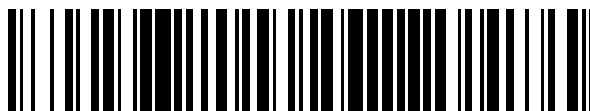


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 137**

51 Int. Cl.:

C08L 75/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2012** **E 12709649 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015** **EP 2691465**

54 Título: **Dispersión de poliuretano reactiva de manera latente con reticulación que puede activarse**

30 Prioridad:

30.03.2011 EP 11160326

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.12.2015

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

MEYER, AXEL;
HECHAVARRIA FONSECA, MARIA TERESA;
SCHRÖDER-GRIMONPONT, TINA;
DAHMEN, STEFAN;
BEIL, CHRISTIAN;
SCHUMACHER, KARL-HEINZ y
ABEND, THOMAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 555 137 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Dispersión de poliuretano reactiva de manera latente con reticulación que puede activarse

La invención se refiere a una dispersión acuosa de polímero que contiene al menos un poliuretano dispersado en fase acuosa con uno o varios grupos uretdiona y al menos una poliamina sólida con superficie desactivada. La dispersión de polímero puede usarse como adhesivo, agente de revestimiento o agente de obturación o para la preparación de composiciones de adhesivo, de revestimiento o de obturación.

Las dispersiones acuosas de polímero a base de poliuretanos se usan para distintos fines de aplicación, por ejemplo como adhesivo, agente de revestimiento o agente de obturación o para la preparación de composiciones de adhesivo, de revestimiento o de obturación. Los poliuretanos usados según esto son en primer lugar lineales, sin embargo pueden ramificarse o reticularse para la mejora de las propiedades técnicas de aplicación con un sistema de reticulación adecuado.

En el documento WO97/18257 se describen dispersiones de poliuretano acuosas, presentando los poliuretanos grupos uretdiona. Los grupos uretdiona se incorporan mediante el uso de dímeros de poliisocianato en la cadena de polímero. Mediante reacción con compuestos de poliamina reactivos adecuados tales como por ejemplo diaminas primarias o secundarias, hidrazinas o polihidrazidas puede realizarse una reacción de reticulación.

La adición de los compuestos de poliamina descritos en el documento WO97/18257 a dispersiones de poliuretano que contienen uretdiona conduce, mediante reticulación anticipada así como modificación de pH, a un fuerte aumento de la viscosidad de las dispersiones de poliuretano y con ello a un tiempo de aplicación limitado. El aumento de la viscosidad que se usa puede conducir a complicaciones en el revestimiento posterior de sustratos. Una viscosidad demasiado alta perjudica la aplicabilidad de las masas. Los sistemas de este tipo no pueden usarse por consiguiente como sistemas de un solo componente, que pueden almacenarse, que pueden activarse de manera sencilla.

El objetivo de la presente invención era el desarrollo de una dispersión de poliuretano reactiva de manera latente, adecuada para aplicaciones de revestimiento, de adhesivo o de obturación, con reticulación que puede activarse. A este respecto, el tiempo de trabajo, es decir el intervalo de tiempo que está a disposición para una buena procesabilidad debía ser lo más prolongado posible, debía permitirse la preparación de sistemas de 1 componente con capacidad de almacenamiento lo más larga posible, debía ser posible la fabricación de láminas que pueden activarse, revestidas previamente y otros sustratos, debía permitirse una estructuración más flexible de procedimientos de revestimiento y/o el uso de dispersiones acuosas con contenidos de sólidos más altos y tiempos de secado acortados asociados a esto.

El objeto de la invención es una dispersión acuosa de polímero que contiene

- a) al menos un poliuretano dispersado en fase acuosa con uno o varios grupos uretdiona y
- b) al menos una poliamina sólida con superficie desactivada, en la que la poliamina sólida presenta un punto de fusión mayor o igual a 30 °C y en la que la poliamina sólida con superficie desactivada se encuentra en forma de partícula y una parte de los grupos amino se hizo reaccionar mediante reacción con sustancias reactivas frente a grupos amino. Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención descritas a continuación pueden usarse como dispersión primaria para la preparación de formulaciones, tales como agentes de revestimiento, agentes de obturación o adhesivos. Éstas pueden transformarse ventajosamente por regla general también en una forma sólida, por ejemplo un polvo, que puede redispersarse fácilmente para dar una dispersión secundaria y así puede introducirse en una formulación, tal como un agente de revestimiento, un agente de obturación o un adhesivo.

Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención contienen al menos un poliuretano. Los poliuretanos adecuados pueden obtenerse en principio mediante reacción al menos de un poliisocianato con al menos un compuesto que presenta al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato. Los poliuretanos de acuerdo con la invención comprenden también las denominadas poliuretano-poliureas que presentan además de grupos de poliuretano también aún grupos urea. Son adecuadas por ejemplo poliuretano-poliureas, que presentan en su estructura molecular grupos uretdiona distribuidos estadísticamente, tal como se describen por ejemplo en el documento DE 2221170. Preferentemente, la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención contiene al menos un poliuretano que contiene al menos un poliisocianato y al menos un poliol polimérico de manera polimerizada. En particular, el poliuretano puede estar formado de al menos un poliisocianato, al menos una poliisocianatouretdiona y al menos un poliol polimérico. Los polioles poliméricos adecuados se seleccionan preferentemente entre poliesterdioles, polieterdioles y mezclas de los mismos. El poliol polimérico presenta preferentemente un peso molecular numérico medio en el intervalo de aproximadamente 500 g/mol a 5000 g/mol. Se prefieren dioles poliméricos. Preferentemente, la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención contiene al menos un poliuretano que contiene al menos un poliisocianato y un componente diol de manera polimerizada, de los que a) del 10 -100 % en mol con respecto a la cantidad total de los dioles, presenta un peso molecular de 500 g/mol a 5000 g/mol y b) del 0 - 90 % en mol con respecto a la cantidad total de los dioles, presenta un peso molecular de 60 g/mol a 500 g/mol. Preferentemente, el poliuretano está constituido en al menos el 40 % en peso, de manera

especialmente preferente en al menos el 60 % en peso y de manera muy especialmente preferente en al menos el 80 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados para la preparación del poliuretano, por al menos un diisocianato y al menos un polietterdiol y/o poliesterdiol. Otros componentes estructurales adecuados hasta el 100 % en peso son por ejemplo los poliisocianatos expuestos a continuación con al menos tres grupos NCO y compuestos distintos de los polioles poliméricos con al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato. A esto pertenecen por ejemplo dioles; diaminas; polímeros distintos de polioles poliméricos con al menos dos átomos de hidrógeno activos por molécula; compuestos que presentan dos átomos de hidrógeno activos y al menos un grupo ionógeno o iónico por molécula; y mezclas de los mismos.

Preferentemente, el poliuretano tiene un punto de ablandamiento o punto de fusión en el intervalo de -50 °C a 150 °C, de manera especialmente preferente de 0 °C a 100 °C, y de manera muy especialmente preferente de 10 °C a 90 °C. De manera especialmente preferente, el poliuretano tiene un punto de fusión en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente.

Los poliuretanos preferentes están constituidos por:

- a) al menos un diisocianato monomérico,
 - b) al menos un diol, presentando el componente (b) al menos un diol con un peso molecular numérico medio en el intervalo de 500 g/mol a 5000 g/mol,
 - c) al menos un monómero distinto de los monómeros (a) y (b) con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, que lleva además al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo,
 - d) al menos una poliisocianatouretdiona, preferentemente al menos una diisocianatouretdiona,
 - e) opcionalmente al menos otro compuesto distinto de los monómeros (a) a (d) con al menos dos grupos reactivos que se seleccionan entre grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
 - f) opcionalmente al menos un compuesto monovalente distinto de los monómeros (a) a (e) con un grupo reactivo,
- en caso del que se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.

El componente b) está constituido preferentemente por

- b₁) del 10 % al 100 % en mol, con respecto a la cantidad total del componente b), de dioles que presentan un peso molecular de 500 g/mol a 5000 g/mol,
- b₂) del 0 % al 90 % en mol, con respecto a la cantidad total del componente b), de dioles que presentan un peso molecular de 60 a menos de 500 g/mol.

De manera especialmente preferente, la proporción de los dioles b₁) con respecto a los monómeros b₂) asciende a de 0,1 : 1 a 5 : 1, de manera especialmente preferente a de 0,2 : 1 a 2 : 1. En particular, el diol b) se selecciona de politetrahidrofurano, poli(óxido de propileno) y poliesterdioles, seleccionados de productos de reacción de alcoholes dihidroxilados con ácidos carboxílicos divalentes y poliesterdioles a base de lactona.

En particular han de mencionarse como monómeros (a) diisocianatos X(NCO)₂, en los que X representa un resto hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un resto hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un resto hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de diisocianatos de este tipo son tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexanodiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI), tales como el isómero trans/trans, el isómero cis/cis y el isómero cis/trans así como mezclas que están constituidas por estos compuestos. Los diisocianatos de este tipo pueden obtenerse en el comercio.

Como mezclas de estos isocianatos son especialmente importantes las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianato-difenilmetano, en particular es adecuada la mezcla del 80 % en mol de 2,4-diisocianatotolueno y el 20 % en mol de 2,6-diisocianatotolueno. Además son especialmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos, tales como 2,4-diisocianatotolueno, y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos tales como hexametilendiisocianato o IPDI, ascendiendo la proporción de mezcla preferente de los isocianatos alifáticos con respecto a aromáticos a de 1:9 a 9:1, en particular de 4 : 1 a 1 : 4.

En caso de los dioles (b₁) puede tratarse de poliesterpolioles que se conocen por ejemplo por Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, pág. 62 a 65. Preferentemente se usan poliesterpolioles que se obtienen mediante reacción de alcoholes dihidroxilados con ácidos carboxílicos divalentes. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes de bajo peso molecular o sus mezclas para la preparación de los poliesterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y pueden estar sustituidos eventualmente, por ejemplo con átomos de halógeno, y/o

pueden ser insaturados. Como ejemplos de esto se mencionan: ácido subérico, ácido azelaico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de fórmula general $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$, en la que y es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico y ácido dodecanodicarboxílico. Como alcoholes divalentes se tienen en consideración por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tales como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodiol, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Los ejemplos de esto son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

En el caso de los dioles (b1) puede tratarse también de dioles de policarbonato, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los poliesterpolioles.

En el caso de los dioles (b1) puede tratarse también de poliesterdioles a base de lactona, tratándose de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición, que presentan grupos hidroxilo terminales, de lactonas a moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas se tienen en consideración preferentemente aquéllas que se derivan de compuestos de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$, en la que z es un número de 1 a 20 y un átomo de H de una unidad metileno puede estar sustituido también por un resto alquilo C_1 a C_4 . Los ejemplos son ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona y/o metil- γ -caprolactona así como sus mezclas. Los componentes iniciadores adecuados son por ejemplo los alcoholes dihidroxilados de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componente estructural para los poliesterpolioles. Los correspondientes polímeros de la ϵ -caprolactona se prefieren especialmente. También poliesterdioles o polieterdioles de bajo peso molecular pueden usarse como iniciadores para la preparación de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas pueden usarse también los correspondientes policondensados químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos que corresponden a las lactonas.

En el caso de los dioles (b1) puede tratarse también de polieterdioles. Los polieterdioles pueden obtenerse en particular mediante polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismo, por ejemplo en presencia de BF_3 o mediante adición de estos compuestos eventualmente en mezcla o sucesivamente, a componentes iniciadores con átomos de hidrógeno que pueden reaccionar, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo agua, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano o anilina. Se prefieren especialmente polieterdioles de un peso molecular de 500 a 5000, y sobre todo de 600 a 4500. Un polieterdiol especialmente preferente es politetrahidrofurano. Pueden prepararse politetrahidrofuranos adecuados mediante polimerización catiónica de tetrahidrofurano en presencia de catalizadores ácidos, tales como por ejemplo ácido sulfúrico o ácido fluorosulfúrico. El experto conoce procedimientos de preparación de este tipo. Son también compuestos b1) adecuados los α,ω -diaminopolíéters que pueden prepararse mediante aminación de poli(óxidos de alquilenos) con amoníaco.

En b1) se encuentran solo polieterdioles que están constituidos en menos del 20 % en peso, con respecto a su peso total, por óxido de etileno. Los polieterdioles con al menos el 20 % en peso de unidades de óxido de etileno incorporadas son polieterdioles hidrófilos que pertenecen a los monómeros c).

Opcionalmente pueden usarse conjuntamente como monómeros b1) también polihidroiolefinas, preferentemente aquéllas con 2 grupos hidroxilo terminales, por ejemplo α,ω -dihidroxipolibutadieno, éster α,ω -dihidroxipolimetacrílico o éster α,ω -dihidroxipoliacrílico como monómeros. Tales compuestos se conocen por ejemplo por el documento EP-A 622 378. Otros polioles adecuados son poliacetales, polisiloxanos y resinas alquídicas.

Preferentemente, en el caso de al menos el 95 % en mol de los dioles b1) se trata de poliesterdioles y/o politetrahidrofurano. De manera especialmente preferente se usan como dioles b1) exclusivamente poliesterdioles y/o politetrahidrofurano.

La dureza y el módulo de elasticidad de los poliuretanos pueden elevarse cuando se usan como dioles (b) además de los dioles b1) aún dioles de bajo peso molecular b2) con un peso molecular de aproximadamente 60 a 500, preferentemente de 62 g/mol a 200 g/mol.

Como monómeros b2) se usan sobre todo los componentes estructurales de los alcanodiolos de cadena corta mencionados para la preparación de poliesterpolioles, prefiriéndose los dioles no ramificados con 2 a 12 átomos de C y un número par de átomos de C así como pentano-1,5-diol y neopentilglicol. Como dioles b2) se tienen en consideración por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,3-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol, neopentilglicol, bis-(hidroximetil)-ciclohexanos tales como 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-propano-1,3-diol, metilpentanodiol, además dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se prefieren alcoholes de fórmula general $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$, siendo x un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a

20. Los ejemplos de esto son etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

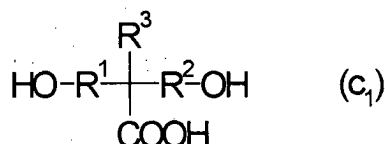
Para conseguir la capacidad de dispersión en agua de los poliuretanos, los poliuretanos contienen monómeros (C) distintos de los componentes (a), (b) y (d), que llevan al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato y además al menos un grupo hidrófilo o un grupo que puede transformarse en un grupo hidrófilo, como componente estructural. En el siguiente texto se abrevia el término "grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos" con "grupos (potencialmente) hidrófilos". Los grupos (potencialmente) hidrófilos reaccionan con isocianatos de manera esencialmente más lenta que los grupos funcionales de los monómeros que sirven para la construcción de la cadena principal de polímero. La proporción de los componentes con grupos (potencialmente) hidrófilos en la cantidad total de los componentes (a) a (f) se mide generalmente de modo que la cantidad molar de los grupos (potencialmente) hidrófilos, con respecto a la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e), asciende a de 30 a 1000, preferentemente de 50 a 500 y de manera especialmente preferente de 80 a 300 mmol/kg. En el caso de los grupos (potencialmente) hidrófilos puede tratarse de grupos no iónicos o preferentemente de grupos (potencialmente) hidrófilos iónicos.

Como grupos hidrófilos no iónicos se tienen en consideración en particular polietilenglicoléteres de preferentemente 5 a 100, preferentemente de 10 a 80 unidades de repetición de óxido de etileno. El contenido de unidades de poli(óxido de etileno) asciende generalmente a del 0 % al 10 % en peso, preferentemente del 0 % al 6 % en peso, con respecto a la cantidad en peso de todos los monómeros (a) a (e). Los monómeros preferentes con grupos hidrófilos no iónicos son poli(óxido de etileno)dioles con al menos el 20 % en peso de óxido de etileno, poli(óxido de etileno)monoóles así como los productos de reacción de un polietilenglicol y un diisocianato que llevan un resto polietilenglicol eterificado en el extremo terminal. Los diisocianatos de este tipo así como procedimientos para su preparación están indicados en los documentos US-A 3.905.929 y US-A 3.920.598.

Los grupos hidrófilos iónicos son sobre todo grupos aniónicos tales como el grupo sulfonato, el grupo carboxilato y el grupo fosfato en forma de sus sales de metal alcalino o de amonio así como grupos catiónicos tales como grupos amonio, en particular grupos amino terciarios protonados o grupos amonio cuaternario. Los grupos potencialmente hidrófilos iónicos son sobre todo aquéllos que pueden transformarse mediante reacciones sencillas de neutralización, de hidrólisis o de cuaternización en los grupos hidrófilos iónicos mencionados, o sea por ejemplo grupos ácido carboxílico o grupos amino terciarios. Los monómeros (potencialmente) iónicos (c) se han descrito detalladamente por ejemplo en Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, pág. 311-313 y por ejemplo en el documento DE-A 1 495 745.

Como monómeros (potencialmente) catiónicos (c) son especialmente importantes en la práctica sobre todo monómeros con grupos amino terciarios, por ejemplo: tris-(hidroxialquil)-aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)-alilaminas, N-hidroxialquildialquilaminas, tris-(aminoalquil)-aminas, N,N'-bis(aminoalquil)-alquilaminas, N-aminoalquildialquilaminas, estando constituidos los restos alquilo y unidades de alcanodifilo de estas aminas terciarias independientemente entre sí por de 1 a 6 átomos de carbono. Además se tienen en consideración poliéteres que presentan átomos de nitrógeno terciarios con preferentemente dos grupos hidroxilo terminales, tal como son accesibles de manera en sí habitual por ejemplo mediante alcoxilación de aminas que presentan dos átomos de hidrógeno unidos al nitrógeno de amino, por ejemplo metilamina, anilina o N,N'-dimetilhidrazina. Los poliéteres de este tipo presentan en general un peso molar que se encuentra entre 500 g/mol y 6000 g/mol. Estas aminas terciarias se transforman o bien con ácidos, preferentemente ácidos minerales fuertes tales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos hidrohalogenados o ácidos orgánicos fuertes o mediante reacción con agentes de cuaternización adecuados tales como haluros de alquilo C₁ a C₆ o haluros de bencilo, por ejemplo bromuros o cloruros, en las sales de amonio.

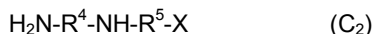
Como monómeros con grupos (potencialmente) aniónicos se tienen en consideración ácidos carboxílicos y ácidos sulfónicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos habituales, que llevan al menos un grupo hidroxilo alcohólico o al menos un grupo amino primario o secundario. Se prefieren ácidos dihidroxialquilcarboxílicos, sobre todo con 3 a 10 átomos de C, tal como se describen también en el documento US 3.412.054. En particular se prefieren compuestos de fórmula general (C₁)



en la que R¹ y R² representan un (una unidad) alcanodifilo C₁ a C₄ y R³ representa un (una unidad) alquilo C₁ a C₄ y sobre todo ácido dimetilolpropiónico (DMPA). Además son adecuados los correspondientes ácidos dihidroxisulfónicos y ácidos dihidroxifosfónicos, tal como ácido 2,3-dihidroxiopropanofosfónico. Por lo demás son adecuados compuestos de dihidroxilo con un peso molecular superior a de 500 g/mol a 10000 g/mol con al menos 2 grupos carboxilato que se conocen por el documento DE-A 39 11 827. Éstos pueden prepararse mediante reacción de compuestos de dihidroxilo con dianhídridos tetracarboxílicos tales como dianhídrido piromelítico o dianhídrido ciclopentanotetracarboxílico en la proporción molar de 2 : 1 a 1,05 : 1 en una reacción de poliadición. Como

compuestos de dihidroxilo son adecuados en particular los monómeros (b2) mencionados como alargadores de cadena así como los dioles (b1).

Como monómeros (c) con grupos amino reactivos frente a isocianatos se tienen en consideración también ácidos aminocarboxílicos, tales como lisina, β -alanina o los aductos mencionados en el documento DE-A 20 34 479 de diaminas diprimarias alifáticas en ácidos carboxílicos o sulfónicos α,β -insaturados. Tales compuestos obedecen por ejemplo a la fórmula (C₂)



en la que R⁴ y R⁵ independientemente entre sí representan una unidad alcanodiilo C₁ a C₆, preferentemente representan etileno; y X representa COOH o SO₃H. Los compuestos especialmente preferentes de fórmula (C₂) son el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanocarboxílico así como el ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o las correspondientes sales alcalinas, prefiriéndose especialmente Na como contraión.

Además se prefieren especialmente los aductos de las diaminas diprimarias alifáticas mencionadas anteriormente en ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, tal como se describen por ejemplo en el documento DE-B 1 954 090.

Siempre que se usen monómeros con grupos potencialmente iónicos puede realizarse su transformación en la forma iónica antes, durante, sin embargo preferentemente tras la poliadición de isocianato, dado que los monómeros iónicos se disuelven con frecuencia solo difícilmente en la mezcla de reacción. Los agentes de neutralización son por ejemplo amoníaco, NaOH, trietanolamina (TEA), triisopropilamina (TIPA) o morfolina, o sus derivados. De manera especialmente preferente se encuentran los grupos sulfonato o carboxilato en forma de sus sales con un ion alcalino o un ion amonio como contraión.

De acuerdo con la invención, el poliuretano presenta uno o varios grupos uretdiona. Los poliuretanos que contienen grupos uretdiona pueden obtenerse preferentemente debido a que en su preparación se usa al menos una poliisocianatouretdiona (d). Las poliisocianatouretdionas son compuestos que contienen al menos un grupo uretdiona y dos o más grupos isocianato. Se prefieren diisocianatouretdionas, en particular los dímeros de diisocianatos.

Los dímeros de diisocianato son por ejemplo aquéllos en los que el grupo uretdiona está unido a núcleos aromáticos, por ejemplo los dímeros de difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilmetanodiisocianato, 4-metil-difenilmetano-3,4'-diisocianato, 2,5-dimetil-difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenil-4,4'-diisocianato, 4-fenoxi-3-isocianato-fenilisocianato, 4-metoxi-3-isocianato-fenilisocianato, 4-etoxi-3-isocianato-fenilisocianato, 4-propoxi-3-isocianato-fenilisocianato, 4-metil-3-isocianatofenilisocianato, 3-metil-4-isocianato-fenilisocianato, 4-etil-3-isocianato-fenilisocianato, 4-(2-isocianatoetil)-fenilisocianato, 1,2,3,4,5,6-hexahidro-difenilmetano-4,4'-diisocianato, 3-isocianato-fenilisocianato, 4-(2-isocianato-2-metiletil)-fenilisocianato, alfa-(1-isocianato-ciclohexil)-p-tolil-isocianato, 3,3',5,5'-tetrametil-difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenil-dimetilmetano-4,4'-diisocianato.

Se prefieren especialmente los dímeros de diisocianato seleccionados del grupo que está constituido por 2,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,4-tolulendiisocianato (TDI), 1,4-tetrametilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano y sus mezclas. Se prefieren especialmente dímeros de diisocianato alifáticos, en particular HDI, IPDI, 1,4-tetrametilendiisocianato y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

Los dímeros de diisocianato pueden prepararse de manera en sí conocida mediante dimerización de los diisocianatos en los que se basan.

La cantidad de grupos uretdiona en el poliuretano asciende preferentemente a del 0,1 % al 3 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,5 % al 2,5 % en peso.

Los monómeros (e), que son distintos de los monómeros (a) a (d) y que son opcionalmente también partes constituyentes del poliuretano, sirven generalmente para la reticulación o el alargamiento de la cadena. Son en general alcoholes no fenólicos más de dihidroxilados, aminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios así como compuestos que llevan, además de uno o varios grupos hidroxilo alcohólicos, uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios. Los alcoholes con una valencia más alta de 2, que pueden servir para el ajuste de un cierto grado de ramificación o de reticulación son por ejemplo trimetilolpropano, glicerina o azúcar.

Además se tienen en consideración monoalcoholes que además del grupo hidroxilo lleva otro grupo reactivo frente a isocianato, tales como monoalcoholes con uno o varios grupos amino primarios y/o secundarios, por ejemplo monoetanolamina. Las poliaminas con 2 o más grupos amino primarios y/o secundarios se usan sobre todo cuando debe tener lugar el alargamiento de la cadena o la reticulación en presencia de agua, dado que las aminas por regla general reaccionan más rápidamente que los alcoholes o agua con isocianatos. Esto es con frecuencia necesario cuando se desean dispersiones acuosas de poliuretanos reticulados o poliuretanos con alto peso molar. En tales casos se procede de modo que se preparan prepolímeros con grupos isocianato, éstos se dispersan rápidamente en agua y a continuación se alarga su cadena o se reticulan mediante adición de compuestos con varios grupos amino

reactivos frente a isocianatos.

Las aminas adecuadas para ello son en general aminas polifuncionales del intervalo de peso molar de 32 g/mol a 500 g/mol, preferentemente de 60 g/mol a 300 g/mol, que contienen al menos dos grupos amino, seleccionados del grupo de los grupos amino primarios y secundarios. Los ejemplos de esto son diaminas tales como diaminoetano, diaminopropanos, diaminobutanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiamina, IPDA), 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 1,4-diaminociclohexano, aminoetilanolamina, hidrazina, hidrato de hidrazina o triaminas tales como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometil-octano. Las aminas pueden usarse también en forma bloqueada, por ejemplo en forma de las correspondientes cetiminas (véase por ejemplo el documento CA-A 1 129 128), cetazinas (véase por ejemplo el documento US-A 4.269.748) o sales de amino (véase el documento US-A 4.292.226). También oxazolidinas, tal como se usan por ejemplo en el documento US-A 4.192.937, representan poliaminas truncadas que pueden usarse para la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la invención para el alargamiento de la cadena de los prepolímeros. Con el uso de poliaminas truncadas de este tipo se mezclan éstas generalmente con los prepolímeros en ausencia de agua y esta mezcla se mezcla a continuación con el agua de dispersión o una parte del agua de dispersión, de modo que se liberan hidrolíticamente las correspondientes poliaminas. Preferentemente se usan mezclas de diaminas y triaminas, de manera especialmente preferente mezclas de isoforondiamina (IPDA) y dietilentriamina (DETA).

Los poliuretanos contienen preferentemente del 1 % al 30 %, de manera especialmente preferente del 4 % al 25 % en mol, con respecto a la cantidad total de los componentes (b) y (e), de una poliamina con al menos 2 grupos amino reactivos frente a isocianatos como monómeros (e).

Para el mismo fin pueden usarse también como monómeros (e) isocianatos superiores a divalentes. Los compuestos habituales en el comercio son por ejemplo el isocianurato o el biuret del hexametilendiisocianato.

Los monómeros (f) que opcionalmente se usan de manera conjunta son monoisocianatos, monoalcoholes y aminas monoprimeras y secundarias. En general asciende su proporción a como máximo el 10 % en mol, con respecto a toda la cantidad molar de los monómeros. Estos compuestos monofuncionales llevan habitualmente otros grupos funcionales tales como grupos olefinicos o grupos carbonilo y sirven para la introducción de grupos funcionales en el poliuretano, que posibilitan la dispersión o la reticulación u otra reacción análoga de polímeros del poliuretano. Se tienen en consideración para esto monómeros tales como isopropenil-a,a'-dimetilbencilisocianato (TMI) y ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como acrilato de hidroxietilo o metacrilato de hidroxietilo.

Los revestimientos con un perfil de propiedades especialmente bueno se obtienen sobre todo cuando se usan como monómeros (a) esencialmente solo diisocianatos alifáticos, diisocianatos cicloalifáticos o diisocianatos aralifáticos. Esta combinación de monómeros se complementa de manera excelente como componente (c) mediante sales alcalinas de ácido diaminosulfónico; muy especialmente mediante ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico o sus correspondientes sales alcalinas, siendo la mas adecuada la sal de Na, y una mezcla de DETA y IPDA como componente (e).

En el campo de la química de poliuretano se sabe generalmente cómo puede ajustarse el peso molecular de los poliuretanos mediante elección de las proporciones de los monómeros reactivos entre sí así como de la media aritmética del número de los grupos funcionales reactivos por molécula. Normalmente se seleccionan los componentes (a) a (f) así como sus respectivas cantidades molares de modo que la proporción A : B con

A) la cantidad molar de grupos isocianato y
B) la suma de la cantidad molar de los grupos hidroxilo y la cantidad molar de los grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición,
ascienda a de 0,5 : 1 a 2 : 1, preferentemente de 0,8 : 1 a 1,5 : 1, de manera especialmente preferente de 0,9 : 1 a 1,2 : 1. De manera muy especialmente preferente se encuentra la proporción A : B lo más cerca posible a 1 : 1.

Los monómeros (a) a (f) usados llevan en promedio habitualmente de 1,5 a 2,5, preferentemente de 1,9 a 2,1, de manera especialmente preferente 2,0 grupos isocianato o grupos funcionales que pueden reaccionar con isocianatos en una reacción de adición.

La poliadición de los componentes (a) a (f) para la preparación del poliuretano se realiza preferentemente a temperaturas de reacción de hasta 180 °C, preferentemente de hasta 150 °C con presión normal o con presión autógena. La preparación de poliuretanos, o de dispersiones acuosas de poliuretano se conoce por el experto.

Por una dispersión acuosa de poliuretano se entiende en el contexto de la presente invención una dispersión que presenta como fase continua un disolvente acuoso. Los disolventes acuosos adecuados son agua y mezclas de agua con disolventes miscibles con agua, por ejemplo alcoholes, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, n-hexanol y ciclohexanol; glicoles, tales como etilenglicol, propilenglicol y butilenglicol; los éteres metílicos o etílicos de los alcoholes dihidroxilados, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicoles con pesos moleculares promediados en número de hasta aproximadamente 3000, glicerol y dioxano así como cetonas, tales como en particular acetona. En una forma de realización especial, la dispersión de poliuretano está esencialmente libre de disolventes orgánicos. Por "esencialmente libre de disolventes orgánicos" se

entiende a este respecto que la proporción de disolventes orgánicos asciende a como máximo el 5 % en peso, de manera especialmente preferente a como máximo el 1 % en peso, en particular a como máximo el 0,1 % en peso, con respecto al peso total del disolvente.

La preparación de los poliuretanos se realiza en una realización preferente en presencia al menos de un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos preferentes para la preparación de los poliuretanos son cetonas, tales como acetona y metiletilcetona, así como N-metilpirrolidona. De manera especialmente preferente se usa acetona. Siempre que se use para la preparación de los poliuretanos un disolvente miscible con agua al menos parcialmente, puede contener la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención además de agua el disolvente orgánico usado para la preparación. Lógicamente puede realizarse la preparación de las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención en presencia al menos de un disolvente orgánico y éste se intercambia a continuación parcial o completamente con agua.

Las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención contienen al menos una poliamina sólida con superficie desactivada. Las poliaminas son compuestos con dos o más grupos amino, incluyendo hidrazinas, hidrazidas y semicarbazidas. Las poliaminas sólidas son de acuerdo con la invención aquéllas con un punto de fusión superior o igual a 30 °C, preferentemente mayor o igual a 60 °C. La poliamina desactivada presenta igualmente un punto de fusión de preferentemente al menos 30 °C, al menos 50 °C o mayor o igual a 60 °C o mayor o igual a 80 °C.

Las poliaminas sólidas se encuentran preferentemente en forma de partículas de un tamaño de partícula promedio de 1 µm a 200 µm o de 2 µm a 50 µm o de 3 µm a 10 µm.

Las sustancias de partida para las poliaminas sólidas desactivadas son todas las poliaminas o sus mezclas que se encuentran como sólidos y presentan dos o más grupos amino primarios y/o secundarios. Puede tratarse de poliaminas alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, aromáticas o heterocíclicas. Las poliaminas sólidas preferentes se seleccionan del grupo que está constituido por poliaminas alifáticas sólidas, poliaminas aromáticas sólidas, dihidrazidas sólidas, semicarbazidas sólidas, compuestos de adición de amino-epoxi sólidos, compuestos de adición de Michael con funcionalidad amino sólidos, polímeros que contienen grupos amino sólidos y mezclas de dos o más de estas poliaminas, siendo los grupos amino grupos amino primarios o secundarios y presentando la poliamina sólida un punto de fusión de al menos 30 °C. La poliamina tiene preferentemente un punto de fusión entre 50 °C y 80 °C o entre 55 °C y 70 °C.

Los ejemplos de diaminas alifáticas sólidas adecuadas son por ejemplo alfa,omega-alquildiaminas sólidas con al menos 6 átomos de C, preferentemente con 8 a 30 átomos de C, tales como por ejemplo 1,8-octametilendiamina, 1,10-decanodiamina, o 1,12-dodecanodiaminas. Las dihidrazidas adecuadas son por ejemplo dihidrazida de ácido adipico (ADDH), dihidrazida de ácido isoftálico (IDH) o dihidrazida ácido sebácico (SDH). Una diamina aromática sólida es por ejemplo 4,4'-diaminodifenilmetano.

Las poliaminas sólidas con superficie desactivada son de acuerdo con la invención aquellas poliaminas sólidas que se encuentran en forma de partícula, haciéndose reaccionar una parte de los grupos amino mediante reacción con sustancias reactivas frente a grupos amino. En la dispersión de polímero preferente está desactivado del 0,1 al 15 por ciento en equivalentes de los grupos amino de la poliamina.

La desactivación puede realizarse de distinta manera, por ejemplo mediante reacción con isocianatos, mediante acilación por ejemplo con cloruros de ácido o anhídridos poliméricos, o mediante alquilación por ejemplo con poliepóxidos. La desactivación puede realizarse también mediante reacción de las poliaminas con compuestos que contienen grupos acilo mediante una adición de Michael, en el caso de aminas aromáticas con catálisis mediante ácidos.

Una desactivación con isocianatos puede realizarse por ejemplo mediante reacción con monoisocianatos o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos (es decir compuestos con dos o más grupos isocianato) y sus prepolímeros con dioles o polioles. Las reacciones de este tipo se han descrito en detalle por ejemplo en el documento EP 171 015. Según esto, para la desactivación de la superficie de poliaminas sólidas, finamente divididas se usan cantidades en defecto (por ejemplo al menos el 0,1 % o al menos el 0,2 % o al menos el 0,5 % y como máximo el 25 % o como máximo el 15 % o como máximo el 10 % en equivalente, con respecto a los grupos amino de las poliaminas) de monoisocianatos o poliisocianatos insolubles en agua, líquidos o sólidos. Los poliisocianatos adecuados son por ejemplo aquéllos que pueden usarse, tal como se ha descrito anteriormente, como componente (a) para la preparación de los poliuretanos de acuerdo con la invención. Se prefieren 1,6-hexametilendiisocianato y isofoondiisocianato.

Los ejemplos de isocianatos preferentes para la desactivación de las poliaminas sólidas son poliisocianatos seleccionados de las series de producto Basonat HI, Basonat IT, Basonat HA, Basonat HB, Basonat HW o Basonat LR.

En una forma de realización se trata de dispersiones de polímero que están caracterizadas porque el poliuretano está contenido en una cantidad del 20 % al 60 % en peso la poliamina sólida está contenida en una cantidad del 1 % al 20 % en peso y los grupos uretdiona están contenidos en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso.

- Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención pueden usarse en forma de dispersiones acuosas. Sin embargo éstas pueden transformarse en forma de polvo también mediante distintos procedimientos de secado, tales como por ejemplo secado por pulverización, *fluidized spray drying*, secado de tambor o liofilización. Los polvos secos de polímero así obtenidos pueden transformarse ventajosamente mediante redispersión en agua de nuevo en una dispersión acuosa (dispersión secundaria). Los copolímeros en forma de polvo tienen la ventaja de una mejor capacidad de almacenamiento, una posibilidad de transporte más sencilla y muestran por regla general una tendencia más baja a la infestación por gérmenes. La preparación de estas dispersiones se realiza mediante mezclado sencillo con agua. A este respecto se requieren por regla general solo bajas fuerzas de cizallamiento. Pueden usarse los dispositivos de mezclado conocidos por el experto como dispositivos agitadores sencillos.
- Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención son reactivas de manera latente en el sentido de que en determinadas condiciones puede producirse una reacción química. Mediante un aumento de la temperatura hasta o por encima de la temperatura de fusión de la poliamina puede iniciarse o acelerarse una reacción de los grupos amino con los grupos uretdiona y debido a ello puede provocarse o acelerarse una reticulación. Una activación de la reacción de reticulación puede realizarse también mediante radiación electromagnética, en particular radiación infrarroja o radiación de microondas, por ejemplo radiación infrarroja de una longitud de onda de 780 nm a 1 mm o radiación de microondas de una longitud de ondas de más de 1 mm a 1 m.
- Sorprendentemente muestra ya la adición de cantidades proporcionalmente bajas de poliamina desactivada un fuerte crecimiento de la resistencia mecánica de revestimientos o adhesiones, lo que indica una reticulación significativa y eficaz.
- Las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención tienen preferentemente una viscosidad en un intervalo de 10 a 2000 mPa s, preferentemente de 100 a 900 mPa s. La determinación de la viscosidad puede realizarse según la norma DIN EN ISO 3219 a una temperatura de 23 °C con un viscosímetro de rotación.
- El uso de poliaminas desactivadas conduce a propiedades de reticulación comparativamente buenas como el uso de aminos libres, no desactivadas. Sin embargo debido a que la reticulación solo se realiza a temperatura elevada o solo con activación mediante radiación electromagnética, se posibilitan sistemas de un componente con tiempo de almacenamiento o de procesamiento más largo.
- Es objeto de la invención también el uso de las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención, descritas anteriormente como adhesivo, agente de revestimiento o agente de obturación o para la preparación de adhesivos, agentes de revestimiento o agentes de obturación. Las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención pueden usarse como dispersión primaria para la preparación de formulaciones, tales como agentes de revestimiento, agentes de obturación y adhesivos. Éstas pueden transformarse ventajosamente por regla general también en una forma sólida, por ejemplo un polvo que puede redispersarse fácilmente para dar una dispersión secundaria y así puede introducirse en una formulación, como un agente de revestimiento, agente de obturación o un adhesivo.
- Son objeto de la invención también composiciones de adhesivo, de revestimiento o de obturación que contienen una dispersión de polímero de acuerdo con la invención, anteriormente descrita y al menos otro aditivo que se selecciona de otros aglutinantes, estabilizadores, cargas, espesantes, coadyuvantes de humectación, desespumantes, reticuladores, antioxidantes, fungicidas, pigmentos, colorantes solubles, agentes de mateado y agentes de neutralización.
- Los aditivos adicionales pueden añadirse de manera sencilla a la dispersión de poliuretano de acuerdo con la invención. Como estabilizadores son adecuados básicamente aquellos estabilizadores, tal como se usan habitualmente en dispersiones acuosas. Los estabilizadores seleccionados del grupo que comprende agente humectante, celulosa, poli(alcohol vinílico), polivinilpirrolidona así como mezclas de los mismos conducen a las composiciones de dispersión de polímero muy estables en almacenamiento.
- Como aglutinantes adicionales que pueden usarse adicionalmente al poliuretano que contiene grupos uretdiona se tienen en consideración en particular polímeros polimerizados por radicales, preferentemente en forma de sus dispersiones acuosas. Los polímeros de este tipo están constituidos preferentemente en al menos el 60 % en peso por los denominados monómeros principales, seleccionados de (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, compuestos aromáticos vinílicos con hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, haluros de vinilo, éteres vinílicos de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces o mezclas de estos monómeros. Ha de mencionarse como polímeros aquéllos que estén constituidos en más del 60 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C₁ a C₂₀ (poliacrilatos), o aquéllos que están constituidos en más del 60 % en peso por estireno y 1,3-butadieno (copolímeros de estireno/butadieno, en particular copolímeros carboxilados de estireno/butadieno). Los copolímeros carboxilados de estireno/butadieno están formados de estireno, butadieno y al menos un monómero etilénicamente insaturado, que puede polimerizarse por radicales con al menos un grupo carboxilo, por ejemplo ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico etc., preferentemente ácido acrílico.

En una forma de realización especial, las composiciones de adhesivo, de revestimiento o de obturación no contienen ningún otro tipo de aglutinantes. En otra forma de realización, las composiciones de adhesivo, de revestimiento o de obturación contienen de 10 a 50 partes en peso, o de 20 a 50 partes en peso, o de 30 a 50 partes en peso, con respecto a la suma de todos los polímeros, de otros aglutinantes, preferentemente poliacrilatos y/o copolímeros de estireno/butadieno.

Son especialmente ventajosas las composiciones que está libres de disolventes orgánicos, en particular libres de los denominados VOC (*volatile organic compounds*, compuestos orgánicos volátiles) y/o libres de plastificantes. Tanto los plastificantes como también los disolventes orgánicos son desventajosos desde el punto de vista ecotoxicológicos e higiénico del trabajo. Los plastificantes pueden migrar a la superficie y conducir al fallo de una adhesión o pueden conducir a que la superficie se vuelva pegajosa, lo que conduce a ensuciamientos de las juntas de pegado. También los disolventes son indeseados, dado que éstos pueden conllevar por un lado un potencial de riesgo adicional durante el calentamiento y en la aplicación del adhesivo y porque éstos por otro lado migran igualmente y pueden emitirse durante largo tiempo al medioambiente y a materiales que se encuentran en contacto con el adhesivo y éstos pueden influir negativamente, o conducen al fallo de la adhesión. Por tanto, en el caso de las composiciones de acuerdo con la invención se trata preferentemente de sistemas acuosos puros con agua como único disolvente o como único medio de dispersión. El contenido de sólidos, es decir el contenido de todas las partes constituyentes excepto agua u otras sustancias líquidas a 21 °C y 100 kPa se encuentra preferentemente entre el 20 % y el 80 % en peso.

Es también objeto de la invención un procedimiento para el revestimiento, la adhesión o la obturación de sustratos, en el que

- a) se facilita una dispersión de polímero de acuerdo con la invención, descrita anteriormente,
- b) se aplica la dispersión de polímero sobre un primer sustrato y
- c) se calienta hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la poliamina sólida o se realiza una activación mediante radiación electromagnética. A este respecto puede conducir la activación mediante radiación electromagnética al calentamiento deseado.

Son también objeto de la invención sustratos revestidos con una composición de adhesivo no activada de acuerdo con la invención.

En el caso de un procedimiento para la adhesión de dos sustratos se pone en contacto el primer sustratos revestido con la dispersión de polímero con un segundo sustrato, realizándose el calentamiento hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la poliamina sólida o realizándose la activación mediante radiación electromagnética, antes o después de que se pongan en contacto los dos sustratos entre sí.

Los sustratos pueden seleccionarse por ejemplo de láminas de polímero, papel, láminas de metal, chapas de madera, materiales no tejidos de fibra de fibras naturales o sintéticas, cuerpos moldeados sólidos, por ejemplo piezas moldeadas de metal, metal lacado, madera, materias derivadas de la madera, materiales de fibra o plástico. Se prefieren especialmente láminas de polímero como primer sustrato. Como lámina de polímero se entiende en particular plásticos planos flexibles en un espesor de 0,05 milímetros a 5 milímetros, que pueden enrollarse. Por consiguiente se entiende además de "láminas" en el sentido estricto de espesores por debajo de 1 mm, también bandas de obturación, tal como se usan normalmente para la obturación de túneles, tejados o piscinas en un espesor de normalmente 1 a 3 mm, en casos especiales incluso en un espesor de hasta como máximo 5 mm. Las láminas de plástico de este tipo se fabrican habitualmente mediante extensión, vertido, calandrado o extrusión y normalmente pueden obtenerse comercialmente en rollos o se fabrican *in situ*. Éstas pueden estar estructuradas en una capa o varias capas. El plástico de las láminas de polímero es preferentemente un plástico termoplástico, por ejemplo poliéster, tal como poli(tereftalato de etileno) (PET), poliolefinas termoplásticas (TPO) tales como polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), en particular PVC blando, poliacetatos, copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), ASA (acrilonitrilo/estireno/éster de ácido acrílico), PUR (poliuretano), PA (poliamida), poli(met)acrilatos, policarbonatos, o sus aleaciones de plástico, en particular también láminas de PVC espumadas y láminas de poliolefina termoplásticas espumada (TPO). Se prefieren especialmente PVC y poliolefinas termoplásticas (TPO). En el caso de las piezas moldeadas puede tratarse también de piezas moldeadas que están constituidas por fibras o virutas sintéticas o naturales, que están unidas mediante un aglutinante para obtener una pieza moldeada; en particular son adecuadas también piezas moldeadas de plástico, por ejemplo ABS. Las piezas moldeadas pueden tener una forma discrecional.

El revestimiento de los sustratos o las piezas moldeadas con el adhesivo puede realizarse según procedimientos de aplicación habituales, por ejemplo mediante un procedimiento de aplicación por pulverización, de aplicación por extensión, de aplicación con rasqueta, de aplicación por sellado, de aplicación por rodillos o de aplicación por colada. Se prefiere una aplicación por pulverización.

La cantidad de revestimiento o de adhesivo aplicada asciende preferentemente a de 0,5 g/m² a 100 g/m², de manera especialmente preferente a de 2 g/m² a 80 g/m², de manera muy especialmente preferente a de 10 g/m² a 70 g/m². Preferentemente se reviste por un lado o bien solo un sustrato que va a adherirse, por ejemplo solo la lámina o solo la pieza moldeada. Sin embargo se tiene en consideración también un revestimiento de los dos sustratos que van a

adherirse, o de la lámina y la pieza moldeada. Tras el revestimiento se realiza habitualmente un secado, preferentemente a temperatura ambiente o temperaturas de hasta 80 °C, para eliminar agua u otros disolventes.

El sustrato o la pieza moldeada revestidos con una composición de acuerdo con la invención puede almacenarse antes de la reticulación o antes de la activación. Los sustratos flexibles pueden enrollarse por ejemplo en rollos. Para la reticulación o la activación se activa el revestimiento térmicamente o mediante radiación electromagnética. Para ello asciende la temperatura en el revestimiento preferentemente a al menos 30 °C o a al menos 50 °C, por ejemplo de 30 °C a 200 °C, o de 50 °C a 180 °C o de 60 °C a 80 °C.

Las dispersiones de polímero de acuerdo con la invención se caracterizan por una viscosidad comparativamente baja, buena aplicabilidad sobre sustratos, tiempo de almacenamiento o de procesamiento comparativamente largo (tiempo de trabajo) y una capacidad de reticulación que pueden activarse térmicamente o mediante radiación electromagnética.

Ejemplos

Todos los datos de porcentaje son datos en peso, si no se indica lo contrario. El dato de un contenido se refiere al contenido de solución o dispersión acuosa. La determinación de la viscosidad puede realizarse según la norma DIN EN ISO 3219 a una temperatura de 23 °C con un viscosímetro de rotación.

Materias primas:

DBTL	dilaurato de dibutilestano
DETA	dietilentriamina
DMPA	ácido dimetilolpropiónico
HDI	hexametildiisocianato-1,6
IPDI	isoforondiisocianato
TBOT	ortotitanato de tetrabutilo
TDI	toluendiisocianato
ADDH	dihidrazida de ácido adípico

Ejemplo 1 Dispersión de poliuretano PUD1

En un matraz con agitador con refrigerador de reflujo y termómetro se dispusieron 601 g (0,30 mol) de un polieterol de índice de OH 56 de poli(óxido de propileno), 48,3 g (0,36 mol) de DMPA, 0,19 g de DBTL, 41,6 g de una HDI-uretdiona del contenido de NCO del 22 % y 113 g de acetona a 60 °C. A esto se añadieron 93,4 g (0,536 mol) de TDI y se agitaron a 83 °C durante 330 min. Entonces se diluyó con 600 g de acetona y se enfrió hasta 35 °C. El contenido de NCO de la solución se determinó en el 0,182 %. A esto se añadieron 11,5 g de una solución acuosa al 50 % de NaOH así como 23 g de agua. Tras 5 minutos se dispersó con 1163 g de agua. Tras la destilación de la acetona se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido de sólidos del 41 %.

Ejemplo 2 Dispersión de poliuretano PUD2

En un matraz con agitador con refrigerador de reflujo y termómetro se dispusieron 601 g (0,30 mol) de un polieterol de índice de OH 56 de poli(óxido de propileno), 48,3 g (0,36 mol) de DMPA, 0,19 g de DBTL, 11,5 g de una TDI-uretdiona del contenido de NCO del 24 % y 56 g de acetona a 60 °C. A esto se añadieron 109,2 g (0,627 mol) de TDI y se agitaron a 92 °C durante 360 min. Entonces se diluyó con 600 g de acetona y se enfrió hasta 35 °C. El contenido de NCO de la solución se determinó en el 0,221 %. A esto se añadieron 11,5 g de una solución acuosa al 50 % de NaOH así como 23 g de agua. Tras 5 minutos se dispersó con 1163 g de agua. Tras la destilación de la acetona se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido de sólidos del 40 %.

Ejemplo 3 Dispersión de poliuretano PUD3

En un matraz con agitador con refrigerador de reflujo y termómetro se dispusieron 210 g (0,09 mol) de un poliesterol de índice de OH 48 de ácido adípico y butanodiol-1,4, 0,04 g de DBTL y 60 g de acetona a 60 °C. A esto se añadió una mezcla de 8,7 g (0,05 mol) de TDI y 8,4 g (0,05 mol) de HDI y se agitó a 67 °C durante 90 min. Entonces se diluyó con 240 g de acetona y se enfrió hasta 35 °C. El contenido de NCO de la solución se determinó en el 0,307 %. A esto se añadieron 11,9 g de una solución acuosa al 50 % de la sal de sodio del ácido 2'-aminoetano-2-etanosulfónico así como 30 g de agua. Tras 10 minutos se mezcló la solución con 5,2 g de una HDI-uretdiona del contenido de NCO del 22 % y se agitó durante 5 min. A continuación se dispersa con 345 g de agua. Tras la destilación de la acetona se obtuvo una dispersión acuosa de poliuretano con un contenido de sólidos del 38 %.

Ejemplo 4 Amina desactivada A1

Fase de aceite

0,5 g	tensioactivo no iónico (Atlox® 4912)
0,04 g	polímero orgánico, que contiene ácido silícico pirogénico (Tego® Foamex 830)
37 g	ciclohexano

0,12 g dioctilsulfosuccinato de sodio (Lutensit® A-BO)

Alimentación 1

0,37 g de una solución al 70 % (en nafta) de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-isocianato (Basonat® IT270 S)

- 5 La fase de aceite se dispuso en un aparato agitador y con agitación se añadieron 25,7 g de una solución acuosa al 97 % de 1,12-diaminododecano micronizado ($D [4,3] = 38,52 \mu\text{m}$). La alimentación 1 se añadió y se agitó durante 15 minutos. A continuación se añadió la suspensión a un molino de bolas y se homogeneizó durante 15 minutos con bolas de vidrio de 3 mm a 1600 rpm. La suspensión obtenida se secó (eliminación de ciclohexano) y se usó posteriormente en forma de polvo.

10 **Ejemplo 5** Amina desactivada A2

Fase acuosa

1,5 g naftalenosulfonato de sodio (Tamol® NN 4501)

0,13 g polímero orgánico, que contiene ácido silícico pirogénico (Tego® Foamex 830)

113 g agua completamente desalinizada

- 15 0,38 g dioctilsulfosuccinato de sodio (Lutensit® A-BO)

Alimentación 1

0,15 g 1,6-hexametilendiisocianato (Basonat® HI 100)

- 20 La fase acuosa se dispuso en un aparato agitador y con agitación se añadieron 250 g de una solución acuosa al 6 % de 1,12-diaminododecano micronizado. La alimentación 1 se añadió y se agitó durante 15 minutos. A continuación se añadió la suspensión en un molino de bolas y se homogeneizó durante 15 minutos con bolas de vidrio de 3 mm a 1600 rpm. La suspensión acuosa obtenida contenía cápsulas con un tamaño promedio de $D [4,3] = 40,03 \mu\text{m}$.

Ejemplo 6 Amina desactivada A3

- 25 El ejemplo 6 se realizó de manera análoga al ejemplo 8, usándose 0,26 g de 1,6-hexametilendiisocianato (Basonat® HI100) en lugar de IPDI y 25,5 g de dihidrazida de ácido adípico. La suspensión obtenida se secó (eliminación de ciclohexano) y se usó posteriormente en forma de polvo.

Ejemplo 7 Amina desactivada A4

El ejemplo 7 se realizó de manera análoga al ejemplo 9, usándose 0,37 g de una solución al 70 % (en nafta) de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexil-isocianato (Basonat® IT 270 S) en lugar de Basonat® HI 100.

Ejemplo 8 Amina desactivada A5

- 30 Fase de aceite

0,5 g tensioactivo no iónico (Atlox® 4912)

0,04 g polímero orgánico, que contiene ácido silícico pirogénico (Tego® Foamex 830)

37 g ciclohexano

0,12 g dioctilsulfosuccinato de sodio (Lutensit® A-BO)

- 35 Alimentación 1

0,26 g isofofondiisocianato (IPDI)

- 40 La fase de aceite se dispuso en un aparato agitador y con agitación (a 600 rpm) se añadieron 25 g de dihidrazida de ácido adípico micronizada. La alimentación 1 se añadió y se agitó durante 15 minutos. A continuación se añadió la suspensión a un molino de bolas y se homogeneizó durante 15 minutos con bolas de vidrio de 3 mm a 1600 rpm. La suspensión obtenida se secó (eliminación de ciclohexano) y se usó posteriormente en forma de polvo. Se obtuvieron partículas con un tamaño promedio de $D [4,3] = 22,39 \mu\text{m}$.

Ejemplo 9 Amina desactivada A6

Fase acuosa

0,5 g naftalenosulfonato de sodio (Tamol® NN 4501)

- 45 0,04 g polímero orgánico, que contiene ácido silícico pirogénico (Tego® Foamex 830)

37 g agua completamente desalinizada

0,12 g dioctilsulfosuccinato de sodio (Lutensit® A-BO)

Alimentación 1

0,26 g 1,6-hexametilendiisocianato (Basonat® HI 100)

- 5 La fase acuosa se dispuso en un aparato agitador y con agitación se añadieron 25,7 g de una solución acuosa al 97 % de 1,12-diaminododecano micronizado (D [4,3] = 38,52 μm). La alimentación 1 se añadió y se agitó durante 15 minutos. A continuación se añadió la suspensión en un molino de bolas y se homogeneizó durante 15 minutos con bolas de vidrio de 3 mm a 1600 rpm.

Ejemplos 10-16 Dispersiones de poliuretano B10-16

A partir de la dispersión de poliuretano PUD1 se prepararon mediante adición de aminas las dispersiones de poliuretano B11 a B16 de acuerdo con la tabla 1.

10 Tabla 1: dispersiones de poliuretano que contienen amina B10-16

	Dispersión de poliuretano	Amina
B10	100 partes en peso de PUD1	-
B11	95 partes en peso de PUD1	5 partes en peso de dihidrazida de ácido adípico (al 12 % en agua, no desactivada)
B12	95 partes en peso de PUD1	5 partes en peso de 1,12-diaminododecano (al 10 % en acetona, no desactivado)
B13	95 partes en peso de PUD1	5 partes en peso de amina desactivada A1
B14	95 partes en peso de PUD1	5 partes en peso de amina desactivada A2
B15	95 partes en peso de PUD1	5 partes en peso de amina desactivada A3
B16	95 partes en peso de PUD1	5 partes en peso de amina desactivada A4

Pruebas técnicas de aplicación

- 15 Para la evaluación del efecto de la reticulación sobre las propiedades de revestimiento o adhesivas se realizaron ensayos SAFT (*shear adhesion failure test*). Según esto se unen entre sí dos planchas de madera de haya mediante adhesión en húmedo de modo que la superficie de contacto ascienda a 25*25 mm. El material compuesto adhesivo se seca durante tres días a 25 °C y a continuación se fija en un horno de modo que pueda cargarse una plancha de madera de haya con un peso de 1 kg. El material compuesto se calienta en el horno comenzando a 30 °C con una velocidad de calentamiento de 0,33 °C por minuto. La temperatura a la que se suelta el material compuesto adhesivo se determina como temperatura SAFT.

- 20 Los resultados están agrupados en la tabla 2.

Tabla 2: resultados del ensayo SAFT

Ejemplo	Tipo de amina	Temperatura SAFT en °C
B10	ninguna amina	66
B11	dihidrazida de ácido adípico no desactivada	118
B12	1,12-diaminododecano, no desactivado	110
B13	1,12-diaminododecano desactivado	123
B14	1,12-diaminododecano desactivado	112
B15	dihidrazida de ácido adípico desactivada	128
B16	amina sólida, desactivada	128

Los ejemplos de acuerdo con la invención B13 a B16 muestran que las aminas sólidas usadas a pesar de la desactivación conducen en comparación con aminas sólidas no desactivadas a un aumento de las temperaturas SAFT, lo que indica una reticulación igualmente buena e incluso aún algo mejor.

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de polímero, que contiene
 - a) al menos un poliuretano dispersado en fase acuosa con uno o varios grupos uretdiona y
 - b) al menos una poliamina sólida con superficie desactivada, en donde la poliamina sólida presenta un punto de fusión mayor o igual a 30 °C y en donde la poliamina sólida con superficie desactivada se encuentra en forma de partícula y una parte de los grupos amino se transformó mediante reacción con sustancias reactivas frente a grupos amino.
2. La dispersión de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** del 0,1 al 15 por ciento en equivalentes de los grupos amino de la poliamina está desactivado.
3. La dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la superficie de la poliamina sólida está desactivada mediante reacción con isocianatos, mediante acilación o mediante alquilación.
4. La dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la poliamina sólida se selecciona del grupo que está constituido por poliaminas alifáticas sólidas, poliaminas aromáticas sólidas, dihidrazidas sólidas, semicarbazidas sólidas, compuestos de adición de amino-epoxi sólidos, compuestos sólidos de adición de Michael con funcionalidad amino, polímeros sólidos que contienen grupos amino y mezclas de dos o más de estas poliaminas, en donde los grupos amino son grupos amino primarios o secundarios y la poliamina sólida presenta un punto de fusión de al menos 30 °C.
5. La dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** los grupos uretdiona se derivan de dímeros de diisocianato, seleccionados del grupo que está constituido por 2,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, isofocondiisocianato, 2,4-tolulendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 4,4'-diisocianatod ciclohexilmetano y sus mezclas.
6. La dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliuretano está formado de al menos un poliisocianato, al menos una poliisocianatouretdiona y al menos un poliol polimérico que se selecciona entre poliesterdioles, polieterdioles y mezclas de los mismos.
7. La dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliuretano está contenido en una cantidad del 20 % al 60 % en peso, la poliamina sólida está contenida en una cantidad del 1 % al 20 % en peso, los grupos uretdiona están contenidos en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso.
8. La dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliuretano, con respecto al peso total de los monómeros usados, está constituido en al menos el 60 % en peso por diisocianatos, polieterdioles y/o poliesterdioles.
9. La dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliuretano está constituido por
 - a) al menos un diisocianato monomérico,
 - b) al menos un diol, presentando el componente (b) al menos un diol con un peso molecular numérico medio en el intervalo de 500 g/mol a 5000 g/mol,
 - c) al menos un monómero distinto de los monómeros (a) y (b) con al menos un grupo isocianato o al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, que lleva además al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo,
 - d) al menos una poliisocianatouretdiona,
 - e) opcionalmente al menos otro compuesto distinto de los monómeros (a) a (d) con al menos dos grupos reactivos que se seleccionan entre grupos hidroxilo alcohólicos, grupos amino primarios o secundarios o grupos isocianato y
 - f) opcionalmente al menos un compuesto monovalente distinto de los monómeros (a) a (e) con un grupo reactivo, que se trata de un grupo hidroxilo alcohólico, un grupo amino primario o secundario o un grupo isocianato.
10. La dispersión de polímero de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizada porque** el diol b) se selecciona de politetrahidrofurano, poli(óxido de propileno) y poliesterdioles, seleccionados de productos de reacción de alcoholes dihidroxilados con ácidos carboxílicos divalentes y poliesterdioles a base de lactona.
11. Composición de adhesivo, de revestimiento o de obturación que contiene una dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores y al menos otro aditivo que se selecciona de otros aglutinantes, estabilizadores, cargas, espesantes, coadyuvantes de humectación, desespumantes, reticuladores, agentes antienviejecimiento, fungicidas, pigmentos, colorantes solubles, agentes de mateado y agentes de neutralización.
12. Sustrato revestido con una composición de adhesivo no activada de acuerdo con la reivindicación anterior.
13. El uso de una dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 como adhesivo, agente

de revestimiento o agente de obturación.

14. Procedimiento para el revestimiento, la unión por adhesión o la obturación de sustratos, en el que

- a) se facilita una dispersión de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10,
- b) se aplica la dispersión de polímero sobre un primer sustrato y
- 5 c) se calienta la dispersión aplicada hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la poliamina sólida o en donde se realiza una activación mediante radiación electromagnética.

15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** se trata de procedimientos para la adhesión de dos sustratos, en el que el primer sustrato revestido con la dispersión de polímero se pone en contacto con un segundo sustrato, en donde se realiza el calentamiento hasta una temperatura por encima del punto de fusión de la poliamina sólida o en donde la activación se realiza mediante radiación electromagnética, antes o después de que se pongan en contacto los dos sustratos entre sí.