

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 594 618**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.01.2005 PCT/EP2005/000073**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2005 WO05068527**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2005 E 05700732 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 1711547**

54 Título: **Composición de agente de revestimiento**

30 Prioridad:

16.01.2004 DE 102004002525

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

21.12.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**RISCHE, THORSTEN;
POHL, TORSTEN;
MEIXNER, JÜRGEN;
KLIPPERT, UWE y
FELLER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 594 618 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

Composición de agente de revestimiento

La invención se refiere a nuevas composiciones de revestimiento estables al termoamarilleamiento, a su preparación y a su uso.

- 5 Las dispersiones de poliuretano poliurea (dispersiones de PUR) y las preparaciones acuosas de dispersiones de PUR son estado de la técnica conocido. Se encuentra una compilación de los distintos tipos y procedimientos de preparación de dispersiones de PUR y sus preparaciones acuosas, por ejemplo, en "Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, tomo E 20, pág. 1659-1692" o en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1992) Vol. A21, pág. 677-682". A causa de su combinación de propiedades positivas tales como resistencia mecánica, elevada adherencia a diferentes sustratos, resistencia a disolvente, brillo, etc. se usan ampliamente, por ejemplo, como barnices y revestimientos. Un campo de aplicación importante de preparaciones acuosas de dispersiones de PUR modificadas iónicamente se encuentra en el sector del barnizado de piezas de plástico.

- 15 A causa de exigencias estéticas y técnicas, habitualmente se barnizan las piezas de plástico para proteger el plástico frente a influencias externas, tales como luz solar, sollicitación química, térmica y mecánica, para conseguir determinados tonos de color y efectos de color, para cubrir puntos defectuosos de la superficie de plástico o para conferir a la superficie de plástico un agarre (háptica) agradable. Para mejorar las propiedades hápticas de piezas de plástico, en los últimos años se han empleado cada vez más los denominados barnices de tacto suave (*softfeel*). Un "efecto de tacto suave" en el sentido de la presente invención indica una sensación particular al tacto (háptica) de la superficie barnizada; esta háptica se puede describir con términos tales como sedoso, blando, similar a goma, caliente, mientras que, por ejemplo, la superficie de una carrocería barnizada de automóvil o incluso una placa de plástico no barnizada o revestida con un barniz transparente o protector habitual, por ejemplo, ABS, Makrolon® (policarbonato, Bayer AG) o plexiglás (poli(metacrilato de metilo)) tiene un tacto frío y liso. Acorde con la tendencia de evitar emisiones de disolventes al medio ambiente, en los últimos años se han generalizado barnices acuosos de tacto suave a base de química de poliuretanos, tales como ha desvelado a modo de ejemplo la enseñanza del documento DE 44 06 159.
- 20 Estos barnices, aparte de un excelente efecto de tacto suave, dan también revestimientos con una buena resistencia y efecto protector para el sustrato de plástico. Pero entre tanto se ha mostrado que estos barnices y revestimientos con frecuencia presentan solo una estabilidad insuficiente al amarilleamiento.

- 30 Por tanto, el objetivo de la presente invención consistía en facilitar agentes de revestimiento que, aparte de las propiedades mecánicas y hápticas que se han mencionado anteriormente, en comparación con agentes de revestimiento del estado de la técnica, condujesen a revestimientos significativamente más estables a termoamarilleamiento o de menor termoamarilleamiento.

Tal como se describe, por ejemplo, en el documento DE-44 06 159, los agentes de revestimiento de plástico con las propiedades deseadas de tacto suave hápticas están compuestos en parte de dispersiones de PUR que no presentan cantidades significativas de grupos con funcionalidad hidroxilo.

- 35 Por el estado de la técnica se conocen numerosos estabilizantes y aditivos que pueden reducir un termoamarilleamiento de aglutinantes. Estos sistemas, no obstante, en el ámbito de la dispersión de PUR acuosa sin funcionalidad hidroxilo significativa que se ha mencionado anteriormente solo tienen un insuficiente efecto inhibitor del amarilleamiento o conducen a peores propiedades en cuanto a la técnica de aplicación de las dispersiones y revestimientos, tales como un peor comportamiento de alargamiento a la tracción o peores compatibilidades con respecto a otros componentes de barniz o revestimiento. Además, los aditivos conocidos tienden a migrar fuera de los revestimientos preparados, de tal manera que en el transcurso del tiempo aparece una condensación (*fogging*) indeseado y una estabilización cada vez menor frente al amarilleamiento.

- 45 El documento US-A 5.137.967 describe la preparación de dispersiones de PUR que contienen carboxilato, estables al termoamarilleamiento, que se preparan según el denominado procedimiento de mezcla de prepolímeros. Para la estabilización frente al amarilleamiento se usa hidrazina para la prolongación de cadena del prepolímero y dimetilaminoetanol (DMAE) como amina de neutralización para los grupos ácido carboxílico.

En el documento DE-A 32 38 169 se describe un procedimiento para la preparación de dispersiones de PUR en el que se emplea hidrazina o hidrazida como aditivos o como prolongadores de cadena. Se describen exclusivamente dispersiones de PUR aniónicas, con funcionalidad carboxilato según el procedimiento de mezcla de prepolímeros.

- 50 Básicamente se conocen hidrazinas e hidrazidas como prolongadores de cadena en poliuretanos, por ejemplo, por el documento US-A 4.147 679 o DE-A 23 14 513. Se emplean en parte también en mezclas con otros prolongadores de cadena tales como diaminas (documento US-A 3 415 768). Sirven para mejorar la flexibilidad, dureza, resistencia y secado de los revestimientos.

- 55 El documento WO 03/060017 A desvela una composición acuosa de revestimiento de PUR estabilizada frente al termoamarilleamiento que contiene una mezcla de animas que contienen anillo de HALS e hidrazidas de ácido como estabilizantes.

Ahora se ha encontrado que los agentes de revestimiento que contienen dispersiones de PUR no funcionales, preparadas según un procedimiento definido mediante el uso de hidrazina como componente de prolongación de cadena cumplen con las propiedades deseadas sin la adición de estabilizantes/aditivos externos especiales, sin empeorar en el revestimiento las propiedades mecánicas y hápticas que se han exigido anteriormente.

- 5 Por tanto, el objeto de la presente invención son agentes de revestimiento que contienen
- I) una o varias dispersiones de poliuretanos y/o poliuretanoúreas (dispersiones de PUR) sin grupos hidroxilo
 - II) una o varias soluciones o dispersiones acuosas distintas de los constituyentes del componente I) de poliuretanos y/o poliuretanoúreas que contienen grupos hidroxilo, modificados iónicamente y
 - III) al menos un reticulante y
- 10 IV) dado el caso otras resinas formadoras de película caracterizados porque las dispersiones de PUR empleadas en I) se pueden obtener
- A) al preparar, en primer lugar, un prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO mediante reacción de
 - A1) poliisocianatos con
 - A2) polioles y/o poliaminas poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 400 a 8 000 g/mol,
 - 15 A3) dado el caso, compuestos de bajo peso molecular con pesos moleculares promedio en número de 17 a 400 g/mol seleccionados del grupo compuesto por mono- y polialcoholes, mono- y poliaminas, así como aminoalcoholes,
 - A4) compuestos hidrofílicos de forma iónica o potencialmente iónica, reactivos con isocianato y/o
 - A5) compuestos hidrofílicos de forma no iónica, reactivos con isocianato
 - 20 A6) dado el caso en cetonas alifáticas como disolvente a condición de que en ninguno de los componentes A1) a A5) estén contenidos grupos amino primarios o secundarios,
 - B) al disolverse el prepolímero obtenido de la etapa A) en cetonas alifáticas o, siempre que la preparación ya se haya llevado a cabo en presencia de A6), al diluirse la solución de prepolímero dado el caso mediante una
 - 25 adición adicional de cetonas alifáticas y
 - C) al hacerse reaccionar los grupos NCO todavía libres del prepolímero con un componente de prolongación de cadena que contiene
 - C1) hidrazina y/o hidrazina hidrato y
 - 30 C2) dado el caso, compuestos correspondientes con la definición de los componentes A2), A3), A4) y/o A5) a condición de que
 - los compuestos del componente C2) presenten grupos amino primarios y/o secundarios,
 - las cantidades totales de C1) y C2) estén calculadas de tal manera que se consiga un grado calculado de prolongación de cadena del 40 al 200 % y
 - 35 • la relación cuantitativa de C1) y C2) esté calculada de tal manera que al menos el 40 % de los grupos isocianato libres se prolongue en la cadena o se termine con grupos amino del componente C1).

Son poliisocianatos adecuados del componente A1) los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos en sí conocidos por el experto que pueden presentar también estructuras de iminooxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida. Estos se pueden emplear en A1) en solitario o en mezclas discrecionales entre sí.

- 40 Son ejemplos de poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos adecuados los di- o triisocianatos obtenibles mediante fosgenación o según procedimientos sin fosgeno, por ejemplo, mediante escisión térmica de uretano del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 45 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3-y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforonadiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodiecilohexilmetano (Desmodur[®] W, Bayer AG, Leverkusen), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN), ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI),

- 1-isocianato-1-metil-3-isocianato-metil-ciclohexano, 1-isocianato-1-metil-4-isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,5-naftalen-diisocianato, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), en particular el isómero 2,4 y 2,6 y mezclas técnicas de ambos isómeros, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno, 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI) así como mezclas discrecionales de los compuestos mencionados.
- 5 Preferentemente se emplean en A1) poliisocianatos o mezclas de poliisocianato del tipo que se ha mencionado anteriormente con grupos isocianato unidos exclusivamente de forma alifática y/o cicloalifática.
- Se prefieren en particular hexametilendiisocianato, isoforonadiisocianato y los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como sus mezclas.
- 10 Es esencial que para la preparación del polímero se empleen solo aquellos compuestos en A2) a A5) que no presenten funciones amino primarias y/o secundarias. Por el contrario, en el marco de la prolongación de cadena se pueden emplear en C2) compuestos que se corresponden con las definiciones de los componentes A2) a A5), pero que presentan adicionalmente grupos amino primarios y/o secundarios.
- 15 Los polioles o poliaminas poliméricos correspondientes a la definición del componente A2) proceden, normalmente, del grupo de los poliácridatos, poliésteres, polilactonas, poliéteres, policarbonatos, poliester carbonatos, poliacetales, poliolefinas y polisiloxanos y disponen, preferentemente, de una funcionalidad con respecto a funcionalidades reactivas frente a grupos NCO de 1,5 a 4.
- Se prefieren en particular polioles poliméricos del tipo que se ha mencionado anteriormente con un peso molecular promedio en número de 600 a 2 500 g/mol y con una funcionalidad OH de 2 a 3.
- 20 Los policarbonatos que presentan grupos hidroxilo correspondientes con la definición del componente A2) se pueden obtener mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno con dioles.
- Como tales dioles se considera, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, 25 dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, pero también dioles modificados con lactona. Preferentemente, el componente diol contiene del 40 al 100 % en peso de hexanodiol, preferentemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, de forma particularmente preferente aquellos derivados que presentan, aparte de grupos OH terminales, grupos éter o éster tales como productos que se han obtenido mediante reacción de un 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferentemente de 1 a 2 moles de caprolactona de acuerdo el documento DE-A 17 70 245 o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo hasta dar di- o trihexilenglicol. La preparación de tales derivados se conoce, por ejemplo, por el documento DE-A 15 70 540. Se 30 pueden emplear también los poliéter-policarbonatodioles descritos en el documento DE-A 37 17 060.
- Los policarbonatos de hidroxilo preferentemente son lineales, sin embargo, se pueden ramificar dado el caso mediante la incorporación de componentes polifuncionales, en particular polioles de bajo peso molecular. Para esto son adecuados, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, trimetilolpropano, pentaeritritol, 35 quinitol, manitol y sorbitol, metilglucósido, 1,3,4,6-dianhidrohexitol.
- Como poliéteres correspondientes con la definición del componente A2) son adecuados los politetrametilenglicolpoliéteres en sí conocidos en la química de poliuretanos, que se pueden preparar, por ejemplo, mediante polimerización de tetrahidrofurano media apertura catiónica de anillo.
- 40 Son poliéteres adecuados, además, los poliéteres tales como los polioles preparados mediante el uso de moléculas iniciadoras de óxido de estireno, óxido de propileno, óxido de butileno o epiclohidina, en particular del óxido de propileno.
- Son adecuados como poliésteres correspondientes con la definición del componente A2), por ejemplo, productos de reacción de alcoholes polihidroxílicos, preferentemente bihidroxílicos y, dado el caso, adicionalmente trihidroxílicos 45 con ácidos carboxílicos polibásicos, preferentemente dibásicos. En lugar de los poli(ácidos carboxílicos) libres se pueden usar también los correspondientes anhídridos de poli(ácidos carboxílicos) o los correspondientes ésteres de poli(ácidos carboxílicos) de alcoholes inferiores o sus mezclas para la preparación de los poliésteres. Los poli(ácidos carboxílicos) pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y estar dado el caso sustituidos, por ejemplo, con átomos de halógeno y/o estar insaturados.
- 50 En el procedimiento se pueden añadir compuestos correspondientes con la definición del componente A3) para la terminación del prepolímero de poliuretano.
- Son compuestos adecuados para esto, por ejemplo, monoalcoholes alifáticos o monoaminas del intervalo de peso molecular mencionado con 1 a 18 átomos de C, tales como, por ejemplo, etanol, n-butanol, monobutiléter de etilenglicol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, dietilamina, dibutilamina, etanolamina, 55 N-metiletanolamina, N,N-dietanolamina, aminas de la serie M de Jeffamin® (Huntsman Corp. Europa, Bélgica) o

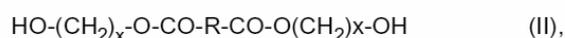
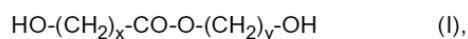
poli(óxidos de etileno) y poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino.

Además se pueden emplear en el procedimiento polioles, aminopolioles o poliaminas con un peso molecular promedio en número por debajo de 400 g/mol. A modo de ejemplo cabe mencionar:

5 a) alcanodiolos o -trioles, tales como etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4- y 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,3-dimetilpropanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodiolos de isomería posicional, 1,2-y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado [2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano], (éster de 2,2-dimetil-3-hidroxiopropilo de) ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiopropiónico, trimetiloletano, trimetilol-propano o glicerol,

10 b) eterdioles, tales como dietilendiglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-butilenglicol o dihidroxiéter de hidroquinona,

c) esterdioles de fórmulas generales (I) y (II)



en las que

R es un resto alquileo o arileno con 1 a 10 átomos de C, preferentemente 2 a 6 átomos de C,

15 X es de 2 a 6 e

Y es de 3 a 5,

tales como, por ejemplo, éster de ácido δ -hidroxibutil- ε -hidroxi-caproico, éster de ácido ω -hidroxihexil- γ -hidroxibutírico, éster (de β -hidroxietilo) de ácido adípico y bis(β -hidroxi-etil)-éster de ácido tereftálico y

20 d) di- y poliaminas tales como, por ejemplo, 1,2-diaminoetano, 1,3-diaminopropano, 1,6-diaminohexano, 1,3- y 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, isoforonodiamina, mezclas de isómeros de 2,2,4- y 2,4,4-tetrametilhexa-metilendiamina, 2-metil-pentametilendiamina, dietilen-triamina, 1,3- y 1,4-xililendiamina, α,α,α' -tetrametil-1,3- y -1,4-xililendiamina, 4,4-diaminodiclohexilmetano, poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino que se pueden obtener con el nombre amino Jeffamino[®], serie D (empresa Huntsman Corp. Europa, Bélgica), dietilentriamina y trietilentetramina. Como diaminas en el sentido de la invención son adecuadas también hidrazinas sustituidas tales como, por ejemplo, N-metil-hidrazina, N,N'-dimetilhidrazina y sus homólogos así como dihidrazidas de ácido del ácido adípico, ácido β -metiladípico, ácido sebácico, ácido hidracrílico y ácido tereftálico, semicarbazido-alquilenhidrazidas tales como, por ejemplo, hidrazida de ácido β -semicarbazidopropiónico (por ejemplo escrito en el documento DE-A 17 70 591), éster de semicarbazidoalquilen-carbazina tal como, por ejemplo, éster de 2-semicarbazidoetilcarbazina (por ejemplo descrito en el documento DE-A 19 18 504) o incluso compuestos de aminosemicarbazida tales como, por ejemplo, β -aminoetilsemicarbazido-carbonato (descrito, por ejemplo, en el documento DE-A 19 02 931).

35 Por compuestos hidrofílicos de forma iónica o potencialmente iónica se entiende todos los compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianato así como al menos una funcionalidad, tal como, por ejemplo, -COOY, -SO₃Y, -PO(OY)₂ (Y por ejemplo = H, NH₄⁺, catión de metal), -NR₂, -NR₃⁺ (R = H, alquilo, arilo), que con interacción con medios acuosos entra en un equilibrio de disociación dependiente del valor de pH y que puede, de este modo, tener carga negativa, positiva o neutra.

Son grupos reactivos con isocianato preferentes los grupos hidroxilo o amino.

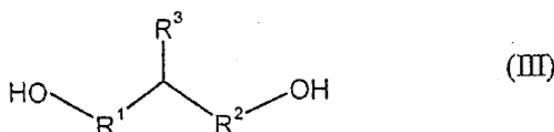
40 Son compuestos hidrofílicos de forma iónica o potencialmente iónica adecuados correspondientes con la definición del componente A4, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, N-(2-amino-etil)- β -alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamin-propil- o -butil-sulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin- β -etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, 45 glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) y sus sales de metal alcalino y/o amonio; el producto de adición de bisulfito sódico a buten-2-diol-1,4, polietersulfonato, el producto de adición propoxilado de 2-butendiol y NaHSO₃, descrito por ejemplo en el documento DE-A 2 446 440 (página 5-9, fórmulas I-III) así como compuestos que contienen elementos constituyentes que se pueden traspasar a grupos catiónicos, por ejemplo, basados en amina, tales como 50 N-metil-dietanolamina como componentes estructurales hidrófilos. Además se puede usar ácido ciclohexilaminopropanosulfónico (CAPS), tal como, por ejemplo, en el documento WO 01/88006 como compuesto de

forma correspondiente con la definición del componente A4).

Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferentes los que disponen de grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio.

5 Son compuestos iónicos particularmente preferentes aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de N-(2-amino-etil)-β-alanina, el ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico o el producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) así como del ácido dimetilolpropiónico.

10 Son compuestos hidrofílicos de forma no iónica adecuados correspondientes con la definición del componente A5), por ejemplo, polioxilalquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Esos poliéteres contienen una parte del 30 % de peso al 100 % en peso de elementos constituyentes que se derivan del óxido de etileno. Se consideran poliéteres estructurados de forma lineal con una funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (III)



en la que

15 R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, en cada caso un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C, que pueden estar interrumpidos por oxígeno y/o átomos de nitrógeno y

R^3 se refiere a un resto poli(óxido de etileno) terminado con alcoxi.

20 Son compuestos hidrofílicos de forma no iónica, por ejemplo, también alcoholes de poli(óxido de alquileno)poliéter monohidroxílicos que presentan, como media estadística, de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, como se pueden obtener de forma en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, Verlag Chemie, Weinheim pág. 31-38).

25 Son moléculas iniciadoras adecuadas, por ejemplo, monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, monoalquiléter de dietilenglicol tal como, por ejemplo, monobutiléter de dietilenglicol, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-di-metilalílico o alcohol oleínico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos, tales como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o dicitlohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferentes los monoalcoholes saturados. De forma particularmente preferente se usa monobutiléter de dietilenglicol como molécula iniciadora.

35 Los óxidos de alquileno adecuados para la reacción de alcoxilación son, en particular, óxido de etileno y óxido de propileno que se pueden emplear en un orden discrecional o incluso en una mezcla en la reacción de alcoxilación.

40 En el caso de los alcoholes de poli(óxido de alquileno)poliéter se trata de poli(óxido de etileno)poliéteres puros o de poli(óxido de alquileno)poliéteres mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileno están compuestas en al menos el 30 % en moles, preferentemente al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno. Son compuestos no iónicos preferentes los poli(óxido de alquileno)poliéteres mixtos monofuncionales que presentan al menos el 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

En el procedimiento se usa, preferentemente, una combinación de agentes de hidrofílicación iónicos y no iónicos correspondiente con las definiciones de los componentes A4) y A5). Se prefieren particularmente las combinaciones de agentes de hidrofílicación no iónicos y aniónicos.

45 Para la prolongación de cadena en la etapa C) se emplea hidrazina y/o sus hidratos como componente C1). Se prefiere el uso de hidrazina monohidrato.

En caso deseado se pueden emplear también otros prolongadores de cadena en el componente C2). Estos se corresponden con las anteriores definiciones de los compuestos adecuados para A2) a A5) a condición de que los compuestos empleados en C2) presenten grupos $-\text{NH}_2$ y/o NH.

- 5 Preferentemente se emplea en el procedimiento del 7 al 45 % en peso del componente A1), del 50 al 91 % en peso del componente A2), de 0 al 30 % en peso de compuestos A3), de 0 al 12 % en peso de componente A4), de 0 al 15 % en peso del componente A5), del 0,1 al 5,0 % en peso de C1) (en relación con hidrazina pura N_2H_4) y de 0 al 15 % en peso de C2), ascendiendo la suma de A4) y A5) a del 0,1 al 27 % en peso y totalizando la suma de todos los componentes el 100 % en peso.
- 10 En particular se emplea en el procedimiento del 10 al 30 % en peso del componente A1), del 65 al 90 % en peso del componente A2), de 0 al 10 % en peso del componente A3), de 0 al 10 % en peso del componente A4), de 0 al 15 % en peso del componente A5), del 0,1 al 3,0 % en peso de C1) (en relación con hidrazina pura N_2H_4) y de 0 al 10 % en peso de C2), ascendiendo la suma de A4) y A5) a del 0,1 al 25 % en peso y totalizando la suma de todos los componentes el 100 % en peso.
- 15 De forma muy particularmente preferente se emplea en el procedimiento del 8 al 27 % en peso del componente A1), del 65 al 85 % en peso del componente A2), de 0 al 8 % de peso del componente A3), de 0 al 10 % en peso del componente A4), de 0 al 15 % en peso del componente A5), del 1,0 al 2,5 % en peso de C1) (en relación con hidrazina pura N_2H_4) y de 0 al 8 % en peso de C2), ascendiendo la suma de A4) y A5) a del 0,1 al 25 % en peso y totalizando la suma de los componentes el 100 % en peso.
- 20 El procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de PUR se puede llevar a cabo en uno o varios pasos en una fase homogénea o, en caso de una reacción de varios pasos, en parte en una fase dispersa. Después llevar a cabo completa o parcialmente la poliadición de A1) a A5) se realiza una etapa de dispersión, emulsión o solución. Después se realiza, dado el caso, otra poliadición o modificación en fase dispersa.
- 25 Para la preparación de las dispersiones acuosas de PUR se puede usar el procedimiento de acetona conocido por el estado de la técnica o variantes del mismo. Se encuentra un resumen de estos procedimientos en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, tomos de ampliación y posteriores a la 4ª edición, tomo E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, pág. 1671- 1682). Se prefiere el procedimiento de acetona.
- Habitualmente se disponen completa o parcialmente en la etapa de procedimiento A) los constituyentes A2) a A5), que no deben presentar grupos amino primarios o secundarios, y el componente de poliisocianato A1) para la preparación de un prepolímero de poliuretano y, dado el caso, se diluye con un disolvente A6) miscible con agua, pero inerte frente a grupos isocianato, y se calienta hasta temperaturas mayores, preferentemente en el intervalo de 50 a 120 °C.
- 30 Son disolventes adecuados los disolventes con funcionalidad ceto alifáticos habituales tales como, por ejemplo, acetona, butanona, que se pueden añadir no solo al comienzo de la preparación, sino, dado el caso, en parte también posteriormente. Se prefieren acetona y butanona. Es posible llevar a cabo la reacción a presión normal o presión elevada, por ejemplo, por encima de la temperatura de ebullición a presión normal de un disolvente tal como, por ejemplo, acetona.
- 35 Además, se pueden disponer también o dosificarse posteriormente en el procedimiento los catalizadores conocidos para acelerar la reacción de adición de isocianato tales como, por ejemplo, trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, óxido de dibutilestaño, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, bis-(2-etilhexanoato) de estaño u otros compuestos organometálicos. Se prefiere dilaurato de dibutilestaño.
- A continuación se añaden mediante dosificación los constituyentes de A1) a A5) que dado el caso todavía no se han añadido al comienzo de la reacción.
- 40 En la preparación del prepolímero de poliuretano en la etapa A), la relación cuantitativa de sustancias de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato asciende a 1,0 a 3,5, preferentemente 1,1 a 3,0, de forma particularmente preferente 1,1 a 2,5.
- 45 La conversión de los componentes A1) a A5) hasta dar el prepolímero se realiza parcial o completamente, pero preferentemente por completo. El grado de conversión se supervisa, habitualmente, siguiendo el contenido de NCO de la mezcla de reacción. Para esto se pueden efectuar mediciones por espectroscopía, por ejemplo, espectros de infrarrojos o infrarrojo cercano, determinaciones del índice de difracción así como análisis químicos, tales como valoraciones, de muestras obtenidas. Se obtienen así prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres en sustancia o en solución.
- 50 Después o durante la preparación de los prepolímeros de poliuretano de A1) y A2) a A5) se produce, en caso de que no se haya llevado a cabo todavía en las moléculas de partida, la formación de sal parcial o completa de los grupos de efecto dispersante de forma aniónica y/o catiónica. Para esto, en el caso de los grupos aniónicos se emplean bases tales como amoniaco, carbonato o hidrogenocarbonato de amonio, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, diisopropiletamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, hidróxido de potasio o carbonato de sodio, preferentemente trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletamina.
- 55 La cantidad de sustancia de las bases se encuentra entre el 50 y el 100 %, preferentemente entre el 60 y el 90 % de la cantidad de sustancia de los grupos aniónicos. En el caso de grupos catiónicos se emplea éster de dimetilo de ácido sulfúrico o ácido succínico. Si se emplean solo compuestos hidrofílicos de forma no iónica A5) con grupos éter se

prescinde de la etapa de neutralización. La neutralización se puede realizar también al mismo tiempo que la dispersión al contener el agua de dispersión ya el agente de neutralización.

A continuación, en otra etapa de procedimiento B), en caso de que todavía no haya ocurrido, o solo parcialmente, en A) se disuelve el prepolímero obtenido por medio de cetonas alifáticas tales como acetona o butanona.

5 En la etapa de procedimiento C), el componente C1) así como los posibles componentes C2) con funcionalidad NH₂ y/o NH se hacen reaccionar con los grupos isocianato que todavía han quedado. Esta prolongación/terminación de cadena se puede llevar a cabo, a este respecto, en el disolvente antes de la dispersión, durante la dispersión o en agua después de la dispersión.

10 Si se emplean para la prolongación de cadena en C2) compuestos correspondientes con la definición de A4) con grupos NH₂ o NH, la prolongación de la cadena de los prepolímeros se realiza, preferentemente, antes de la dispersión.

15 El grado de prolongación de cadena, es decir, la relación de equivalentes de grupos reactivos con NCO de los compuestos empleados para la prolongación de cadena en C1) y, dado el caso, C2), a grupos NCO libres del prepolímero se encuentra, habitualmente, entre el 40 y el 200 %, preferentemente entre el 70 y 180 %, de forma particularmente preferente entre el 80 y el 160 % y, de forma muy particularmente preferente, entre el 101 y el 150 %, teniéndose que añadir C1) en una cantidad tal que al menos el 40 %, preferentemente al menos el 50 % y de forma particularmente preferente al menos el 70 % de los grupos NCO haya reaccionado con compuestos del componente C1).

20 También para la terminación del prepolímero pueden usarse en C2) también monoaminas tales como, por ejemplo, dietilamina, dibutilamina, etanolamina, N-metiletanolamina o N,N-dietanolamina.

Los componentes amínicos de C1) y dado el caso C2) se pueden emplear, dado el caso, diluidos en agua o disolvente en el procedimiento de acuerdo con la invención en solitario o en mezclas, siendo posible básicamente cualquier orden de la adición.

25 Cuando se usa también agua o disolventes orgánicos como diluyente, el contenido de diluyente asciende preferentemente a del 70 al 95 % en peso.

Preferentemente, para la prolongación de cadena se añade en primer lugar el componente C1) con los compuestos de C2) correspondientes con la definición de A4) y a continuación se mezclan en primer lugar con los compuestos de C2) correspondientes con las definiciones de A2) y/o A3).

30 Habitualmente se realiza la preparación de las dispersiones de PUR de los prepolímeros después de la prolongación de cadena (etapa C)). Para esto, el polímero de poliuretano disuelto y prolongado en su cadena se introduce dado el caso bajo intensa cizalla, tal como, por ejemplo, intensa agitación, en el agua de dispersión o se añade mediante agitación a la inversa el agua de dispersión a las soluciones del prepolímero. Preferentemente se añade el agua al prepolímero disuelto.

35 Básicamente se puede llevar a cabo después de la etapa de dispersión otra prolongación de cadena mediante adición de cantidades adicionales de C1) y C2), preferentemente, no obstante, la prolongación de la cadena se lleva a cabo en exclusiva antes de la dispersión.

El disolvente todavía contenido en las dispersiones después de la etapa de dispersión habitualmente se retira mediante destilación a continuación. Así mismo es posible una retirada ya durante la dispersión.

40 Las dispersiones obtenidas de este modo tienen un contenido de sólidos del 10 al 70 % en peso, preferentemente del 25 al 65 % en peso y, de forma particularmente preferente, del 30 al 65 % en peso.

En función del grado de neutralización y el contenido de grupos iónicos se puede ajustar la dispersión con partícula muy fina, de tal manera que prácticamente tiene el aspecto de una solución, pero son posibles también ajustes de partícula muy gruesa, que también son suficientemente estables.

45 Además, es posible modificar las dispersiones acuosas de PUR obtenibles mediante poliácridatos. Para esto, en estas dispersiones de poliuretano se lleva a cabo una polimerización en emulsión de monómeros olefinicamente insaturados, por ejemplo, ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes con 1 a 18 átomos de C, estireno, ésteres vinílicos o butadieno, como se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 19 53 348, EP-A 0 167 188, EP-A 0 189 945 y EP-A 0 308 115.

50 Aparte de uno o varios dobles enlaces olefínicos, estos monómeros pueden contener también grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, epoxi, metilol o acetoacetoxi.

La preparación de los constituyentes del componente II) habitualmente se realiza de tal manera que en primer lugar se prepara un prepolímero con funcionalidad isocianato a partir de compuestos correspondientes con la definición de los

componentes A1) a A5) y, en una segunda etapa de reacción, mediante reacción con compuestos correspondientes con la definición de los componentes A3) y C1) en medio no acuoso se obtiene un poliuretano con funcionalidad OH y/o NH, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0 355 682, pág. 4, línea 39 - 45. Pero la preparación se puede realizar también de tal manera que se forme la resina de poliuretano que contiene grupos OH y/o NH directamente mediante reacción de los componentes A1) a A5) en medio no acuoso, tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 0 427 028, pág. 4, línea 54 - pág. 5, línea 1.

Los compuestos empleados para estructurar este prepolímero correspondientes con la definición del componente A2) se pueden someter, pero no de forma obligada, previamente a una etapa de destilación a presión reducida. Para esto, estos compuestos se destilan preferentemente de forma continua en un evaporador de capa fina a temperaturas ≥ 150 °C, preferentemente de 170 a 230 °C, de forma particularmente preferente de 180 a 220 °C, a una presión reducida de ≤ 10 mbar, preferentemente ≤ 2 mbar, de forma particularmente preferente $\leq 0,5$ mbar. En estas condiciones se separan las partes volátiles no reactivas de bajo peso molecular. En la destilación se separan las partes volátiles del 0,2 al 15 % en peso, preferentemente del 0,5 al 10 % en peso, de forma particularmente preferente del 1 al 6 % en peso.

La preparación de prepolímero se lleva a cabo, normalmente, a temperaturas de 0° a 140 °C, en función de la reactividad del isocianato empleado. Para acelerar la reacción de uretanización se pueden emplear catalizadores adecuados, tal como conoce el experto para acelerar la reacción de NCO/OH. Son ejemplos de esto aminas terciarias tales como trietilamina o diazabicyclooctano, compuestos de organoestaño tales como, por ejemplo, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o bis(2-etilhexanoato) de estaño u otros compuestos organometálicos.

La preparación de prepolímero se lleva a cabo, preferentemente, en presencia de disolventes inertes frente a isocianatos. Para esto se consideran, particular, aquellos disolventes que son compatibles con agua, tales como éteres, cetonas y ésteres así como N-metilpirrolidona. La cantidad de este disolvente de forma apropiada no supera el 30 % en peso y preferentemente se encuentra en el intervalo del 10 al 25 % en peso, respectivamente en relación con la suma de resina de poliuretano y disolvente.

Los grupos ácido incorporados en el prepolímero obtenible de este modo se neutralizan al menos en parte. Esto se puede realizar durante o incluso después de la preparación del prepolímero, pero también durante o después de la dispersión en agua mediante adición de agentes de neutralización adecuados. Para esto se emplean preferentemente aminas terciarias, tales como trietilaminas con 1 a 12, preferentemente 1 a 6 átomos de C en cada resto alquilo. Son ejemplos de esto trimetilamina, trietilamina, metildietilamina, tripropilamina y diisopropiletilamina. Los restos alquilo puede llevar, por ejemplo, también grupos hidroxilo, tal como en las dialquilmonoalcohol-, alquildialcohol- y trialcanolaminas. Es un ejemplo de esto dimetiletanolamina que sirve, preferentemente, como agente de neutralización. Como agente de neutralización se pueden emplear, dado el caso, también bases inorgánicas tales como amoníaco o hidróxido de sodio o potasio. La mayoría de las veces se emplea el agente de neutralización en una relación molar a los grupos ácido del prepolímero de aproximadamente 0,3:1 a 1,3:1, preferentemente de aproximadamente 0,4:1 a 1:1.

Preferentemente se lleva a cabo la etapa de neutralización después de la preparación del prepolímero, trabajándose básicamente a temperaturas de 0 a 80 °C, preferentemente de 40 a 80 °C.

A continuación, el poliuretano hidroxifuncional se traspasa mediante adición de agua o mediante incorporación en agua a una dispersión acuosa.

Las resinas de las dispersiones de PUR obtenibles según la forma de proceder que se ha descrito anteriormente del componente II) poseen, en general, un peso molecular promedio en número M_n de 1 000 a 30 000, preferentemente de 1 500 a 10 000, un índice de acidez de 10 a 80, preferentemente de 15 a 40 mg KOH/g y un contenido de OH del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1,0 al 3,5 % en peso.

Mediante combinación con reticulantes adecuados del componente III) se pueden preparar, en función de la reactividad o dado el caso el bloqueo de los reticulantes, tanto barnices de un componente como barnices de dos componentes. En el sentido de la presente invención, a este respecto, por barnices de un componente se ha de entender agentes de revestimiento en los que el componente de aglutinante y el componente de reticulante se pueden almacenar juntos sin que tenga lugar una reacción de reticulación en un grado perceptible o perjudicial para la posterior aplicación. La reacción de reticulación no tiene lugar hasta la aplicación después de una activación del reticulante. Esta activación se puede causar, por ejemplo, mediante un aumento de la temperatura.

Por barnices de dos componentes en el sentido de la presente invención se entiende agentes de revestimiento en los que se tienen que almacenar, a causa de su elevada reactividad, el componente de aglutinante y el componente de reticulante en recipientes independientes. Los dos componentes no se mezclan hasta justo antes de la aplicación y entonces reaccionan por lo general sin activación adicional. Pero para acelerar la reacción de reticulación se pueden emplear también catalizadores o aplicarse mayores temperaturas.

Son reticulantes adecuados, por ejemplo, reticulantes de poliisocianato, resinas de amida- y amina-formaldehído,

resinas fenólicas, resinas de aldehído y cetona tales como, por ejemplo, resinas de fenol-formaldehído, resoles, resinas de furano, resinas de urea, resinas de éster de ácido carbamídico, resinas de triazina, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, resinas de cianamida, resinas de anilina, tal como están descritas en "Lackkunstharze", H. Wagner, H. F. Sarx, Carl Hanser Verlag München, 1971.

5
 10
 15
 Preferentemente se emplean como reticulantes del componente III) poliisocianatos con grupos isocianato libres, ya que los barnices de poliuretano acuosos obtenidos muestran un nivel particularmente elevado en cuanto a la técnica de barnizado. Son reticulantes III) adecuados, por ejemplo, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, hexametildiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano o bis-(4-isocianatociclohexano)-metano o 1,3-(bis-2-isocianatopropil-2)-benceno o a base de poliisocianatos de barniz tales como poliisocianatos que presentan grupos uretdiona, biuret, isocianurato o iminooxadiazindiona de hexametildiisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano o bis-(4-isocianatociclohexano)-metano o poliisocianatos de barniz que presentan grupos uretano a base de 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, por un lado, y compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular, tales como trimetilolpropano, los propanodiolos o butanodiolos isoméricos o mezclas discrecionales de tales compuestos polihidroxílicos, por otro lado.

20
 25
 Dado el caso, los compuestos mencionados que contienen grupos isocianato libres se pueden traspasar mediante reacción con los denominados agentes de bloqueo en derivados menos reactivos que entonces no reaccionan hasta después de la activación, por ejemplo a mayores temperaturas. Son agentes de bloqueo adecuados para estos poliisocianatos, por ejemplo, alcoholes monohidroxílicos tales como metanol, etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, oximas tales como acetoxima, metiletilcetoxima, ciclohexanonaoxima, lactamas tales como ϵ -caprolactama, fenoles, aminas tales como diisopropilamina o dibutilamina, terc-butilbencilamina, dimetilpirazol o triazol así como éster de dimetilo de ácido malónico, éster de dietilo de ácido malónico o éster de dibutilo de ácido malónico.

30
 Se prefiere el empleo de poliisocianatos hidrófobos o hidrofílicos de baja viscosidad del tipo mencionado anteriormente con grupos isocianato libres a base de isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, de forma particularmente preferente isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, ya que de ese modo se puede conseguir un nivel particularmente elevado de resistencia de la película de barniz. Estos poliisocianatos presentan a 23 °C en general una viscosidad de 10 a 3500 mPas.

35
 En caso necesario, los poliisocianatos se pueden emplear mezclados con cantidades reducidas de disolventes inertes para reducir la viscosidad a un valor dentro del intervalo mencionado. También se puede emplear triisocianatononano en solitario o en mezclas en el componente III).

40
 En general, los componentes I) y II) descritos en el presente documento son suficientemente hidrófilos, de tal manera que queda garantizada la capacidad de dispersión incluso de reticulantes hidrófobos del componente III). Pero en caso deseado se pueden añadir también emulsionantes externos adicionales, tales como son conocidos por el experto.

45
 Pero se pueden emplear también poliisocianatos bloqueados solubles o dispersables en agua, tales como se pueden obtener, por ejemplo, mediante modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/o poli(óxido de etileno) y/o grupos poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno) en el componente III).

50
 55
 Es posible una hidrofiliación de los poliisocianatos por ejemplo mediante reacción con cantidades en defecto de alcoholes de poliéter hidrófilos monohidroxílicos. La preparación de tales poliisocianatos hidrofílicos está descrita, por ejemplo, en el documento EP-A 0 540 985, pág. 3, línea 55; pág. 4 línea 5. También son muy adecuados los poliisocianatos que contienen grupos alofanato descritos en el documento EP-A-959087, pág. 3 líneas 39-51 que se preparan mediante reacción de poliisocianatos pobres en monómeros con alcoholes de poli(óxido de etileno)poliéter en condiciones de alofanatización. Son adecuadas también las mezclas de poliisocianato dispersables en agua descritas en el documento DE-A 100 078 21, pág. 2 línea 66 - pág. 3 línea 5 a base de triisocianatononano, así como poliisocianatos hidrofílicos con grupos iónicos (grupos sulfonato, poliisocianato) tales como están descritos, por ejemplo, en el documento DE 10024624, pág. 3 líneas 13 - 33. Así mismo es posible la hidrofiliación mediante la adición de emulsionantes disponibles en el mercado.

60
 Naturalmente, en principio es posible también el empleo de mezclas de distintas resinas reticulantes del tipo que se ha mencionado anteriormente en el componente III).

65
 Como otras resinas formadoras de película del componente IV) son adecuados polímeros dispersables, emulsionables o solubles en agua que se diferencian de los constituyentes de los componentes I) a III). Son ejemplos de esto poliésteres que contienen dado el caso grupos epóxido, poliuretanos, polímeros acrílicos, polímeros de vinilo tales como poli(acetato de vinilo), dispersiones de poliuretano, dispersiones de poliacrilato, dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato, dispersiones de poli(éter de vinilo) o poli(éster de vinilo), dispersiones de poliestireno o poliacrilonitrilo. El contenido de sólidos de las resinas formadoras de película del componente IV), preferentemente, asciende a del 10 al 100 % en peso, de forma particularmente preferente del 30 al 100 % en peso. La relación del reticulante III) a los compuestos reactivos con el mismo de los componentes II) y dado el caso IV) se

debe seleccionar de tal manera que la relación de los grupos reactivos del reticulante (en isocianatos grupos NCO) a los grupos reactivos frente al reticulante de II) y IV) (por ejemplo, grupos OH) ascienda a 0,5:1,0 a 3,5: 1,0, preferentemente 1,0: 1,0 a 3,0: 1,0 y de forma particularmente preferente 1,0: 1,0 a 2,5: 1,0.

- 5 La mezcla de los componentes I), II) y IV) contiene preferentemente del 5 al 95 % en peso, de forma particularmente preferente del 25 al 75 % en peso del componente II), debiendo seleccionarse las cantidades de I) y IV) de tal manera que se sumen las cantidades totales de I), II) y IV) hasta dar el 100 % en peso.

10 Como coadyuvantes y aditivos habituales en los barnices pueden estar contenidas en los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención las sustancias conocidas por el experto, tales como antiespumantes, espesantes, pigmentos, coadyuvantes de dispersión, agentes de matizado, catalizadores, agentes que evitan la formación de película, agentes antideposición y/o emulsionantes, así como aditivos que intensifican el efecto deseado de tacto suave. A este respecto carece de importancia en qué momento de la preparación se añadan los mismos a los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención o se incorporen en los mismos.

15 Los agentes de revestimiento acuosos de acuerdo con la invención son adecuados para todos los campos de aplicación en los que se usen sistemas acuosos de pintura y revestimiento con elevadas exigencias a la calidad superficial, resistencia de las películas, por ejemplo, revestimiento de superficies de materiales minerales de construcción, barnizado y sellado de madera y materiales derivados de la madera, revestimiento de superficies metálicas (revestimiento de metal), revestimiento y barnizado de pavimentos que contienen asfalto o bitumen, barnizado y sellado de diversas superficies de plástico (revestimiento de plástico) así como barnices de alto brillo.

20 En particular son adecuados, no obstante, para la generación de barnices de efecto de tacto suave estables al termoamarilleamiento que garantizan una buena resistencia a disolventes y, en particular, buena resistencia a crema solar (ensayo de loción solar). Preferentemente se emplean tales agentes de revestimiento en el barnizado de plástico o en el barnizado de madera, realizándose el endurecimiento habitualmente a temperaturas entre temperatura ambiente y 130 °C. La tecnología de dos componentes con poliisocianatos no bloqueados como reticulante permite, a este respecto, el uso de temperaturas de endurecimiento comparativamente bajas en el intervalo que se ha mencionado anteriormente.

25 Los agentes de revestimiento acuosos de acuerdo con la invención se emplean habitualmente en barnices de una capa o en la capa de barniz transparente o protector (capa más elevada) de estructuras de varias capas.

30 La preparación del revestimiento de acuerdo con la invención se podría realizar según los diferentes procedimientos de inyección tales como, por ejemplo, procedimiento de aire comprimido, sin aire o inyección electrostática mediante el uso de instalaciones de inyección de uno o, dado el caso, dos componentes. Los barnices y los agentes de revestimiento que contienen las dispersiones de aglutinante de acuerdo con la invención se pueden aplicar, sin embargo, también según otros procedimientos tales como, por ejemplo, mediante esparcimiento, aplicación con rodillo o con rasqueta.

40

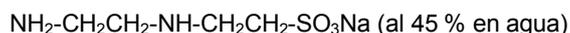
Ejemplos

A menos que se indique de otro modo, todas las indicaciones en porcentaje se han de entender como porcentaje en peso.

45

Sustancias y abreviaturas usadas:

Diaminosulfonato:



50 Bayhydrol® XP 2429:

Dispersión de poliesterpoliuretano con funcionalidad hidroxil alifática con un contenido de sólidos del 55 %, Bayer AG, Leverkusen, DE.

BYK 348:

Humectante (BYK-Chemie, Wesel, DE)

55 Tego-Wet KL 245 (al 50 % en agua):

Aditivo de nivelación (Degussa AG, Essen, DE)

Bayhydur® 3100:

Poliisocianato alifático hidrófilo a base de hexametilendiisocianato (HDI) con un contenido de isocianato del 17,4 %;

Bayer AG, Leverkusen, DE.

Bayhydur® VPLS 2306:

Poliisocianato alifático modificado de forma hidrófila a base de hexametildiisocianato (HDI) con un contenido de isocianato del 8,0 % Bayer AG, Leverkusen, DE.

5 Desmodur® XP 2410:

resina de poliisocianato alifático de baja viscosidad a base de hexametildiisocianato con un contenido de isocianato del 24,0 %; Bayer AG, Leverkusen, DE.

MPA: acetato de 1-metoxi-2-propilo

10 La determinación de los contenidos de sólidos se realizó según la norma DIN-EN ISO 3251. Los contenidos de NCO se determinaron volumétricamente de acuerdo con la norma DIN-EN ISO 11909 cuando no se menciona expresamente otra cosa. Se estableció el amarilleamiento (b*, valores Δb^*) con ayuda del procedimiento CIELAB (norma DIN 5033).

Ejemplo 1: ejemplo comparativo

Bayhydrol® PR 240 (dispersión de PUR hidrofílica de forma aniónica con un contenido de sólidos del 40 % y un tamaño de partícula medio de 100 a 300 nm, Bayer AG, Leverkusen, DE).

15 **Ejemplo 2: Ejemplo comparativo**

Bayhydrol® VP LS 2305 (dispersión de PUR hidrofílica de forma aniónica y no iónica con un contenido de sólidos del 40 % y un tamaño de partícula medio de 100 a 300 nm, Bayer AG, Leverkusen, DE)

Ejemplo 3:

20 1453,5 g de poliéster PE 170 HN (polioléster, número de OH 66 mg KOH/g, peso molecular promedio en número 1700 g/mol, Bayer AG, Leverkusen, DE), 64,1 g de poliéter LB 25 (poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular promedio en número de 2250 g/mol, número de OH 25 mg KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 0,1 g de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano, Bayer AG, Leverkusen, DE) se calentaron a 65 °C. A continuación, a 65 °C en el intervalo de 5 min se añadió una mezcla de 432,3 g de isoforonadiisocianato y 343,9 g de acetona y se agitó a reflujo hasta que se alcanzó el valor teórico de NCO. El prepolímero terminado se disolvió con 2298,5 g de acetona a 50 °C y a continuación se dosificó una solución de 40,6 g de hidrazina hidrato, 48,5 g de isoforonadiamina y 421,1 g de agua en el intervalo de 10 min. Después de la adición de 60,1 g de diaminosulfonato en el intervalo de 5 min se dejó agitar durante 15 min y se dispersó mediante adición de 2608,4 g de agua en el intervalo de 10 min. Le siguió la retirada del disolvente mediante destilación al vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento con un contenido de sólidos del 41,0 %.

30 **Ejemplo 4:**

35 1530,0 g de poliéster PE 170 (polioléster, número de OH 66 mg KOH/g, peso molecular promedio en número 1700 g/mol, Bayer AG, Leverkusen, DE), 67,5 g de poliéter LB 25 (poliéter monofuncional a base de óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular promedio en número de 2250 g/mol, número de OH 25 mg KOH/g, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 0,1 g de Desmorapid® Z (dilaurato de dibutilestano, Bayer AG, Leverkusen, DE) se calentaron a 65 °C. A continuación, a 65 °C en el intervalo de 5 min se añadió una mezcla de 537,1 g de Desmodur® W (bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metano, Bayer AG, Leverkusen, DE) y 355,0 g de acetona y se agitó a reflujo hasta que se alcanzó el valor teórico de NCO. El prepolímero terminado se disolvió con 1766,0 g de acetona a 50 °C y a continuación se dosificó una solución de 50,0 g de hidrazina hidrato, 51,0 g de isoforonadiamina y 401,3 g de agua en el intervalo de 10 min. Después de la adición de 63,3 g de diaminosulfonato en el intervalo de 5 min se dejó agitar durante 15 min y se dispersó mediante adición de 2915,0 g de agua en el intervalo de 10 min. Le siguió la retirada del disolvente mediante destilación al vacío y se obtuvo una dispersión estable en almacenamiento con un contenido de sólidos del 41,0 %.

45 Las composiciones de los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención están descritas en la Tabla 1. Para la preparación de los agentes de revestimiento se dispusieron en cada caso las dispersiones de la parte I (véase la Tabla 1), se añadieron los aditivos (parte II) y se agitó durante 30 min. A continuación se produjo la adición de los reticulantes (parte III). Después de un tiempo de agitación de 5 minutos se pulverizaron los agentes de revestimiento sobre placas de vidrio y Makrofol® (Bayer AG, Leverkusen, DE). Después la aplicación se airearon las placas durante 10 min a 23 °C, a continuación se secaron durante 30 min a 80 °C y durante 16 h a 60 °C. El espesor de capa de película seca ascendió a 20 µm.

Tabla 1: agente de revestimiento

Ejemplo	5 (Comparación)	6 (Comparación)	7	8	9 (Comparación)	10 (Comparación)	11	12
Parte I								
Bayhydrol® XP 2429	50	50	50	50	50	50	50	50
Dispersión de PUR del Ejemplo 1	68,8	-	-	-	68,8	-	-	-
Dispersión de PUR del Ejemplo 2	-	68,8	-	-	-	68,8	-	-
Dispersión de PUR del Ejemplo 3	-	-	67,1	-	-	-	67,1	-
Dispersión de PUR del Ejemplo 4	-	-	-	67,1	-	-	-	67,1
Parte II								
Byk 348	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Tego-Wet KL 245	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Agua, desmin.	84,0	84,0	85,6	85,6	85,5	85,5	87,1	87,1
Parte III								
B'dur 3100; al 75 % en MPA	11,4	11,4	11,4	11,4	-	-	-	-
B'durVP LS 2360 / D'dur XP 2410; al 75 % en MPA	-	-	-	-	12,4	12,4	12,4	12,4
Suma	215,6	215,6	215,5	215,5	218,1	218,1	218,0	218,0

ES 2 594 618 T3

Las placas revestidas y secas se solicitaron térmicamente entonces a 90 °C o 120 °C y se siguieron los cambios del amarilleamiento con ayuda de mediciones CIELAB dependiendo del tiempo (véase las Tablas 2 a 5).

Tabla 2: valores de amarilleamiento a 90 °C, almacenamiento sobre vidrio

Vidrio	Espesor de capa	0 h	500 h	1000 h	1500 h	2000 h	2500 h
Ejemplo	[μm]	b^*	Δb^*				
5 (comparación)	20	1,83	0,96	1,27	1,55	1,76	1,90
6 (comparación)	20	1,80	0,79	1,24	1,34	1,57	1,77
7	20	1,72	0,82	0,90	1,15	1,36	1,45
8	20	1,79	0,82	0,93	1,04	1,39	1,41
9 (comparación)	20	1,79	1,09	1,41	1,66	1,88	2,03
10 (comparación)	20	1,71	0,87	1,45	1,61	1,98	2,18
11	20	1,76	0,75	0,99	1,09	1,23	1,26
12	20	1,74	0,82	1,14	1,20	1,64	1,62

5

Tabla 3: valores de amarilleamiento a 90 °C, almacenamiento sobre Makrofol®

Makrofol®	Espesor de capa	0 h	500 h	1000 h	1500 h	2000 h	2500 h
Ejemplo	[μm]	b^*	Δb^*				
5 (comparación)	20	1,51	0,89	1,37	1,48	1,55	1,78
6 (comparación)	20	1,58	0,56	1,15	1,33	1,61	1,77
7	20	1,58	0,43	1,19	0,98	1,06	1,52
8	20	1,49	0,55	0,96	0,80	1,13	1,30
9 (comparación)	20	1,54	0,66	1,33	1,19	1,55	1,71
10 (comparación)	20	1,50	0,61	1,16	1,07	1,51	1,69
11	20	1,57	0,49	0,96	0,91	1,18	1,16
12	20	1,46	0,76	1,07	1,08	1,42	1,49

Tabla 4: valores de amarilleamiento a 120 °C, almacenamiento sobre vidrio

Vidrio	Espesor de capa	0 h	100 h	250 h	500 h
Ejemplo	[μm]	b^*	Δb^*	Δb^*	Δb^*
5 (comparación)	20	1,83	1,87	3,23	4,58
6 (comparación)	20	1,80	1,41	2,93	4,73
7	20	1,72	0,75	1,38	2,62
8	20	1,79	0,78	1,99	3,35
9 (comparación)	20	1,79	2,11	3,87	5,30
10 (comparación)	20	1,71	2,53	4,69	6,61

(continuación)

Vidrio	Espesor de capa	0 h	100 h	250 h	500 h
Ejemplo	[μm]	b*	Δb^*	Δb^*	Δb^*
11	20	1,76	0,68	1,69	2,87
12	20	1,74	0,63	2,01	3,46

Tabla 5: valores de amarilleamiento a 120 °C, almacenamiento sobre Makrofol®

Makrofol®	Espesor de capa	0 h	100 h	250 h	500 h
Ejemplo	[μm]	b*	Δb^*	Δb^*	Δb^*
5 (comparación)	20	1,51	1,22	1,97	2,70
6 (comparación)	20	1,58	0,59	1,20	2,05
7	20	1,58	0,35	0,87	1,65
8	20	1,49	0,41	0,91	1,83
9 (comparación)	20	1,54	2,01	2,33	-3,74
10 (comparación)	20	1,50	0,84	1,73	2,76
11	20	1,57	0,46	0,83	1,68
12	20	1,46	0,79	1,35	2,40

5 Los valores de amarilleamiento demuestran que los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención (Ejemplos 7, 8, 11, 12) presentan, en comparación con los sistemas del estado de la técnica (Ejemplos 5, 6, 9, 10), valores de amarilleamiento significativamente menores después de esfuerzo térmico tanto sobre vidrio como sobre plástico (Makrofol®, Bayer AG, Leverkusen, DE).

10 Además, los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención de los Ejemplos 7, 8, 11 y 12 poseen propiedades mecánicas y hápticas comparables con los ejemplos del estado de la técnica (Ejemplos 5, 6, 9, 10).

REIVINDICACIONES

1. Agente de revestimiento que contiene

- I) una o varias dispersiones de poliuretanos y/o poliuretanoúreas (dispersiones de PUR) sin grupos hidroxilo
 II) una o varias soluciones o dispersiones acuosas distintas de los constituyentes del componente I) de poliuretanos y/o poliuretanoúreas que contienen grupos hidroxilo, modificados iónicamente y
 III) al menos un reticulante y
 IV) dado el caso otras resinas formadoras de película,

caracterizado porque las dispersiones de PUR empleadas en I) se pueden obtener

A) al preparar, en primer lugar, un prepolímero de poliuretano que contiene grupos NCO mediante reacción de

- A1) poliisocianatos con
 A2) polioles y/o poliaminas poliméricos con pesos moleculares promedio en número de 400 a 8 000 g/mol,
 A3) dado el caso, compuestos de bajo peso molecular con pesos moleculares promedio en número de 17 a 400 g/mol seleccionados del grupo compuesto por mono- y polialcoholes, mono- y poliaminas, así como aminoalcoholes,
 A4) compuestos hidrofílicos de forma iónica o potencialmente iónica, reactivos con isocianato y/o
 A5) compuestos hidrofílicos de forma no iónica, reactivos con isocianato
 A6) dado el caso en cetonas alifáticas como disolvente
 a condición de que en ninguno de los componentes A1) a A5) estén contenidos grupos amino primarios o secundarios,

B) al disolverse el prepolímero obtenido de la etapa A) en cetonas alifáticas o, siempre que la preparación ya se haya llevado a cabo en presencia de A6), al diluirse la solución de prepolímero dado el caso mediante una adición adicional de cetonas alifáticas y

C) al hacerse reaccionar los grupos NCO todavía libres del prepolímero con un componente de prolongación de cadena que contiene

- C1) hidrazina y/o hidrazina hidrato y
 C2) dado el caso, compuestos correspondientes con la definición de los componentes A2), A3), A4) y/o A5) a condición de que

- los compuestos del componente C2) presenten grupos amino primarios y/o secundarios,
- las cantidades totales de C1) y C2) estén calculadas de tal manera que se consiga un grado calculado de prolongación de cadena del 40 al 200 % y
- la relación cuantitativa de C1) y C2) esté calculada de tal manera que al menos el 40 % de los grupos isocianato libres tengan prolongada la cadena o estén terminados con grupos amino del componente C1).

2. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** durante la preparación de las dispersiones de PUR en la etapa B) y, dado el caso, la etapa A) se emplea acetona o butanona como disolvente.

3. Agente de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en la preparación de las dispersiones de PUR en las etapas A) a C) se emplea del 8 al 27 % en peso del componente A1), del 65 al 85 % en peso del componente A2), del 0 al 8 % de peso del componente A3), del 0 al 10 % en peso del componente A4), del 0 al 15 % en peso del componente A5), del 1,0 al 2,5 % en peso de C1) (en relación con hidrazina pura N₂H₄) y del 0 al 8 % en peso de C2), ascendiendo la suma de A4) y A5) a del 0,1 al 25 % en peso y totalizando la suma de los componentes el 100 % en peso.

4. Agente de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la preparación de las dispersiones de PUR, las cantidades de C1) y C2) se calculan de tal manera que resulta un grado calculado de prolongación de cadena del 101 al 150 %.

5. Agente de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en III) se usan poliisocianatos como reticulante.

6. Agente de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la relación de grupos NCO del componente III) a los grupos OH de los componentes II) y IV) es de 1,0:1,0 a 2,5:1,0.

7. Agente de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la mezcla de los componentes I), II) y IV) contiene del 25 al 75 % en peso de componente II) y las cantidades de I) y IV) se seleccionan de tal manera que las cantidades totales de I), II) y IV) se suman hasta dar el 100 % en peso.

8. Uso de agentes de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 en la preparación de revestimientos.

9. Revestimientos preparados mediante el uso de agentes de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.

10. Sustratos revestidos con revestimientos de acuerdo con la reivindicación 9.