de un componente de agente ligante a base de una solución acuosa o dispersión de oligo- o bien poliuretanos de bajo peso molecular que tienen grupos funcionales hidroxilo- y/o amino, en donde

15 a₁) 2,5 a 12 partes en peso de un componente de polioliol modificado con flúor (A)(i') con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a isocianatos y una masa molecular de 500 a 2000 Dalton, 10 a 50 partes en peso de un componente de polioliol (A)(ii') de alto peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y una masa molecular de 500 a 6000 Dalton así como 0 a 10 partes en peso de un componente de polioliol (A)(iii') de bajo peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y una masa molecular de 50 a 500 Dalton, reacciona con 2 a 30 partes en peso de un componente de poliisocianato (B), que contiene o preferiblemente consiste en por lo menos un poliisocianato, derivado de poliisocianato u homólogo de poliisocianato con dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos, por adición de 0 a 25 partes en peso de un componente solvente (C), que contiene o preferiblemente consiste en un solvente orgánico inerte, dado el caso en presencia de un catalizador,

25 a₂) el preproducto de adición de poliuretano de la etapa a₁) reacciona dado el caso en presencia de un catalizador, con 1 a 10 partes en peso de un componente de polioliol (A)(iv') de bajo peso molecular y que puede ser modificado aniónicamente, con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y uno o más grupos ácido carboxílico y/o ácido sulfónico inertes, los cuales con ayuda de bases pueden ser transformados parcial o completamente en grupos carboxilato o bien sulfonato o que ya están presentes en forma de carboxilato y/o sulfonato, con una masa molecular de 100 a 1000 Dalton y/o reacciona dado el caso en presencia de un catalizador con 0 a 20 partes en peso de un componente polimérico de diol (A)(v') con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y otros grupos hidrofílicos inertes frente a poliisocianatos con una masa molecular de 500 a 5000 Dalton,

35 a₃) los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano de la etapa a₂) reaccionan completa o parcialmente con 0 a 15 partes en peso de un componente de detención de cadena con varios grupos funcionales (D) con tres o varios grupos hidroxilo y/o grupos amino primarios y/o secundarios reactivos frente a isocianato y una masa molecular de 50 a 500 Dalton, de los cuales uno desahoga la reacción con el preproducto de adición de poliuretano,

a₄) se reemplaza el oligómero o polímero multifuncional de poliuretano de la etapa a₃) para la neutralización parcial o total de los grupos ácido, con 0,1 a 10 partes en peso de un componente de neutralización (E) y a continuación

a₅) se dispersa el oligómero o polímero de poliuretano neutralizado de la etapa a₄) en 40 a 120 partes en peso de agua, la cual puede contener aún 0 a 50 partes en peso de un componente de formulación (F)

40 a₆) el oligómero o polímero de poliuretano con detención tan sólo parcial de cadena, de la etapa a₅) reacciona aún con 0 a 10 partes en peso de un componente de alargamiento de cadena (G) con dos o más grupos amina primarios y/o secundarios reactivos frente a isocianato y una masa molecular de 50 a 500 Dalton así como dado el caso.

45 b) la subsiguiente reacción del componente de agente ligante de las etapas a₄), a₅) o a₆) con 20 a 100 partes en peso de un componente entrelazador (H), en donde como componente entrelazador (H) se emplean poliisocianatos que pueden dispersarse en agua, con grupos isocianato unidos de modo alifático y/o cicloalifático y/o aromático, los cuales pueden contener 0 a 20 partes en peso de un solvente orgánico.

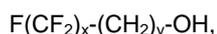
50 En la etapa de reacción a) se produce primero un componente de agente ligante pobre en solvente, a base de una solución o dispersión acuosa de oligo- o poliuretanos que, dado el caso, tienen grupos funcionales hidroxilo y/o amino con cadenas laterales con flúor, el cual entonces dado el caso reacciona nuevamente en la etapa de reacción b) con un componente entrelazador a base de poliisocianatos que pueden dispersarse en agua, hasta un compuesto de poliuretano de dos componentes acuoso altamente entrelazado.

La producción del componente de agente ligante ocurre con ayuda de un proceso de mezcla de prepolímero modificado, el denominado Proceso de Altos Sólidos (tecnología HSP). Al respecto, no se requieren elevadas fuerzas de corte, de modo que pueden emplearse por ejemplo agitadores de giro rápido, equipos de disolución o mezcladores rotor/estator.

- 5 Para la ejecución de este método se hacen reaccionar parcial o totalmente, por aplicación de las técnicas comunes en la química de los poliuretanos, en la etapa de reacción a1) 2,5 a 12 partes en peso de un componente de polioli modificado con flúor (A)(i'), 10 a 50 partes en peso de un componente de polioli de alto peso molecular (A)(ii') así como dado el caso 0 a 10 partes en peso de un componente de polioli de bajo peso molecular (A)(iii') con 2 a 30 partes en peso de un componente de poliisocianato (B), por adición de 0 a 25 partes en peso de un componente de solvente (C) dado el caso en presencia de un catalizador, en donde los grupos hidroxilo de los componentes (A)(i'), (A)(ii') y (A)(iii') reaccionan parcial o completamente con los grupos isocianato del componente (B).

- 15 La producción de productos de preadición de poliuretano según la etapa de reacción a1) ocurre preferiblemente de modo que primero se añade el componente (B) dentro de un espacio de tiempo de algunos minutos al componente (A)(i'), dado el caso disuelto en el componente (C) y a continuación dentro de un espacio de tiempo de algunos minutos a algunas horas se añade o bien se dosifica una mezcla de los componentes, (A)(ii'), (A)(iii') y (C) o de modo alternativo para ello se añade o bien se dosifica el componente (B) a la mezcla de los componentes (A)(i'), (A)(ii'), (A)(iii') y (C) dentro de un periodo de tiempo de algunos minutos a algunas horas. Para la disminución de la viscosidad puede emplearse en la etapa de reacción a1) un componente de solvente (C) en pequeñas cantidades.

- 20 El componente de polioli modificado con flúor (A)(i') contiene o consiste preferiblemente en los productos de reacción o bien macromonómeros de fluoroalcoholes monofuncionales, diisocianatos alifáticos o aromáticos, y dietanolamina. Como fluoroalcoholes pueden emplearse perfluoralquilalcoholes con grupos metileno terminales (espaciadores de hidrocarburo) de la fórmula general



con $x = 4 - 20$ e $y = 1 - 6$

- 25 así como mezclas comunes en el mercado de estos (por ejemplo Zonil® BA, Du Pont de Nemours) o alcoholes oligoméricos de hexafluorpropenóxido (HFPO) de la fórmula general



con $z = 1 - 10$

(por ejemplo Krytox®, Du Pont de Nemours) o también mezclas de ambos.

- 30 El fluoroalcohol es añadido gota a gota dentro de un espacio de tiempo de 30-60 minutos primero a una temperatura entre 0 y 30 °C con adición de un catalizador así como un solvente adecuado, hasta el correspondiente diisocianato y se hacen reaccionar de modo que sólo reacciona un grupo isocianato. En otra etapa se añade dentro de un periodo de algunos minutos gota a gota el producto de preadición formado, con enfriamiento en dietanolamina.

Son por ejemplo solventes adecuados N-metilpirrolidona (NMP) o tetrahidrofurano.

- 35 Son por ejemplo catalizadores convencionales para reacciones de poliadición de poliisocianatos óxido de dibutilestaño, laurato de dibutilestaño (DBTL), trietilamina, octoato de estaño(II), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,4-diaza-bicyclo[3,2,0]-5-noneno (DBN), 1,5-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU).

- 40 El componente de polioli (A)(ii') contiene o consiste preferiblemente en un polioli de alto peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos, con una masa molecular promedio (promedio aritmético) de 500 a 6 000 Dalton. Como polioles poliméricos adecuados pueden emplearse polialquilenglicoles, poliésteres alifáticos o aromáticos, policaprolactonas, policarbonatos, α,ω -dioles de polimetacrilato, α,ω -dihidroxialquildimetilsiloxanos, macromonómeros con grupos funcionales hidroxilo, telechélidos con grupos funcionales hidroxilo, resinas de epóxido con grupos funcionales hidroxilo o mezclas adecuadas de ellos.

- 45 Son polialquilenglicoles adecuados por ejemplo polipropilenglicoles, politetrametilenglicoles o bien politetrahidrofuranos, polímeros de poliéter modificados para que sean hidrófobos o preferiblemente consistentes en copolímeros de bloque estables a la saponificación con estructura de ABA-, BAB- o (AB)_n, en donde A representa un segmento de polímero con propiedades que dan carácter hidrófobo y B representa un segmento de polímero a base de óxido de polipropileno, polieterpolioles modificados para que sean hidrófobos que contienen o preferiblemente consisten en copolímeros de bloque estables a la saponificación con estructura A1A2A3- o (A1A2)_n, en donde A

representa en cada caso segmentos de polímero con propiedades que dan carácter hidrófobo, polieterpolioles aleatorios modificados para que sean hidrófobos que contienen o preferiblemente consisten en copolímeros aleatorios estables a la saponificación de por lo menos un óxido de alqueno y óxido de propileno.

- 5 Preferiblemente se emplean polímeros de poliéter lineales o bien difuncionales modificados para que sean hidrófobos, consistentes en copolímeros de bloque estables a la saponificación con estructura ABA-, BAB- o (AB)_n, en donde A representa un segmento de polímero con propiedades que dan carácter hidrófobo y B representa un segmento de polímero a base de óxido de polipropileno, con una masa molecular promedio (promedio aritmético) de 1 000 a 3 000 Dalton.

- 10 Son poliésteres alifáticos o aromáticos adecuados por ejemplo condensados a base de 1,2-etanodiol o bien etilenglicol y/o 1,4 butanodiol o bien 1,4-butilenglicol y/o 1,6-hexanodiol o bien 1,6-hexametilenglicol y/o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o bien neopentilglicol y/o 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol o bien trimetilolpropano así como ácido 1,6-hexanodioico o bien ácido adípico y/o ácido 1,2-bencenodicarboxílico o bien ácido ftálico y/o ácido 1,3-bencenodicarboxílico o bien ácido isoftálico y/o ácido 1,4-bencenodicarboxílico o bien ácido tereftálico y/o ácido 5-sulfoisoftálico de sodio o bien sus ésteres así como productos de reacción con epóxidos y ácidos grasos.
- 15 Preferiblemente se emplean polioles de poliéster lineales o bien difuncionales alifáticos o aromáticos con una masa molecular promedio (promedio aritmético) de 1 000 a 3 000 Dalton.

- 20 Al grupo de los poliésteres pertenecen así mismo policaprolactonas a base de ε-caprolactona (tipos CAPA, compañía Solvay Interlox Ltd.), policarbonatos a base de dialquilcarbonatos y glicoles (Desmophen 2020, compañía Bayer AG) y combinaciones de ellos (Desmophen C 200, compañía Bayer AG). Preferiblemente se emplean tipos lineales o bien difuncionales con una masa molecular promedio (promedio aritmético) de 1 000 a 3 000 Dalton.

Como α,ω-dioles de polimetacrilato (TEGO® Diol BD 1000, TEGO® Diol MD 1000 N, TEGO® Diol MD 1000 X, compañía Tego Chemie Service GmbH) con una masa molecular de 1000 a 3000 Dalton y α,ω-dihidroalquilolidimetilsiloxanos se emplean preferiblemente tipos lineales o bien difuncionales con una masa molecular promedio (promedio aritmético) de 500 a 3 000 Dalton.

- 25 El componente (A)(iii') contiene o consiste preferiblemente en un poliol de bajo peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos, con una masa molecular promedio de 50 a 499 Dalton. Como polioles adecuados de bajo peso molecular pueden emplearse por ejemplo 1,2-etanodiol o bien etilenglicol, 1,2-propanodiol o bien 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol o bien 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol o bien 1,4-butilenglicol, 1,6-hexanodiol o bien 1,6-hexametilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o bien neopentilglicol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano o bien ciclohexanodimetanol, 1,2,3-propanotriol o bien glicerina, 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanol o bien trimetiloletano, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol o bien trimetilolpropano, 2,2-bis-(hidroximetil)-1,3-propanodiol o bien pentaeritritol. Se emplea preferiblemente 1,4-butanodiol.
- 30

- El componente de poliisocianato (B) contiene o consiste preferiblemente en por lo menos un poliisocianato, derivado de poliisocianato u homólogo de poliisocianato con dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos. Son adecuados en particular los poliisocianatos suficientemente conocidos en la química de los poliuretanos, o combinaciones de ellos. Como poliisocianatos alifáticos adecuados pueden emplearse por ejemplo 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano o bien isoforondiisocianato (IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H12MDI), 1,3-bis-(1-isocianato-1-metil-etil)-benceno (m-TMXDI) o bien mezclas de isómeros industriales de los poliisocianatos aromáticos individuales. Como poliisocianatos aromáticos adecuados pueden emplearse por ejemplo 2,4-diisocianatotolueno o bien toluendiisocianato (TDI), bis-(4-isocianatofenil)-metano (MDI) y dado el caso sus homólogos superiores (MDI polimérico) o bien mezclas de isómeros industriales de los poliisocianatos aromáticos individuales. Además, son adecuados básicamente también los denominados "poliisocianatos de laca" a base de bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H12MDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano (IPDI). El concepto de "poliisocianatos de laca" distingue derivados de estos diisocianatos que exhiben grupos alofanato-, biuret-, carbodiimida-, isocianurato-, uretdiona-, uretano, en los cuales el contenido residual de monómeros de diisocianato correspondientes al estado de la técnica fue reducido a un mínimo. Aparte de ello pueden emplearse también aún poliisocianatos modificados, que están disponibles por ejemplo mediante modificación para que sean hidrofílicos, de "poliisocianatos de laca" a base de 1,6-diisocianatohexano (HDI). Los poliisocianatos alifáticos son preferidos frente a los poliisocianatos aromáticos.
- 35
- 40
- 45
- 50 Además se prefieren poliisocianatos con grupos isocianato de diferente reactividad.

La relación equivalente NCO/OH de los componentes (A) y (B) es ajustada un valor de 1,2 a 2,5, preferiblemente 1,5 a 2,25.

- 55 Preferiblemente se emplean poliisocianatos con grupos isocianato de diferente reactividad, para obtener estrechas distribuciones de masa molecular con baja desigualdad. De acuerdo con ello se prefieren prepolímeros de poliuretano con estructura lineal, que se componen de componentes difuncionales de poliol- y poliisocianato. La

viscosidad de los prepolímeros de poliuretano es relativamente baja y ampliamente independiente de la estructura de los componentes empleados de polioli- y poliisocianato.

El componente de solvente (C) contiene o consiste preferiblemente en un solvente orgánico inerte. Como solventes orgánicos adecuados pueden emplearse por ejemplo solventes con bajo punto de ebullición como acetona y metiletilcetona o solventes con alto punto de ebullición como N-metilpirrolidona y dipropilenglicoldimetiléter (Proglyde DMM®). Después de la producción, pueden eliminarse los solventes de bajo punto de ebullición, dado el caso mediante nueva destilación. Según una forma de operar particularmente preferida la dispersión de poliuretano contiene menos de 10 % en peso de solventes orgánicos.

En la siguiente etapa de reacción a_2) se hacen reaccionar el producto de preadición de poliuretano que reaccionó parcial o completamente, de la etapa a_1) con 1 a 10 partes en peso de un componente de polioli (A)(iv') de bajo peso molecular y que puede ser modificado por vía aniónica y/o con 0 a 20 partes en peso de un componente polimérico de diol (A)(v') dado el caso en presencia de un catalizador hasta el correspondiente polímero de poliuretano.

La producción del prepolímero de poliuretano según la etapa de reacción a_2) ocurre preferiblemente de modo que el componente de polioli (A)(iv') finamente molido con un tamaño promedio de partícula (promedio aritmético) < 150 μm y el componente polimérico de diol (A)(v') son añadidos dentro de un periodo de tiempo de algunos minutos a algunas horas, al producto de preadición de poliuretano de la etapa a_1). El producto de reacción de poliuretano de la etapa a_1) empleado en la etapa de reacción a_2) puede en la correspondiente conducción del proceso o bien reacción completa, aparte de grupos isocianato y/o monómeros de poliisocianato, exhibir dado el caso también aún grupos hidroxilo libres.

El componente (A)(iv') contiene o consiste preferiblemente en por lo menos un polioli de bajo peso molecular y que puede ser modificado por vía aniónica, con uno o varios grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y uno o varios grupo(s) ácido carboxílico y/o ácido sulfónico reactivos frente a poliisocianatos, que en presencia de bases pueden ser transformados total o parcialmente en grupos carboxilato y/o sulfonato o ya están presentes en forma de carboxilato y/o sulfonato y una masa molecular de 100 a 1000 Dalton. Como polioles de bajo peso molecular y que pueden ser modificados por vía aniónica, pueden emplearse por ejemplo ácido hidroxipivalico (nombre comercial HPA, compañía Perstorp Specialty Chemicals AB), ácido 2-hidroximetil-3-hidroxipropanoico o bien ácido dimetilolacético, ácido 2-hidroximetil-2-metil-3-hidroxipropanoico o bien ácido dimetilolpropiónico (nombre comercial Bis-MPA, compañía Perstorp Specialty Chemicals AB), ácido 2-hidroximetil-2-etil-3-hidroxipropanoico o bien ácido dimetilolbutírico, ácido 2-hidroximetil-2-propil-3-hidroxipropanoico o bien ácido dimetilolvaleriánico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido [tris-(hidroximetil)-metil]-3-aminopropanosulfónico (TAPS, compañía Raschig GmbH), bloques constituyentes a base de 1,3-propanosulfona (compañía Raschig GmbH) y/o ácido 3-mercaptopropanosulfónico, sal de sodio (nombre comercial MPS, compañía Raschig GmbH). Estos bloques constituyentes pueden contener dado el caso también grupos amino en lugar de grupos hidroxilo. Preferiblemente se emplean ácidos bishidroxialcanocarboxílicos y/o ácidos bishidroxisulfónicos o bien sus sales alcalinas con una masa molecular de 100 a 499 Dalton y en particular ácido 2-hidroximetil-2-metil-3-hidroxipropanoico o bien ácido dimetilolpropiónico (nombre comercial DMPA® de la compañía Trimet Technical Products, Inc.).

El componente (A)(v') consiste en 0 a 20 partes en peso de un componente polimérico de polioli con dos o varios grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y otros grupos hidrofílicos inertes frente a poliisocianatos, como por ejemplo segmentos de óxido de polietileno, con una masa molecular de 500 a 5 000 Dalton. Preferiblemente se emplean productos de reacción de poli-(óxido de etileno [-co/block/ran- óxido de propileno])-monoalquiléteres, un diisocianato y dietanolamina.

Desde el punto de vista de las condiciones de reacción, la ejecución de las etapas de reacción a_1) y a_2) es relativamente no crítica. En las etapas de reacción a_1) y a_2) la carga de reacción es agitada bajo atmósfera de gas inerte, explotando las características exotérmicas de la reacción de poliadición, hasta alcanzar el contenido calculado o bien teórico de NCO, preferiblemente 60 a 120 °C, en particular a 80 a 100 °C. Los tiempos requeridos de reacción están en el rango de unas horas y son influidos de manera decisiva por los parámetros de reacción como la reactividad de los componentes, la estequiometría de los componentes y la temperatura.

La reacción de los componentes (A) y (B) en las etapas de reacción a_1) y/o a_2) puede ocurrir en presencia de un catalizador común para reacciones de poliadición a poliisocianatos. Si se requiere, ocurre una adición de estos catalizadores en cantidades de 0,01 a 1 % en peso, referidas a los componentes (A) y (B). Son catalizadores convencionales para reacciones de poliadición a poliisocianatos, por ejemplo óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño (DBTL), trietilamina, octoato de estaño(II), 1,4-diaza-biciclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,4-diaza-biciclo[3,2,0]-5-noneno (DBN), 1,5-diaza-biciclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU).

5 El prepolímero de poliuretano que puede ser modificado por vía aniónica de la etapa de reacción a₂) se hace reaccionar total o parcialmente en la siguiente etapa de reacción a₃) con 0 a 15 partes en peso de un componente multifuncional de detención de cadena (D), en donde en cada caso reacciona sólo un grupo o componente reactivo (D) con un grupo isocianato del producto de preadición de poliuretano. La etapa de reacción a₃) es ejecutada preferiblemente a una temperatura de 60 a 120 °C, en particular a 80 a 100 °C.

10 El componente de detención de cadena (D) contiene o consiste preferiblemente en un poliol, poliamina o poliaminoalcohol con tres o más grupos hidroxilo y/o grupos amino primarios y/o secundarios reactivos hacia isocianato y una masa molecular de 50 a 500 Dalton, de los cuales uno reacciona con el producto de preadición de poliuretano. Como componentes adecuados de detención de cadena (D) pueden emplearse por ejemplo dietanolamina, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, hidratos de carbono y/o sus derivados. Preferiblemente se emplean polioles y/o poliaminas y/o aminoalcoholes alifáticos o cicloalifáticos y en particular dietanolamina, y/o trimetilolpropano.

15 El componente de detención de cadena (D) es añadido en una cantidad tal que el grado de detención de cadena, referido a los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano de los componentes (A) y (B), está en 0 a 100 % de equivalentes.

20 El oligómero o polímero de poliuretano con grupos funcionales y que puede ser modificado por vía aniónica de la etapa de reacción a₃), que exhibe dos o más grupos reactivos por extremo de cadena y un número total de grupos funcionales ≥ 4 , es hecho reaccionar en la siguiente etapa de reacción a₄) con 0,1 a 10 partes en peso de un componente de neutralización (E) para la neutralización parcial o total de los grupos ácido carboxílico y/o ácido sulfónico (neutralización directa). La etapa de reacción a₄) es ejecutada preferiblemente a una temperatura de 40 a 65 °C, en particular a aproximadamente 50 °C.

25 El componente de neutralización (E) contiene o consiste preferiblemente en una o varias bases, que sirve para la neutralización parcial o total de los grupos ácido carboxílico y/o ácido sulfónico. En tanto el componente (A)(iv) esté ya presente en forma de su sal, puede obviarse el componente de neutralización (E). Como bases adecuadas pueden emplearse por ejemplo aminas terciarias como N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetilisopropanolamina, N-metildiisopropanolamina, triisopropilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, trietilamina, amoníaco o hidróxidos alcalinos como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio. Preferiblemente se emplean aminas terciarias y en particular trietilamina.

30 El componente de neutralización (E) es añadido en una cantidad tal que el grado de neutralización, referido a los grupos ácido carboxílico y/o ácido sulfónico libres del oligómero o polímero de poliuretano de los componentes (A), (B) y (D) es de 60 a 100 % equivalente, preferiblemente de 80 a 95 % equivalente. En la neutralización, a partir de los grupos ácido carboxílico y/o ácido sulfónico se forman grupos carboxilato y/o sulfonato, los cuales sirven para la modificación aniónica o bien estabilización de la dispersión de poliuretano.

35 El oligómero o polímero de poliuretano con modificación aniónica y con grupos funcionales, de la etapa de reacción a₄) se dispersa en la siguiente etapa de reacción a₅) en 40 a 120 partes en peso de agua, la cual puede contener aún 0 a 50 partes en peso de un componente de formulación (F) (formulación *in-situ*). La etapa de reacción a₅) es ejecutada preferiblemente a una temperatura de 30 a 50 °C, en particular a aproximadamente 40 °C. En caso de necesidad el agua, la cual aún puede contener el componente de formulación (F), puede dispersarse también en el oligómero o polímero de poliuretano multifuncional y modificado aniónicamente.

40 Las etapas de reacción a₄) y a₅) pueden ser combinadas también de modo que el componente (E) es añadido al agua antes de la dispersión (neutralización indirecta). En caso de necesidad puede aplicarse también una combinación de neutralización directa e indirecta.

45 En la dispersión se transfiere el prepolímero de poliuretano al medio de dispersión, y se forma una solución o dispersión acuosa de, dado el caso, oligo- o poliuretanos con grupos funcionales hidroxilo y/o amino. El oligómero o polímero de poliuretano con modificación aniónica forma al respecto bien sea micelas, que exhiben en la superficie grupos carboxilato y/o sulfonato estabilizantes y en el interior grupos isocianato reactivos o están disueltos en la fase acuosa. Todos los iones catiónicos contrarios a los grupos aniónicos carboxilato y/o sulfonato están disueltos en el medio de dispersión. El concepto "medio de dispersión" o bien "dispersión" comprende, que aparte de los componentes dispersos con estructura micelar, también pueden estar presentes componentes en forma de solvatos y/o suspendidos.

50 El grado de dureza del agua empleada es irrelevante para el método, de allí que no se requiere el empleo de agua destilada o desmineralizada. Elevados grados de dureza provocan una disminución adicional de la absorción de agua del sistema acuoso de recubrimiento de poliuretano de dos componentes altamente entrelazado, sin que sus propiedades materiales influyan negativamente.

5 El componente de formulación (F) contiene o consiste preferiblemente en antiespumantes, desaireadores, aditivos lubricantes y modificadores de flujo, aditivos para curado por radiación, aditivos de dispersión, aditivos humectantes de sustrato, agentes hidrófobos, aditivos de reología como espesantes de poliuretano, agentes auxiliares de coalescencia, agentes de opacidad, promotores de adherencia, anticongelantes, antioxidantes, estabilizantes a UV, bactericidas, fungicidas, otros polímeros y/o dispersiones de polímeros así como materiales de relleno, pigmentos, agentes de opacidad o combinaciones adecuadas de ellos. Al respecto, los componentes individuales de formulación deben ser mirados como inertes.

10 El oligómero o polímero de poliuretano con grupos funcionales y modificación aniónica, con dado el caso solo detención parcial de cadena, de la etapa de reacción a₅) reacciona en la siguiente etapa de reacción a₆) con 0 a 10 partes en peso de un componente de alargamiento de cadena (G). La etapa de reacción a₆) es ejecutada preferiblemente a una temperatura de 30 a 50 °C, en particular de aproximadamente 40 °C.

Las etapas de reacción a₅) y a₆) pueden también ser combinadas de modo que el componente (G) puede ser añadido al agua antes de la dispersión.

15 El componente de alargamiento de cadena (G) contiene o consiste preferiblemente en una poliamina con dos o más grupos amino reactivos frente a poliisocianatos. Como poliaminas adecuadas pueden emplearse por ejemplo hidracida de ácido adípico, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, hexametildiamina, hidracina, isoforondiamina, N-(2-aminoetil)-2-aminoetanol, productos de adición de sales del ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico (AMPS®) y etilendiamina, productos de adición de sales del ácido metacrílico y etilendiamina, productos de adición de 1,3-propanosulfona y etilendiamina o cualquier combinación de estas poliaminas. Preferiblemente se emplean aminas primarias difuncionales y en particular etilendiamina.

25 El componente de alargamiento de cadena (G) es añadido en una cantidad tal que el grado de alargamiento de cadena referido a los grupos isocianato libres del oligómero o polímero de poliuretano de los componentes (A), (B), (D) y (E) está en 0 a 95 % de equivalente. El componente de alargamiento de cadena (G) puede ser diluido en fracciones de agua tomadas ante todo en la relación de peso 1 : 1 a 1 : 10, para reprimir la emisión de calor mediante la hidratación de las aminas.

30 El alargamiento de cadena (parcial) conduce al aumento de la masa molecular del oligómero o bien polímero de poliuretano. Al respecto, el componente de alargamiento de cadena (E) reacciona con grupos isocianato reactivos esencialmente más rápidamente que el agua. A continuación de la etapa de reacción a₆) los grupos isocianato eventualmente libres aún presentes alargan la cadena completamente con agua.

El contenido de sólidos en el oligómero o polímero de poliuretano consistente en los componentes (A), (B), (D), (E) y (G) es ajustado a 35 a 60 % en peso, preferiblemente 40 a 50 % en peso, referido a la cantidad total del componente de agente ligante acuoso presente o preferiblemente consistente en los componentes (A) a (E) y (G).

35 El tamaño promedio de partícula de las micelas del componente de agente ligante acuoso presente o preferiblemente consistente en los componentes (A) a (E) y (G) es de 10 a 300 nm.

La masa molecular promedio del oligómero o polímero de poliuretano presente o preferiblemente consistente en los componentes (A), (B), (D), (E) y (G) es de 2 000 a 20 000 Dalton.

40 El contenido de grupos carboxilato y/o sulfonato del oligómero o polímero de poliuretano presente o preferiblemente consistente en los componentes (A), (B), (D), (E) y (G) es ajustado a 10 a 45 meq.(100 g)⁻¹, preferiblemente a 15 a 30 meq.(100 g)⁻¹.

45 El componente de agente ligante está presente en forma de una dispersión o solución dispersomolecular de, dado el caso, oligo- o bien poliuretanos con grupos funcionales hidroxilo y/o amino, que pueden diluirse con agua y están en un rango de pH de 6 a 9. Ellos pueden contener dado el caso aún otros compuestos de polihidroxilo orgánicos solubles en agua como alcoholes solubles en agua con más de dos grupos hidroxilo, como por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, 1,2,3-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol o azúcar.

La estabilización de estas dispersiones o soluciones ocurre por la presencia de grupos hidrofílicos iónicos, como por ejemplo grupos carboxilato, sulfonato, u otros grupos hidrofílicos, que son obtenidos mediante neutralización total o parcial de los correspondientes grupos ácidos.

50 El componente de agente ligante de las etapas de reacción a₅) o a₆) reacciona en la relación 3 : 1 a 5 : 1 en la etapa de reacción b) dado el caso exclusivamente con el componente entrelazador (H) dado el caso modificado para que

sea hidrofílico, en donde el componente entrelazador (H) es añadido al componente de agente ligante. La etapa de reacción b) es ejecutada preferiblemente a una temperatura de 20 a 40 °C, en particular a aproximadamente 20 °C.

5 El componente entrelazador (H) contiene o consiste preferiblemente en poliisocianatos que pueden dispersarse en agua con grupos isocianato unidos de modo alifático y/o cicloalifático y/o aromático, los cuales contienen 0 a 20 partes en peso de un solvente orgánico. Los poliisocianatos alifáticos son preferidos frente a los poliisocianatos aromáticos. Son adecuados en particular los "poliisocianatos de laca" suficientemente conocidos en la química de los poliuretanos, a base de bis-(4-isocianatociclo-hexil)-metano (H12MDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano (IP-DI) o combinaciones de ellos. El concepto "poliisocianatos de laca" distingue derivados de estos diisocianatos que exhiben grupos alofanato, biuret, carbodiimida, isocianurato, uretdiona, uretano, en los cuales el contenido residual de monómeros de diisocianato correspondientes al estado de la técnica fueron reducidos a un mínimo. Aparte de ello, pueden emplearse también aún poliisocianatos modificados para que sean hidrofílicos, que están disponibles por ejemplo por reacción de "poliisocianatos de laca" con polietilenglicol. Como poliisocianatos adecuados pueden emplearse por ejemplo isocianuratos HDI comunes en el comercio sin (nombre comercial Rhodocoat WT 2102, compañía Rhodia AG) o con modificación hidrofílica (nombre comercial Basonat P LR 8878, compañía BASF AG, nombre comercial Desmodur DA o bien Bayhydur 3100 de la compañía Bayer AG).

20 Para la producción de los compuestos de poliuretano ii) dispersos, se mezcla el componente entrelazador (H) ("agente de curado", parte B) justo antes de la emulsificación en el componente de agente ligante de los componentes (A) a (G) ("laca madre", parte A). Para alcanzar una emulsificación sin problema, se recomienda diluir los poliisocianatos con pequeñas cantidades de solvente orgánico como por ejemplo dipropilenglicoldimetiléter (Proglyde DMM®), butil(di)glicolacetato o butilacetato. Mayormente son suficientes técnicas sencillas de emulsificación, por ejemplo con un agitador mecánico (taladro con agitador), para alcanzar una distribución homogénea de los componentes. Al respecto, las cantidades del componente de agente ligante y el componente entrelazador son medidas de modo que la relación equivalente $\text{NCO}/(\text{OH}^+\text{NH}_2)$ de los grupos isocianato del componente entrelazador y los grupos hidroxilo y/o amino del componente de agente ligante se ajusta a 1,1 a 1,6 preferiblemente 1,2 a 1,4.

Para la presente invención son de particular importancia, aparte de los compuestos de poliuretano ii) previamente descritos, también las partículas minerales iii).

Por regla general la preparación acuosa exhibe 1 a 5 % en peso de partículas minerales iii) dispersas.

30 En una forma preferida de ejecutar la invención, las partículas minerales iii) contienen hasta por lo menos 90 % en peso, preferiblemente hasta cerca de 100 % en peso de óxido de zinc. La expresión cerca de 100 % en peso de óxido de zinc debería significar que las partículas minerales, cuando se descuentan las modificaciones superficiales (ver adelante) y los contaminantes, consisten en ZnO.

35 Por lo menos 50 % en peso de la totalidad de las partículas de óxido metálico iii) tiene un tamaño de partícula máximo de 500 nm (estándar de medición para la determinación del tamaño de partícula: DIN 53206). La totalidad de las partículas que exhiben este tamaño de partícula de máximo 500 nm, tiene por regla general una superficie específica (determinada según el método BET; estándar: DIN 66131) de 10 a 200 m²/g.

40 De modo particularmente preferido por lo menos 70 % en peso, preferiblemente por lo menos 90 % en peso de todas las partículas minerales iii) tiene un tamaño de partícula de 10 a 300 nm (estándar de medición para la determinación del tamaño de partícula: DIN 53206). La totalidad de las partículas que exhiben este tamaño de partícula de 10 a 300 nm, tiene por regla general una superficie específica (determinada según el método BET; estándar: DIN 66131) de 30 a 100 m²/g.

45 Presumiblemente el efecto de autolimpieza, o bien de rechazo a la suciedad así como las propiedades fungicidas o bien herbicidas de las superficies de sustrato recubiertas con la preparación acuosa de acuerdo con la invención, son resultado al menos parcial de interacciones entre el compuesto de poliuretano ii) y las partículas minerales iii). Frente a la adición de las partículas minerales finas iii) descritas previamente, frecuentemente la adición de partículas minerales gruesas induce fuertemente la reducción de las ventajas mencionadas de los recubrimientos o no lo hace de modo alguno.

50 Como ya se mencionó previamente, como partículas minerales iii) se emplean preferiblemente partículas que contienen cerca de 100 % en peso de óxido de zinc. En principio existen dos posibilidades para la síntesis de tales partículas de óxido de zinc/ polvo de óxido de zinc y concretamente procesos de química húmeda así como procesos en fase gaseosa. Por regla general, como material de partida para los procesos de química húmeda sirven tales compuestos de zinc que pueden ser transformados térmicamente en óxido de zinc, como hidróxido de zinc, oxalato de zinc o carbonato de zinc. Entre los procesos en fase gaseosa se cuentan los denominados proceso francés y proceso americano, con los cuales se produce a escala industrial óxido de zinc. En ambos procesos ocurre

- la oxidación de vapor de zinc. Sin embargo estos métodos son adecuados sólo de manera limitada para la producción de un polvo de zinc adecuado de acuerdo con la invención, puesto que por ejemplo regularmente no se alcanzan las superficies específicas deseadas (valores BET). Un método particularmente apropiado para la producción de un polvo de zinc adecuado de acuerdo con la invención se basa en que el polvo de zinc es
- 5 transformado en polvo de óxido de zinc en cuatro zonas de reacción consecutivas, zona de evaporación, zona de formación de núcleo, zona de oxidación y zona de apagado,
- en donde en la zona de evaporación el polvo de zinc allí conducido por medio de una corriente de gas inerte, es evaporado en una llama de aire y/u oxígeno y un gas de combustión, preferiblemente hidrógeno, con la condición de que los parámetros de reacción sean elegidos de modo que no ocurra ninguna oxidación del zinc,
- 10 - y en donde en la zona de formación de núcleo, a la cual llega la mezcla de reacción caliente desde la zona de evaporación, que contiene o preferiblemente consiste en vapor de zinc, vapor de agua como producto de reacción de la llama y dado el caso exceso de gas de combustión, se enfría a temperaturas por debajo del punto de ebullición del zinc o se enfría por medio de un gas inerte,
- y en donde en la zona de oxidación, la mezcla de la zona de formación de núcleo es oxidada con aire y/u oxígeno,
- 15 - y en donde en la zona de apagado, la mezcla de oxidación es enfriada por adición de gas de enfriamiento (por ejemplo nitrógeno, aire, argón, dióxido de carbono) a temperaturas inferiores a 400°C.
- El método puede ser ejecutado de modo que en la zona de evaporación se emplea un exceso de gas de combustión expresado en valores lambda de 0,5 a 0,99, preferiblemente de 0,8 a 0,95.
- 20 El método puede ser ejecutado de modo que la temperatura en la zona de evaporación está preferiblemente entre 920 °C y 2000°C. En la zona de formación de núcleo la temperatura puede estar preferiblemente entre 500°C y 900°C, de modo particular preferiblemente entre 700°C y 800°C.
- Además, la rata de enfriamiento
- en la zona de formación de núcleo puede estar preferiblemente entre 100 Kelvin/segundo y 10000 Kelvin/segundo, de modo particular preferiblemente entre 2000 Kelvin/segundo y 3000 Kelvin/segundo y
- 25 - en la zona de apagado la rata de enfriamiento puede estar preferiblemente entre 1000 Kelvin/segundo y 50000 Kelvin/segundo, de modo particular preferiblemente entre 5000 Kelvin/segundo y 15000 Kelvin/segundo.
- El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en la
- zona de evaporación puede estar preferiblemente entre 0,1 segundos y 4 segundos, preferiblemente entre 0,5 segundos y 2 segundos,
- 30 -zona de formación de núcleo puede estar entre 0,05 segundos y 1,00 segundos, preferiblemente entre 0,1 segundos y 0,2 segundos,
- zona de oxidación puede estar entre 5 milisegundos y 200 milisegundos, preferiblemente entre 10 milisegundos y 30 milisegundos,
- 35 -zona de apagado puede estar entre 0,05 segundos y 1,00 segundo, preferiblemente entre 0,1 segundos y 0,2 segundos,.
- El método puede ser ejecutado también de modo que pueden alimentarse aire y/u oxígeno y el gas de combustión a una o varias posiciones dentro de la zona de evaporación.
- La separación del polvo de óxido de zinc de la corriente de gas puede ocurrir por medio de filtro, ciclón, lavador u otros separadores adecuados.
- 40 Frente al estado de la técnica, el cual para el método pirogénico parte siempre de la oxidación del vapor de zinc, en el método de acuerdo con la invención el vapor de zinc es enfriado antes de la oxidación por debajo del punto de ebullición del zinc. Mediante ello se produce una formación de núcleos, una formación de cristalitas de zinc. El mecanismo de esta formación y la estructura de las cristalitas no está claro. Por variación de los parámetros de proceso, como por ejemplo tasas de enfriamiento, tiempos de residencia y/o temperaturas puede variarse la
- 45 morfología del polvo de zinc.

Normalmente, un polvo de óxido de zinc producido de la forma descrita previamente es bien adecuado para el uso en la preparación de acuerdo con la invención. Las partículas de este polvo de óxido de zinc están presentes por regla general en forma de agregados de partículas primarias anisotrópicas. Se entiende por anisotrópicas que el ordenamiento de los átomos a lo largo de los tres ejes espaciales es diferente. Se entiende como partículas primarias anisotrópicas por ejemplo aquellas que tienen forma de aguja, bulbo o plaqueta. En particular, pueden estar presentes los agregados de una mezcla de partículas primarias en forma de bulbo y partículas primarias en forma de aguja, en donde la relación de partículas primarias en forma de bulbo/forma de aguja puede estar entre 99:1 a 1:99. Las partículas primarias de óxido de zinc en forma de bulbo exhiben preferiblemente un diámetro promedio de 10 a 50 nm y las partículas primarias en forma de aguja exhiben preferiblemente una longitud de 100 nm a 2000 nm, un ancho de 10 nm a 100 nm. Los agregados de polvo de óxido de zinc pueden exhibir una estructura lo más ampliamente anisotrópica, definida sobre un factor de forma $F(\text{circulo})$ inferior a 0.5. El tamaño $F(\text{circulo})$ describe la desviación de un agregado de una forma circular ideal. $F(\text{circulo})$ es igual a 1 para un objeto ideal de forma circular. Cuanto más pequeño el valor, más ampliamente se aleja la estructura del objeto de la forma circular ideal. La definición del parámetro ocurre según ASTM 3849-89. El polvo de óxido de zinc puede exhibir en su superficie una concentración de oxígeno, como humedad que no puede desorberse en forma de unidades Zn-OH y/o Zn-OH₂, de por lo menos 40%. La determinación ocurre por análisis XPS (XPS = espectroscopía de fotoelectrones de Röntgen) de la señal de oxígeno a 532 a 533 eV y 534 a 535 eV. La densidad aparente del polvo de óxido de zinc es usualmente de 40 a 120 g/l.

En lugar de las partículas de óxido de zinc no modificadas descritas previamente, la preparación acuosa de acuerdo con la invención puede contener también partículas de óxido de zinc modificadas superficialmente, en particular transformadas en hidrófobas.

Para la transformación en hidrófobo del óxido de zinc pueden emplearse por ejemplo los siguientes compuestos:

a) Organosilanos del tipo $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ y $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ con

R = alquilo, como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo; n = 1 - 20

b) Organosilanos del tipo $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ y $\text{R}'_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ con

R = alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo

R' = alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, cicloalquilo;

n = 1 - 20; x+y = 3; x = 1,2; y = 1,2;

c) organosilanos halogenados del tipo $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ y $\text{X}_3\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$ con

X = Cl, Br; n = 1 - 20

d) organosilanos halogenados del tipo

$\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ y $\text{X}_2(\text{R}')\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

X = Cl, Br; R' = alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, cicloalquilo; n = 1 - 20

e) organosilanos halogenados del tipo

$\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ y $\text{X}(\text{R}')_2\text{Si}(\text{C}_n\text{H}_{2n-1})$

X = Cl, Br; R' = alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, cicloalquilo; n = 1 - 20

f) Organosilanos del tipo $(\text{RO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ con

R = alquilo, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, butilo, cicloalquilo; m = 0,1-20;

R' = metilo, arilo (por ejemplo -C₆H₅, radicales fenilo sustituidos), -C₄F₉, OCF₂-CHF-CF₃, -C₆F₁₃, -O-CF₂-CHF₂, -NH₂, -N₃, -SCN, -CH=CH₂, -NH-CH₂-CH₂-NH₂, -N-(CH₂-CH₂-NH₂)₂, -OOC(CH₃)C=CH₂, -OCH₂-CH(O)CH₂, -NHCO-N-CO-(CH₂)₅, -NH-COO-CH₃, -NH-COO-CH₂-CH₃, -NH-(CH₂)₃Si(OR)₃,

$-\text{S}_x(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OR})_3$, $-\text{SH}$, $-\text{NR}'\text{R}''\text{R}'''$ ($\text{R}' =$ alquilo, arilo; $\text{R}'' =$ H, alquilo, arilo; $\text{R}''' =$ H, alquilo, arilo, bencilo, $\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}''''$
 R'''')

con $\text{R}'''' =$ H, alquilo y $\text{R}'''' =$ H, alquilo)

g) Organosilanos del tipo $(\text{R}'')_x(\text{RO})_y\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ con

5 $\text{R}'' =$ alquilo, cicloalquilo; $x+y=2$; $x=1,2$; $y=1,2$; $m=0,1$ a 20

$\text{R}' =$ metilo, arilo (por ejemplo $-\text{C}_6\text{H}_5$, radicales fenilo sustituidos), $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{SCN}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $-\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$, $-\text{OOC(CH}_3\text{)C}=\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_2\text{-CH(O)CH}_2$, $-\text{NH-CO-N-CO-(CH}_2)_5$, $-\text{NH-COO-CH}_3$, $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, $-\text{S}_x(\text{CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, $-\text{SH}$, $-\text{NR}'\text{R}''\text{R}'''$ ($\text{R}' =$ alquilo, arilo; $\text{R}'' =$ H, alquilo, arilo; $\text{R}''' =$ H, alquilo, arilo, bencilo; $\text{C}_2\text{H}_4\text{NR}''''$ R'''') con

10 $\text{R}'''' =$ H, alquilo y $\text{R}'''' =$ H, alquilo)

h) organosilanos halogenados del tipo $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ con

$\text{X} = \text{Cl, Br}$; $m = 0,1 - 20$;

15 $\text{R}' =$ metilo, arilo (por ejemplo $-\text{C}_6\text{H}_5$, radicales fenilo sustituidos), $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{SCN}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $-\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$, $-\text{OOC(CH}_3\text{)C}=\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_2\text{-CH(O)CH}_2$, $-\text{NH-CO-N-CO-(CH}_2)_5$, $-\text{NH-COO-CH}_3$, $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$,

$-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, $-\text{S}_x(\text{CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, $-\text{SH}$

i) organosilanos halogenados del tipo $(\text{R})\text{X}_2\text{Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ con

$\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{R} =$ alquilo, por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo; $m = 0,1 - 20$;

20 $\text{R}' =$ metilo, arilo (es decir $-\text{C}_6\text{H}_5$, (por ejemplo $-\text{C}_6\text{H}_5$, radicales fenilo sustituidos), $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{OCF}_2\text{-CHF}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{SCN}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $-\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$, $-\text{OOC(CH}_3\text{)C}=\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_2\text{-CH(O)CH}_2$, $-\text{NH-CO-N-CO-(CH}_2)_5$, $-\text{NH-COO-CH}_3$, $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, en donde $\text{R} =$ metilo, etilo, propilo, butilo; $-\text{S}_x(\text{CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, en donde $\text{R} =$ metilo, etilo, propilo, butilo; $-\text{SH}$

j) organosilanos halogenados del tipo $(\text{R})_2\text{X Si}(\text{CH}_2)_m\text{-R}'$ con

$\text{X} = \text{Cl, Br}$; $\text{R} =$ alquilo; $m = 0,1 - 20$

25 $\text{R}' =$ metilo, arilo (por ejemplo $-\text{C}_6\text{H}_5$, radicales fenilo sustituidos), $-\text{C}_4\text{F}_9$, $-\text{OCF}_2\text{-CHF-CF}_3$, $-\text{C}_6\text{F}_{13}$, $-\text{O-CF}_2\text{-CHF}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{SCN}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$, $-\text{N-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2)_2$, $-\text{OOC(CH}_3\text{)C}=\text{CH}_2$, $-\text{OCH}_2\text{-CH(O)CH}_2$, $-\text{NHCO-N-CO-(CH}_2)_5$, $-\text{NH-COO-CH}_3$, $-\text{NH-COO-CH}_2\text{-CH}_3$, $-\text{NH-(CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, $-\text{S}_x(\text{CH}_2)_3\text{Si(OR)}_3$, $-\text{SH}$, o

k) silazanos del tipo $\text{R}'\text{R}_2\text{Si-NH-SiR}_2\text{R}'$

$\text{R} = \text{R}' =$ alquilo, vinilo, arilo

30 El polvo de óxido de zinc transformado en hidrófobo exhibe típicamente un contenido de carbono de 0,5 a 1,0 % en peso.

La producción de polvo de óxido de zinc transformado en hidrófobo ocurre normalmente mediante atomización de la sustancia que modifica la superficie sobre el polvo de óxido de zinc, el cual dado el caso fue remojado con agua - y concretamente a temperatura ambiente y un subsiguiente tratamiento en caliente a 50 a 400°C por un periodo de tiempo de 1 a 6 horas.

35 De modo alternativo, la producción ocurre por tratamiento del polvo de óxido de zinc, el cual dado el caso fue remojado antes con agua, con el vapor de la sustancia que modifica la superficie y sometiendo la mezcla a continuación a un tratamiento en caliente a 50 a 800°C por un periodo de tiempo de 0,5 a 6 horas.

40 Un polvo de óxido de zinc adecuado exhibe normalmente una fracción de plomo de máximo 20 ppm, de arsénico de máximo 3 ppm, de cadmio de máximo 15 ppm, de hierro de máximo 200 ppm, de antimonio de máximo 1 ppm y de mercurio de máximo 1 ppm.

5 En un método de dispersión, el polvo de óxido de zinc es introducido en agua o en una dispersión (por ejemplo en dispersión de polímero) por medio de una alta aplicación de energía (por ejemplo mediante agitación). Es necesaria una alta aplicación de energía para obtener partículas de óxido de zinc de la finura de acuerdo con la invención, en agua o bien en la dispersión. Pueden ser dispositivos adecuados de dispersión, que causan una elevada aplicación de energía, equipos rotor-estator, amasadores planetarios, dispositivos de ultrasonido u homogeneizadores de alta presión, por ejemplo un sistema Nanomizer® o un sistema Ultimizer®.

En una forma preferida de operar de la invención la preparación acuosa contiene 5 a 50, preferiblemente 10 a 30 % en peso, del componente de polímero iv) presente en forma dispersa.

10 El componente de polímero iv) puede exhibir por ejemplo poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestireno, polivinilacetato, poliuretanos, polialquidas, poliepóxidos, polisiloxanos, poliarilonitrilos y/o poliésteres y contiene sin embargo preferiblemente homo- y co-polímero, que exhibe unidades estructurales de metacrilato y/o acrilato. Han probado ser particularmente adecuados copolímeros de estireno/acrilato de alquilo.

De modo conveniente, el componente de polímero iv) empleado está presente bien sea como polimerizado en suspensión o preferiblemente como polimerizado en emulsión.

15 El componente de polímero iv) mejora en general las propiedades mecánicas así como las propiedades de adherencia del recubrimiento producido con la preparación acuosa de acuerdo con la invención. La adición del componente de polímero iv) es por regla general ventajosa, sin embargo de acuerdo con la invención no es inevitablemente necesaria.

20 Frecuentemente la preparación acuosa contiene, aparte de los componentes previamente mencionados, adicionalmente aún estabilizantes a UV a base de aminas, pigmentos sintéticos de óxido de hierro, antiespumantes, agentes humectantes y/o agentes de control de flujo.

25 Además, la preparación acuosa de acuerdo con la invención puede contener aún compuestos adicionales para modificar la reología. Estos son por ejemplo espesantes de poliuretano o materiales de relleno que contienen dióxido de silicio, en donde es particularmente adecuado dióxido de silicio producido de modo pirógeno. Además, la preparación acuosa de acuerdo con la invención puede contener aun adicionalmente solventes orgánicos como etanol, butilacetato, etilacetato, acetona, butanol, tetrahidrofurano, alcanos o mezclas de dos o más de estas sustancias mencionadas.

30 La preparación acuosa de acuerdo con la invención es producida por regla general de modo que al compuesto de poliuretano ii) ya disperso en agua o a una mezcla del compuesto de poliuretano ii) disperso en agua y el componente de polímero iv) disperso en agua, se añade un polvo de las partículas minerales iii). A continuación se introduce el polvo de partículas minerales por medio de elevada aplicación de energía, bajo condiciones de dispersión (por ejemplo mediante fuerte agitación), en el medio líquido o bien en la dispersión.

35 La presente invención se refiere además al empleo de la preparación acuosa para recubrimiento de materiales minerales, plásticos y metales, en donde tiene prioridad el recubrimiento de materiales minerales, en particular tejas minerales.

40 Otro objetivo de la presente invención es un método para el recubrimiento de un sustrato con la preparación previamente escrita, en donde la preparación es aplicada sobre el sustrato con un espesor de 20 a 500 µm y a continuación se deja el sustrato en un proceso de secado. La aplicación de la preparación acuosa de acuerdo con la invención ocurre con los métodos conocidos de la tecnología de lacas, como por ejemplo inundación, regadío, racleado, enrollado, inyección, barnizado, inmersión y/o laminado. Debe verse el proceso de secado como un proceso de curado y ocurre en general a temperaturas en el rango de 5 a 40 °C, es decir sin calentamiento especial del recubrimiento. El secado a altas temperaturas, de por ejemplo 40 a 100 °C es sin embargo en principio también posible.

45 Finalmente, la presente invención se refiere también a un sustrato recubierto, el cual había sido producido según el método descrito previamente. Este sustrato está presente preferiblemente en forma de una teja mineral recubierta.

A continuación, mediante los ejemplos debería aclararse en más detalle la presente invención.

Ejemplo 1: (comparación)

- Sistema acuoso de recubrimiento de poliuretano modificado con flúor

Bajo agitación mecánica a temperatura ambiente se añaden en un recipiente con agitación, primero agua del grifo y a continuación la dispersión de poliuretano modificada con flúor X (de modo alternativo podría emplearse por ejemplo también el producto obtenible en el comercio "Smart Protect® P 1010" de Degussa AG). A continuación se agregan las pastas de pigmento de color (Colanil® Oxide Gelb y Rot, de Clariant GmbH) y se dispersa la pasta que se forma por aproximadamente 10-15 min. con alta velocidad (por ejemplo 800 rpm). Después de ello se añade el espesante de poliuretano (Acrysol® RM 8, de Rohm&Haas), para ajustar la viscosidad de trabajo.

Ejemplo 2:

- Sistema de recubrimiento acuoso de poliuretano modificado con flúor con componente de ZnO

Bajo agitación mecánica a temperatura ambiente se añaden en un recipiente con agitación, primero agua del grifo y a continuación la dispersión de poliuretano X modificada con flúor (de modo alternativo podría emplearse por ejemplo también el producto obtenible en el comercio "Smart Protect® P 1010" de Degussa AG). A continuación se agregan las pastas de pigmento de color (Colanil® Oxide amarillo y rojo, de Clariant GmbH) así como la pasta ZnO y se dispersa por aproximadamente 10-15 min. con alta velocidad (por ejemplo 800 rpm) la pasta que se forma. Después de ello se añade el espesante de poliuretano (Acrysol® RM 8, de Rohm&Haas), para ajustar la viscosidad de trabajo.

Ejemplo 3: (comparación)

- Sistema de recubrimiento acuoso de poliuretano/acrilato modificado con flúor

Bajo agitación mecánica a temperatura ambiente se añaden en un recipiente con agitación, primero agua del grifo y a continuación la dispersión de poliuretano X modificada con flúor (de modo alternativo podría emplearse por ejemplo también el producto obtenible en el comercio "Smart Protect® P 1010" de Degussa AG) así como una dispersión acuosa de copolímero de estireno/acrilato (Acronal® 290 D de BASF AG). A continuación se agregan la pasta de pigmento de color (Colanil® Oxide amarillo y rojo, de Clariant GmbH) y se dispersa por aproximadamente 10-15 min. con alta velocidad (por ejemplo 800 rpm) la pasta que se forma. Después de ello se añade el espesante de poliuretano (Acrysol® RM 8, de Rohm&Haas), para ajustar la viscosidad de trabajo.

Ejemplo 4:

- Sistema de recubrimiento acuoso de poliuretano/acrilato modificado con componente de ZnO

Bajo agitación mecánica a temperatura ambiente se añaden en un recipiente con agitación, primero agua del grifo y a continuación la dispersión de poliuretano X modificada con flúor (de modo alternativo podría emplearse por ejemplo también el producto obtenible en el comercio "Smart Protect® P 1010" de Degussa AG) así como una dispersión acuosa de copolímero de estireno/acrilato (Acronal® 290 D de BASF AG). A continuación se agregan la pasta de pigmento de color (Colanil® Oxide amarillo y rojo, de Clariant GmbH) así como la pasta de ZnO y se dispersa por aproximadamente 10-15 min. con alta velocidad (por ejemplo 800 rpm) la pasta que se forma. Después de ello se añade el espesante de poliuretano (Acrysol® RM 8, de Rohm&Haas), para ajustar la viscosidad de trabajo.

Materia prima	Cantidad (%)			
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Dispersión de fluorpoliuretano	70,00	70,00	35,00	35,00
Dispersión de estireno acrilato	0,00	0,00	35,00	35,00
Espesante de poliuretano	1,00	1,00	1,00	1,00
Pasta de óxido de zinc (al 50%)	0,00	2,00	0,00	2,00
Pasta de pigmento amarillo de óxido de hierro	3,00	3,00	3,00	3,00

Materia prima	Cantidad (%)			
	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Pasta de pigmento rojo de óxido de hierro	4,50	4,50	4,50	4,50
Agua de grifo	21,50	19,50	21,50	19,50
Propiedades	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Adherencia	GT 1	GT 1	GT 1	GT 1
Eflorescencias	nA	nA	Ninguna	Ninguna
Resistencia a las algas	nA	i. O.	nA	i. O.
Estabilidad a UV	nA	i. O.	nA	i. O.
GT 1 = según DIN 18555-6 NA = no suficiente I.O. = en orden				

A los productos de partida previamente mencionados de las preparaciones de recubrimiento

5 Producción de dispersión de poliuretano X modificado con flúor (contiene compuestos de poliuretano con flúor dispersos)

- Etapa 1: Producción del producto previo de componente de diol modificado con flúor:

10 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, termómetro interior y cobertura de nitrógeno se colocaron 155,82 g de isoforondiisocianato (IPDI) (Vestanat® IPDI, compañía Degussa AG) bajo cobertura de nitrógeno. Después de la adición de 0,06 g de laurato de dibutilestaño (DBTL) como catalizador, se añadieron lentamente gota a gota bajo enfriamiento dentro de un periodo de aproximadamente 1 hora, 270,00 g de fluor alcohol (Zonil® BA LD, compañía Du Pont de Nemours). Después de terminar la adición por goteo se agitó adicionalmente la carga por una hora a la misma temperatura hasta que se alcanzó el contenido teórico de NCO.

A continuación se añadieron lentamente gota a gota 405,88 g del preproducto de adición bajo enfriamiento a 70,22 g de dietanolamina (DEA) en 119,02 g de N-etilpirrolidona (NEP).

15 Contenido de sólidos: 80 % en peso

- Etapa 2: producción de la dispersión de poliuretano X modificada con flúor como tal:

20 En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador KPG, enfriador de reflujo, termómetro interior y cobertura de nitrógeno se agitó una mezcla de componente de diol modificado con flúor, resultante de la etapa 1 e isoforondiisocianato (Vestanat® IPDI, compañía Degussa AG) en presencia de laurato de dibutilestaño (DBTL) como catalizador bajo cobertura de nitrógeno por 1,5 h a 80 - 90 °C. Después de la adición de ácido dimetilolpropiónico (DMPA), del diol de policarbonato con un número hidroxilo de 56 mg KOH·g⁻¹ (Desmophen® C 1200, compañía Bayer AG) y de la N-metilpirrolidona (NMP) al preproducto de adición, se agitó adicionalmente la mezcla bajo cobertura de nitrógeno por aproximadamente 2 h a 80 - 90 °C, hasta que se alcanzó el contenido calculado de NCO. Se hizo seguimiento al transcurso de la reacción midiendo el contenido de ácido. Se dispersó entonces el prepolímero con agitación intensa en agua, que contenía con trietilamina (TEA) (neutralización indirecta), y a continuación se hizo alargamiento de cadena con etilendiamina (solución acuosa al 50%).

Se obtuvieron dispersiones estables de fluorpoliuretano.

Componente	Reactivo	
1	Policarbonato diol Desmophen C 1200	120,0 g
2	Isoforondiisocianato (IPDI)	61,7 g
3	Dilaurato de dibutilestaño (DBTL)	0,1 g
4	1,4-butanodiol (BD14)	2,1 g
5	Acido dimetilolpropiónico (DMPA)	5,6 g
6	Componente de diol modificado con flúor del ejemplo 1	17,3 g
7	N-etilpirrolidona (NEP)	30,0 g
8	Trietilamina (TEA)	4,1 g
9	Prepolímero	200,0 g
10	Agua	191,0 g
11	Etilendiamina (EDA, 50 % en agua)	9,6 g

Pasta de pigmento amarillo de óxido de hierro: Colanil Oxide® amarillo R 131:

- 5 El Colanil Oxide amarillo R 131 es una preparación acuosa de pigmento libre de agente ligante, que se basa en un agente dispersante iónico y/o aniónico y propilenglicol. Debido a la particularmente buena estabilidad al ambiente del pigmento de óxido de hierro, puede ser usado en aplicaciones de interiores y exteriores.

Pasta de pigmento rojo de óxido de hierro: Colanil Oxide® rojo B 130:

- 10 El Colanil Oxide rojo B 130 es una preparación acuosa de pigmento libre de agente ligante, basada en un agente dispersante no iónico y/o aniónico y propilenglicol. Debido a la particularmente buena estabilidad al ambiente del pigmento de óxido de hierro, puede ser usado en aplicaciones de interiores y exteriores.

Espesante de poliuretano: ACRY SOL1 ® RM-8

Esta es una solución que contiene propilenglicol y agua.

Dispersión de estireno acrilato: Acronal® 290 D

- 15 Esta es una dispersión acuosa de un copolímero de butilacrilato y estireno.

Producción de la pasta de ZnO

- 20 Por medio de un agitador mecánico se mezcla a temperatura ambiente en agua previamente colocada, un agente humectante (a base de un copolímero de polietersiloxano). Después se añaden las partículas de ZnO en forma de polvo descrito a continuación (VP AdNano® ZnO 20). Se dispersa entonces la pasta formulada por 10-15 min. con alta velocidad (por ejemplo 800 rpm), en donde se agrega un antiespumante (a base de un copolímero de polietersiloxano que contiene ácido silícico). A continuación se muele la pasta formada de ZnO por medio de un molino de perlas por 15-20 min.

Polvo de óxido de zinc empleado VP AdNano® ZnO 20 (productor Degussa AG)

	UNIDAD	RESULTADO	Valor correcto	
	Superficie BET	m ² /g	22	>= 20
	Valor de pH, 4% en agua		8,0	6,5 - 8,0
	Densidad de masa apisonada	g/l	109	>= 90
5	d50, PCS, ultrasonido	nm	137	
	d90, PCS, ultrasonido	nm	225	

10 Los parámetros determinados fueron hallados en una muestra VP AdNano® ZnO 20 tomada arbitrariamente. La superficie BET fue determinada en el polvo según DIN 66131 y el tamaño de partícula después de dispersión en agua con ultrasonido con PCS (espectroscopía de correlación de fotones) según DIN 53206. Al respecto d90 significa que 90 % en peso de las partículas son menores que los nm indicados.

- Ejemplos 1 a 4 con resultados de adherencia en pruebas de laboratorio

- Método de prueba: DIN 18555-6 y DIN EN ISO 246 24

15 Se recubrieron en cada caso dos veces con las preparaciones de recubrimiento arriba mencionadas, 4 muestras de hormigón que habían sido tratadas previamente con una capa base convencional (por ejemplo "Relius Oldopox W"). Después de un tiempo de secado de 12 horas se ejecutaron las pruebas de adherencia. Todos los ejemplos con las preparaciones de recubrimiento muestran una buena adherencia a las muestras de hormigón.

- Ejemplo 1 a 4 con resultados de eflorescencia en pruebas de laboratorio.

Método de prueba: ver la siguiente descripción

20 Se recubrieron en cada caso dos veces con las preparaciones de recubrimiento arriba mencionadas, 4 muestras de hormigón que había sido tratadas previamente con una capa base convencional (por ejemplo "Relius Oldopox W"). Después de un tiempo de secado de 12 horas se colocaron las muestras por 168 horas de cabeza en un baño caliente a 60°C. Al final de la prueba se evaluaron en las muestras visualmente síntomas de eflorescencia. Los recubrimientos según los Ejemplos 3 y 4 no muestran en ningún caso, en contraposición a los recubrimientos según
25 los Ejemplos 1 y 2, eflorescencia. Así mismo, los recubrimientos según los Ejemplos 3 y 4 no mostraron ningún deterioro considerable de la película (como ablandamiento o formación de burbujas).

- Ejemplo 1 a 4 con resultados de resistencia a las algas en pruebas de laboratorio

Método de prueba: ASTM D 5589-97 (2002) y ASTM D 5590-00

30 Se probaron según los métodos de ensayo previamente mencionados, recubrimientos según los 4 ejemplos y la preparación de recubrimiento se evalúa como sigue: recubrimientos según los Ejemplos 2 y 4 muestran un crecimiento de algas claramente inferior que los de los Ejemplos 1 y 3.

- Ejemplo 1 a 4 con resultados de estabilidad a UV en pruebas de laboratorio

Método de prueba: QUV UV-B 313: ISO 11507, ASTM D 4857

35 Se recubrieron dos veces con las preparaciones de recubrimiento arriba mencionadas, 4 muestras de hormigón que habían sido tratadas previamente con una capa base de "Relius Oldopox W". Después de un tiempo de secado de 12 horas se dejaron en prueba las muestras. Después de un tiempo de prueba de por lo menos 1000 a 6000 horas se evaluó visualmente en las muestras con las preparaciones de recubrimiento cambios en el tono de color, degradación del polímero, formación de grietas, pérdida de brillo y adherencia. Los recubrimientos según los Ejemplos 2 y 4 muestran en total un mejor comportamiento al daño por el clima comparado con los de los Ejemplos
40 1 y 3.

REIVINDICACIONES

1. Preparación acuosa para el recubrimiento de superficies de sustrato, que contiene

i) 20 a 80 % en peso de agua,

ii) 10 a 75 % en peso de un compuesto de poliuretano presente en forma dispersa,

5 iii) 0,5 a 30 % en peso de partículas minerales dispersas y

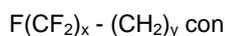
iv) 0 a 50 % en peso de un componente de polímero presente en forma dispersa, diferente del compuesto de poliuretano ii), que está presente en forma de co- u homopolímeros o mezclas de ellos, en donde

10 el compuesto de poliuretano ii) exhibe unidades estructurales de poliol- e isocianato enlazadas por una unión uretano, 1 a 50, preferiblemente 3 a 10 % en peso de las unidades estructurales de poliol se originan en poliadición de poliols, que exhiben uno o más sustituyentes que contienen flúor así como dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a isocianato, por lo menos 50 % en peso de las unidades estructurales de isocianato provienen de poliadición de poliisocianatos, derivados de poliisocianatos y/u homólogos de poliisocianato con en cada caso dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos o mezclas de ellos y que contienen partículas minerales dispersas iii) de óxido metálico incoloro o blanco en forma de ZnO y/o TiO₂,

15 caracterizado porque

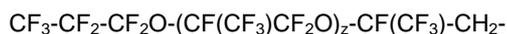
por lo menos 50 % en peso de la totalidad de partículas de óxido metálico iii) tiene un tamaño de partícula máximo de 500 nm (estándar de medición para la determinación del tamaño de partícula: DIN 53206; después de la dispersión de las partículas en agua con ultrasonido; medición por espectroscopía de correlación de fotones).

20 2. Preparación acuosa según la reivindicación 1, caracterizada porque los sustituyentes que contienen flúor de las unidades estructurales de poliol están presentes como sustituyentes de la fórmula general



x = 4-20 e y = 1 -6

y/o de la fórmula general



25 con z = 1-10.

3. Polidispersión acuosa según la reivindicación 1 o reivindicación 2, caracterizada porque las unidades estructurales de poliol , que contienen uno o más sustituyentes que contienen flúor, exhiben un peso molecular promedio (promedio aritmético) de 300 a 4000, preferiblemente de 500 a 2000 g/mol.

30 4. Preparación acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque 50 a 99, preferiblemente 90 a 97 % en peso de las unidades estructurales de poliol resultan de poliadición de componentes de poliol, que no exhiben sustituyentes de flúor.

5. Preparación acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque esta contiene 20 a 50 % en peso del compuesto de poliuretano presente en forma dispersa ii).

35 6. Preparación acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el compuesto de poliuretano ii) está presente como polímero de poliurea poliuretano que contiene sustituyentes de flúor, el cual aparte de las unidades estructurales de poliol- e isocianato unidas según una unión de uretano, exhibe adicionalmente unidades estructurales de poliamina unidas según un enlace urea.

40 7. Preparación acuosa según la reivindicación 1, caracterizada porque la totalidad de las partículas que exhiben este tamaño de partícula de máximo 500 nm, tiene una superficie específica (determinada según el método BET; norma: DIN 66131) de 10 a 200 m²/g.

8. Preparación acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque las partículas minerales iii) contienen hasta por lo menos 90 % en peso, preferiblemente hasta cerca de 100 % en peso de ZnO.

9. Preparación acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque por lo menos 70 % en peso, preferiblemente por lo menos 90 % en peso de la totalidad de las partículas minerales iii) tiene un tamaño de partícula de 10 a 300 nm (estándar de medición para la determinación de tamaño de partícula: DIN 53206).
- 5 10. Preparación acuosa según la reivindicación 9, caracterizada porque la totalidad de las partículas que exhibe este tamaño de partícula de 10 a 300 nm, tiene una superficie específica (determinada según el método BET; norma: DIN 66131) de 30 a 100 m²/g.
11. Polidispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque esta exhibe 1 a 5 % en peso de partículas minerales dispersas iii).
- 10 12. Polidispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque el componente de polímero iv) exhibe poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestireno, polivinilacetato, poliuretanos, polialquidas, poliepóxidos, polisiloxanos, poliarilonitrilos y/o poliésteres.
13. Polidispersión acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque el componente de polímero iv) contiene co- u homopolímeros de acrilatos o metacrilatos.
- 15 14. Preparación acuosa según la reivindicación 13, caracterizada porque el componente de polímero iv) exhibe un copolímero de estireno/alquilacrilato.
15. Preparación acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque el componente de polímero iv) contiene un polimerizado en suspensión o emulsión o está presente como polimerizado en suspensión o emulsión.
- 20 16. Preparación acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque esta contiene 5 a 50, preferiblemente 10 a 30 % en peso del componente de polímero iv), presente en forma dispersa.
17. Preparación acuosa para el recubrimiento de superficies de sustrato según una de las reivindicaciones 1 a 16, que contiene estabilizantes de UV a base de aminas, pigmentos sintéticos de óxido de hierro, antiespumantes, agentes humectantes y/o agentes de control de flujo.
- 25 18. Uso de una preparación acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 17 para el recubrimiento de materiales minerales, plásticos y metales.
19. Uso de una preparación acuosa según la reivindicación 18 para recubrimiento de tejas minerales.
20. Método para el recubrimiento de un sustrato con una preparación acuosa según una de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque la preparación es aplicada con un espesor de 20 a 500 µm sobre un sustrato y a continuación el sustrato es dejado en un proceso de secado.
- 30 21. Sustrato recubierto producido según el método de acuerdo con la reivindicación 20.
22. Sustrato recubierto según la reivindicación 21, el cual está presente en forma de una teja mineral recubierta.