

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 156**

51 Int. Cl.:

C08G 18/00 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2012 PCT/EP2012/057020**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12143359**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2012 E 12715974 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2699612**

54 Título: **Composición de poliisocianato emulsionable en agua que comprende una sustancia fragante con al menos un grupo hidroxilo y/o aldehído**

30 Prioridad:

19.04.2011 EP 11162937

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

28.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REYER, ROBERT;
MELCHORS, MARTIN;
ALMATO GUITERAS, MARIA y
TEJADA, EVA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 595 156 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 poliisocianato emulsionable en agua que comprende una sustancia fragante con al menos un grupo hidroxilo y/o aldehído

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa que comprende un poliisocianato emulsionable en agua (A) y una sustancia fragante específica (D1), siendo el poliisocianato emulsionable en agua (A) un producto de reacción de un poliisocianato (B) con un compuesto (C) que contiene al menos un grupo ácido sulfónico o su anión, y al menos un grupo reactivo al isocianato. Son aspectos adicionales de la invención el uso de una composición de acuerdo con la invención como adhesivo, un revestimiento o un material de impregnación y un sustrato revestido con una composición de acuerdo con la invención. Los poliisocianatos emulsionables en agua han adquirido importancia para diversos campos de uso en los últimos años. Se utilizan actualmente, en particular, como componentes de reticulación para pinturas de poliuretano de dos componentes, diluibles en agua, de alta calidad (pinturas 2C PU) o como aditivo para adhesivos de dispersión acuosos, se utilizan para la reticulación de dispersiones acuosas en el acabado textil o tintas de impresión textil libres de formaldehído y, además, también son adecuados, por ejemplo, como sustancias auxiliares para el acabado de resistencia en húmedo del papel (véase, por ejemplo el documento EP 0 959 087 A1 y la bibliografía citada en el presente documento).

El documento US 5.583.176 desvela poliisocianatos emulsionables en agua, que contienen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos y productos de reacción de los poliisocianatos mencionados anteriormente con compuestos que contienen al menos un grupo llamado un grupo sulfo y al menos un grupo reactivo al isocianato.

20 Se proporciona un ejemplo específico de poliisocianatos modificados en el documento US 2004/034162 A1, que desvela poliisocianatos modificados obtenibles por reacción de los poliisocianatos con ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico.

Los poliisocianatos emulsionables en agua a veces pueden tener un olor desagradable, ya sea como propiedad inherente o debido a las impurezas o a los componentes adicionales. Este puede ser especialmente el caso cuando los poliisocianatos emulsionables en agua se suministran en forma de una solución con un cosolvente orgánico.

25 La presente invención tiene el objeto de proporcionar composiciones de poliisocianato acuosas que son más aceptables para un usuario profesional o un cliente privado debido a un olor mejorado.

De acuerdo con la presente invención, este objeto se consigue mediante una composición acuosa que comprende un poliisocianato emulsionable en agua (A), siendo el poliisocianato emulsionable en agua (A) un producto de reacción de un poliisocianato (B) con un compuesto (C) que contiene al menos un grupo ácido sulfónico o su anión, y al menos un grupo reactivo al isocianato, en el que la composición comprende además una sustancia fragante (D1), que, a condición de que tenga al menos un grupo hidroxilo y/o aldehído, se selecciona entre el grupo que comprende monoterpenos y sesquiterpenos acíclicos, monocíclicos o bicíclicos, insaturados o saturados, que pueden en cada caso estar sustituidos con 1, 2, 3 o 4 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo -OH, oxo (=O o -O-), -O-alquilo C₁₋₅, -O-fenilo, -C(-O)-OH, -C(-O)-O-alquilo C₁₋₅, -C(-O)-O-fenilo, -OC(-O)-alquilo C₁₋₅, -OC(-O)-fenilo y -CN, estando el resto alquilo y/o fenilo posiblemente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende OH, oxo (-O) y -I-alquilo C₁₋₅; compuestos de fenilo o naftilo, que pueden en cada caso estar sustituidos con 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo -C(-O)-H, -C(-O)-alquilo C₁₋₅, -C(-O)fenilo, -OH, -alquilo C₁₋₅, -alqueno C_{2,5}, -O-alquilo C₁₋₅, -OC(-O)-alquilo C₁₋₅, -OC(-O)-alqueno C_{2,6}, -OC(-O)-fenilo, -OC(-O)-OH, fenilo, -C(-O)-OH, -C(-O)-O-alquilo C₁₋₅, -C(-O)-O-alqueno C_{2,8}, -C(-O)-O-fenilo, -C(-O)-O-cicloalquilo C₃₋₈, -CH-C(-alquilo C₁₋₅)(C(-O)-H), -NO₂ y -NH₂, estando los sustituyentes en cada caso, posiblemente, unidos por medio de un alqueno C₁₋₇ lineal o ramificado o un puente alqueno C_{2,5}, que pueden estar sustituidos en cada caso con 1, 2 o 3 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende F, Cl y Br; compuestos de fenilo o naftilo, que pueden estar condensados con 1 o 2 anillos alifáticos de 5 a 7 miembros insaturados o saturados, en los que los anillos pueden en cada caso comprender 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre como miembro o miembros del anillo y estar sustituidos con 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo -alquilo C₁₋₅, -OH y -O-alquilo C₁₋₅; y ésteres, alcoholes y aldehídos lineales, ramificados o cíclicos, sin sustituir, insaturados o saturados, que comprenden de 5 a 20, preferentemente de 5 a 16, átomos de carbono y opcionalmente 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno y azufre como eslabón o eslabones de la cadena o miembro o miembros del anillo.

Puesto que las fragancias útiles a este respecto contienen grupos OH o aldehído, se ha pensado que no podían introducirse en composiciones de poliisocianato emulsionables en agua sin afectar negativamente al rendimiento o a la estabilidad en almacenamiento del poliisocianato. Se ha descubierto sorprendentemente que éste no es el caso.

55 Por tanto, se proporcionan agentes de reticulación estables en el almacenamiento que huelen mejor (o que huelen de forma menos desagradable). Una ventaja adicional es que las fragancias con funcionalidad OH o aldehído (D1) también pueden incorporarse en una matriz de poliuretano en condiciones apropiadas. Esto es ventajoso si, por ejemplo, no es deseable que un revestimiento final o un adhesivo tengan un olor propio.

Los ejemplos de poliisocianatos (B) como material de partida para formar poliisocianatos emulsionables en agua (A) incluyen diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, diisocianatos cicloalifáticos tales como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona) o 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano y también diisocianatos aromáticos tales como 2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de p-xilileno, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano, diisocianato de 1,3- o 1,4-fenileno, diisocianato de 1-cloro-2,4-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano o 4,4'-diisocianato de difenil éter. Las mezclas de los diisocianatos mencionados también pueden estar presentes. Se prefieren diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona.

Son poliisocianatos más altamente funcionalizados habituales adecuados, por ejemplo, triisocianatos tales como 2,4,6-triisocianatotolueno o 2,4,4'-triisocianatodifenil éter o las mezclas de di-, tri-poliisocianatos y superiores que se obtienen por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído apropiados y representan poliisocianatos de polifenilo que tienen puentes de metileno.

También son adecuados los poliisocianatos más altamente funcionalizados alifáticos habituales de los siguientes grupos:

(a) Poliisocianatos de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos que contienen isocianurato. Se prefieren en particular en este contexto los isocianuratos de isocianato correspondientes a base de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona. Los isocianuratos son, en particular, tris-isocianatoalquilo simple o isocianuratos de tris-isocianatocicloalquilo que son trímeros cíclicos de los diisocianatos, o mezclas con sus homólogos superiores que contienen más de un anillo de isocianurato. Los isocianuratos de isocianato en general tienen un contenido de NCO del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 al 25 % en peso, y una funcionalidad NCO media de 2,6 a 4,5.

(b) Diisocianatos de uretdiona que tienen grupos isocianato enlazados alifática y/o cicloalifáticamente, preferentemente derivados de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Los diisocianatos de uretdiona son productos de dimerización cíclica de diisocianatos.

(c) Poliisocianatos que contienen biuret que tienen grupos isocianato enlazados alifáticamente, en particular tris(6-isocianatohexil)biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que contienen biuret en general tienen un contenido de NCO del 10 al 30 % en peso, en particular del 18 al 25 % en peso, y una funcionalidad NCO media de 3 a 4,5.

(d) Poliisocianatos que contienen uretano y/o alofanato que tienen grupos isocianato unidos alifática o cicloalifáticamente, que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de cantidades en exceso de diisocianato de hexametileno o de diisocianato de isoforona con alcoholes polihídricos sencillos tales como trimetilolpropano, glicerol, 1,2-dihidroxiopropano o mezclas de los mismos. Estos poliisocianatos que contienen uretano y/o alofanato en general tienen un contenido de NCO del 12 al 20 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2,5 a 3.

(e) Poliisocianatos que contienen oxadiazintriona, derivados preferentemente de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Dichos poliisocianatos que contienen oxadiazintriona pueden prepararse a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

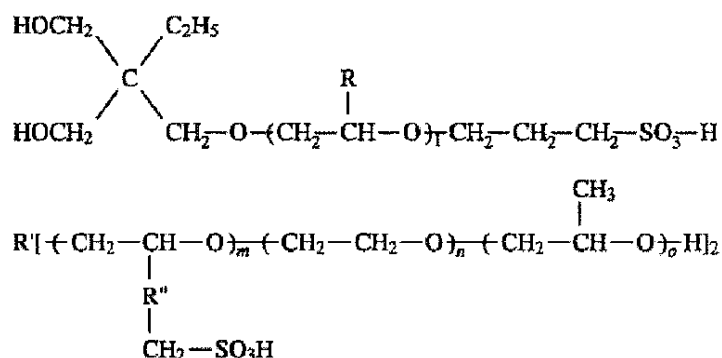
(f) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

Se prefieren en particular poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos. Se prefieren muy en particular el diisocianato de hexametileno y el diisocianato de isoforona, en particular sus isocianuratos y biurets.

Para la preparación de los poliisocianatos emulsionables en agua (A), los poliisocianatos mencionados anteriormente se hacen reaccionar con compuestos que contienen al menos un, preferentemente uno, grupo ácido sulfónico o su anión y al menos un, preferentemente uno, grupo reactivo al isocianato, por ejemplo, un grupo hidroxilo, mercapto o amino primario o secundario (en resumen un grupo NH).

Dichos compuestos son, por ejemplo, ácidos hidroxil- o aminosulfónicos o, como alternativa, hemiésteres del ácido sulfúrico con grupos OH o NH. Se prefieren los compuestos que contienen un grupo ácido sulfónico.

También se prefieren los ácidos hidroxisulfónicos. Se prefieren muy en particular los ácidos hidroxisulfónicos que tienen un grupo OH alifáticamente enlazado. Son ejemplos de éstos los ácidos hidroxisulfónicos y las sales de amonio terciario y de metales alcalinos derivadas de los mismos que tienen las siguientes estructuras:



en las que R=H o CH₃; R' y R'' son radicales orgánicos divalentes, que tienen preferentemente de 1 a 20 átomos de C; 1 = 5 a 50; m = 1 a 5; n = 0 a 50 y o = 0 a 50 (obtenible de Goldschmidt AG).

5 Además, son compuestos que pueden utilizarse las sulfobetáinas de amonio, que pueden obtenerse mediante la cuaternización de aminas terciarias que contienen grupos hidroxilo con sulfona de propano.

También pueden utilizarse aductos de bisulfitos a alcoholes olefinicamente insaturados, como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A-24 17 664, DE-A-24 37 218 y DE-A-24 46 440 y las referencias mencionadas en los mismos.

Específicamente, también puede utilizarse ácido 2-hidroxietanosulfónico y ácido 2-hidroxipropanosulfónico.

10 Para la preparación de los poliisocianatos dispersables en agua, los poliisocianatos descritos anteriormente se hacen reaccionar con los compuestos que contienen tanto grupos ácido sulfónico como grupos reactivos al isocianato.

15 Los compuestos que contienen ácido sulfónico pueden emplearse ya sea en su forma de ácido o de sal. Los compuestos que contienen sulfuro de mayor peso molecular pueden utilizarse en forma de sus sales de metales alcalinos, ya que el radical orgánico grande tiene una solubilidad suficiente en el poliisocianato de partida. Las sales de metales alcalinos de los compuestos que contienen sulfuro de bajo peso molecular son, en general, insolubles en el medio de reacción. En este caso, es ventajoso preparar los ácidos libres de acuerdo con procedimientos generalmente conocidos y ya sea emplearlos como tales o en forma de sus sales con aminas terciarias. En el caso en el que se utilice el ácido libre, la neutralización puede ya sea realizarse más tarde mediante la adición de bases anhidras, por ejemplo, aminas terciarias, al poliisocianato emulsionable en agua o mediante la emulsificación del poliisocianato emulsionable en agua en agua que contiene base.

Puede ser ventajoso usar disolventes que sean inertes al NCO en la síntesis, tales como hidrocarburos, cetonas, ésteres, amidas o lactamas adecuados. La reacción se realiza preferentemente a de 20 °C a 150 °C; si es apropiado con el uso adicional de catalizadores habituales, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño o diazabicyclooctano.

25 Son fragancias (D1), a condición de que tengan al menos un hidroxilo y/o grupo aldehído, compuestos seleccionados entre el grupo que comprende monoterpénos y sesquiterpénos acíclicos, monocíclicos o bicíclicos, insaturados o saturados, que pueden en cada caso estar sustituidos con 1, 2, 3 o 4 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo -OH, oxo (=O o -O-), -O-alquilo C₁₋₅, -O-fenilo, -C(-O)-OH, -C(-O)-O-alquilo C₁₋₅, -C(-O)-O-fenilo, -OC(-O)-alquilo C₁₋₅, -OC(-O)-fenilo y -CN, estando el resto alquilo y/o fenilo posiblemente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende OH, oxo (-O) y -O-alquilo C₁₋₅; compuestos de fenilo o naftilo, que pueden en cada caso estar sustituidos con 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo -C(-O)-H, -C(-O)-alquilo C₁₋₅, -C(-O)-fenilo, -OH, -alquilo C₁₋₅, -alqueno C₂₋₅, -O-alquilo C₁₋₅, -O-C(-O)-alquilo C₁₋₅, -O-C(-O)-alqueno C₂₋₆, -O-C(-O)-fenilo, -O-C(-O)-OH, fenilo, -C(-O)-OH, -C(-O)-O-alquilo C₁₋₅, -C(-O)-O-alqueno C₂₋₈, -C(-O)-O-fenilo, -C(-O)-O-cicloalquilo C₃₋₈, -CH-C(-alquilo C₁₋₅)(C(-O)-H), -NO₂ y -NH₂, estando los sustituyentes en cada caso, posiblemente, unidos por medio de un alqueno C₁₋₇ lineal o ramificado o un puente alqueno C₂₋₅, que pueden estar sustituidos en cada caso con 1, 2 o 3 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende F, Cl y Br; compuestos de fenilo o naftilo, que pueden estar condensados con 1 o 2 anillos alifáticos de 5 a 7 miembros insaturados o saturados, en los que los anillos pueden en cada caso comprender 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre como miembro o miembros del anillo y estar sustituidos con 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo -alquilo C₁₋₅, -OH y -O-alquilo C₁₋₅; y ésteres, alcoholes y aldehídos lineales, ramificados o cíclicos, sin sustituir, insaturados o saturados, que comprenden de 5 a 20, preferentemente de 5 a 16, átomos de carbono y opcionalmente 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno y azufre como eslabón o eslabones de la cadena o miembro o miembros del anillo.

La composición acuosa contiene como fragancia (D1) al menos un compuesto natural o idéntico al natural seleccionado entre el grupo que consiste en benzaldehído, alcohol bencílico, neral, citronelal, citronelol, farnesol,

decanal, dihidrolinalool, dihidromircenol, dimetilfenilcarbinol, eucaliptol, geraniol, hidroxicitronelal, linalool, óxido de linalool, metilnonilacetaldehído, mircenol, nerol, alcohol feniletílico, alfa-terpinol, beta-terpinol, alfa-amilcinamaldehído, salicilato de amilo, alcohol de cinamilo, aldehído cinámico, etilvainillina, eugenol, iso-eugenol, piperonal, lilial, nerolidol, alcohol de pachuli, fenilhexanol, citrato de trietilo, vainillina, dimetoxibenzaldehído, hexilcinamaldehído y liral® (3- y 4-(4-hidroxi-4-metilpentilo)ciclohexeno-1-carboxaldehído). Más preferentemente, la composición acuosa contiene como fragancia (D1) al menos un compuesto natural o idéntico al natural seleccionado entre el grupo que consiste en benzaldehído, alcohol de bencilo, citronelol, farnesol, geraniol, alfa-terpinol, beta-terpinol, alfa-amilcinamaldehído, aldehído cinámico, eugenol e iso-eugenol.

Fragancias adicionales que pueden estar presentes en la composición de acuerdo con la invención se desvelan en David J. Rowe, *Chemistry and Technology of Flavors and Fragrances*, Taylor & Francis Group, 2004; Michael Edwards, *Fragrances of the World 2005*, Crescent House Pub., 2004 y David Pybus, *The Chemistry of Fragrances*, Royal Society of Chemistry, 1999. Las divulgaciones correspondientes se consideran por la presente parte de la presente divulgación.

También puede utilizarse al menos una mezcla natural de fragancias como fragancia (D1) para la composición de acuerdo con la invención. En particular, al menos una mezcla de fragancias o de aditivos de aroma adecuada se selecciona entre el grupo que comprende aceite de romero, aceite de sándalo, aceite de violeta, aceite de hierbaluisa, aceite de flor de lavanda, aceite de eucalipto, aceite de menta, aceite de manzanilla, aceite de hoja de clavo, aceite de canela, aceite de tomillo, aceite de árbol de té, aceite de melaleuca, aceite niauli, aceite de manuka, aceite de cítricos, aceite de pino de montaña, aceite de jazmín, aceite de geranio, aceite de alcaravea, aceite de agujas de pino, aceite de bergamota, aceite de trementina, aceite de linalol, aceite de naranja sanguina, aceite de ciprés, aceite de abeto blanco, aceite de hinojo, aceite de pomelo, aceite de jengibre, aceite de agujas de pino, aceite de lavandina, aceite de hierbaluisa, aceite de lima, aceite de mandarina, aceite de melisa, aceite de mirra, aceite de pachuli, aceite de palisandro y aceite de tuya.

La mezcla acuosa puede comprender adicionalmente fragancias (D2) seleccionadas entre el grupo que comprende monoterpenos y sesquiterpenos acíclicos, monocíclicos o bicíclicos, insaturados o saturados, que pueden en cada caso estar sustituidos con 1, 2, 3 o 4 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo -OH, oxo (=O o -O-), -O-alquilo C₁₋₅, -O-fenilo, -C(-O)-OH, -C(-O)-O-alquilo C₁₋₅, -C(-O)-O-fenilo, -OC(-O)-alquilo C₁₋₅, -OC(-O)-fenilo y -CN, estando el resto alquilo y/o fenilo posiblemente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende OH, oxo (=O) y -O-alquilo C₁₋₅. A modo de ejemplo, la composición de acuerdo con la invención puede contener como fragancia (D2) limoneno, mirceno, pineno, terpineno, selineno, canfeno y cimeno.

Es posible que la composición comprenda adicionalmente un poliisocianato alifático, cicloalifático o aromático (E) que es diferente del poliisocianato emulsionable en agua (A). Este poliisocianato puede ser idéntico o diferente del poliisocianato (B) utilizado para la formación del poliisocianato emulsionable en agua (A). En dichas mezclas, los poliisocianatos (A) asumen la función de un emulsionante para el contenido posteriormente mezclado de poliisocianatos no hidrófilos (E).

También es posible que la composición de acuerdo con la invención comprenda también cosolventes orgánicos. Los ejemplos de estos cosolventes incluyen ésteres, éteres y cetonas. Entonces, la sustancia fragante añadida también tiene un beneficio de seguridad porque indica al usuario de la composición que un disolvente orgánico, y por tanto potencialmente inflamable, está presente.

La presente invención se describirá adicionalmente en conexión con diversas realizaciones que pueden combinarse libremente a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

En una realización de la composición de acuerdo con la invención, la composición comprende adicionalmente propilenglicol-n-butil éter y/o acetato de 3-metoxi-1-butilo como cosolvente orgánico.

En otra realización de la composición de acuerdo con la invención, la sustancia fragante (D1) está presente preferentemente en una cantidad del 0,1 % en peso al ≤ 3 % en peso, más preferentemente en una cantidad del 0,2 % en peso al ≤ 3 % en peso, aún más en una cantidad del 0,3 % en peso al $\leq 2,5$ % en peso, sobre la base de la cantidad total de poliisocianato emulsionable en agua (A).

En otra realización de la composición de acuerdo con la invención, la cantidad combinada de grupos de ácido sulfónico y aniones de grupos de ácido sulfónico es de $\geq 0,03$ mol/kg a ≤ 3 mol/kg de poliisocianato emulsionable en agua (A).

Como ya se ha esbozado anteriormente, en otra realización de la composición de acuerdo con la invención, el compuesto (C) que contiene al menos un grupo ácido sulfónico o su anión y al menos un grupo reactivo al isocianato es un ácido hidroxisulfónico, un ácido aminosulfónico o un hemiéster de ácido sulfúrico con un grupo hidroxilo o un grupo amino primario o secundario.

Preferentemente, el compuesto (C) que contiene al menos un grupo ácido sulfónico o su anión y al menos un grupo reactivo al isocianato es ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico y/o

aniones o zwitteriones de los ácidos sulfónicos anteriormente mencionados. Son adecuados el ácido 2-(ciclohexilamino)etanosulfónico (CHES), ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico (CAPS) o cualquier mezcla de estos dos ácidos aminosulfónicos. Estos compuestos son conocidos, están en forma cristalina como sustancias zwitteriónicas y tienen puntos de fusión por encima de 300 °C. La preparación de CHES y CAPS se describe, por ejemplo, en *Bull. Soc. Chim. Francia* 1985, 463 y en *Z. Chem.* 7, 151 (1967). La preparación de poliisocianatos modificados con CAPS se menciona en gran detalle en el documento US 2004/034162 A1.

En otra realización de la composición de acuerdo con la invención, el poliisocianato emulsionable en agua (A) comprende adicionalmente unidades de óxido de alquileno. La dispersabilidad de los poliisocianatos ya modificados con, por ejemplo, unidades de poliéter de óxido de etileno se mejora considerablemente mediante la modificación con ácido 2-(ciclohexilamino)etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico, por lo que puede prescindirse del uso de emulsionantes externos o del uso de fuerzas de cizallamiento elevadas, lo que simplifica considerablemente la preparación de las formulaciones listas para su uso. Para ello, se hace reaccionar un poliisocianato con ácido 2-(ciclohexilamino)etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)propanosulfónico en presencia de alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno que contienen unidades de óxido de etileno y/o los poliisocianatos empleados opcionalmente ya contienen dichas unidades.

Preferentemente, las unidades de óxido de alquileno son unidades de óxido de etileno. Por ejemplo, el contenido de grupos de óxido de etileno enlazados en cadenas de poliéter (calculado como C₂H₂O; peso molecular = 44 g/mol) puede ser del >0 % en peso al ≥19,5 % en peso con respecto al poliisocianato (A) modificado. Las cadenas de poliéter pueden contener un promedio estadístico de 5 a 55 unidades de óxido de etileno.

La presente invención se refiere adicionalmente al uso de una composición de acuerdo con la invención como un adhesivo, un revestimiento o un material de impregnación.

Otro aspecto de la presente invención es un sustrato revestido con una composición de acuerdo con la invención.

Las composiciones de poliisocianato de acuerdo con la invención se utilizan en particular preferentemente como agentes de reticulación para aglutinantes de pintura o componentes aglutinantes de pintura que se disuelven o dispersan en agua y tienen grupos que son reactivos a los grupos isocianato, en particular grupos hidroxilo alcohólicos, en la producción de revestimientos que utilizan composiciones de revestimiento acuosas a base de dichos aglutinantes o componentes aglutinantes. La combinación del agente de reticulación, opcionalmente en forma emulsionada, con los aglutinantes o componentes aglutinantes puede realizarse en el presente documento mediante la simple agitación antes del procesamiento de las composiciones de revestimiento mediante cualquiera de los procedimientos deseados, utilizando ayudas mecánicas conocidas para el experto o también usando pistolas pulverizadoras de dos componentes.

En este sentido, son aglutinantes de pintura o componentes de aglutinantes de pintura que pueden mencionarse a modo de ejemplo: poliacrilatos que se disuelven o dispersan en agua y contienen grupos hidroxilo, en particular los del intervalo de peso molecular de 1000 a 10000 g/mol, que, con poliisocianatos orgánicos como agentes de reticulación, son aglutinantes de dos componentes valiosos, o resinas de poliéster opcionalmente modificado con uretano que contienen grupos hidroxilo, del tipo conocido en la química de resina alquídica y de poliéster, que se dispersan en agua. Todos los aglutinantes que se disuelven o dispersan en agua y contienen grupos que son reactivos a los isocianatos son en principio adecuados como compañeros de reacción para las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención. Estos también incluyen, por ejemplo, poliuretanos o poliureas que se dispersan en agua y pueden reticularse con poliisocianatos sobre la base de los átomos de hidrógeno activos presentes en los grupos uretano o urea.

Las composiciones de acuerdo con la invención se utilizan, en general, como componentes de reticulación para aglutinantes de pintura acuosos en las cantidades que corresponden a una razón equivalente de grupos NCO a grupos que son reactivos a grupos NCO, en particular grupos hidroxilo alcohólicos, de 0,5:1 a 2:1.

Las composiciones de poliisocianato de acuerdo con la invención también pueden mezclarse opcionalmente en cantidades menores con aglutinantes de pintura acuosos no funcionales para conseguir propiedades muy específicas, por ejemplo como aditivo para mejorar la adhesión.

Los poliisocianatos en la composición de acuerdo con la invención también pueden emplearse, por supuesto, en una forma bloqueada con agentes de bloqueo conocidos en sí de la química del poliuretano, en combinación con los aglutinantes de pintura acuosos o componentes aglutinantes de pintura anteriormente mencionados en el sentido de sistemas de secado en estufa de PU acuoso de un solo componente. Son agentes de bloqueo adecuados, por ejemplo, éster dietílico del ácido malónico, éster acetoacético, oxima de acetona, oxima de butanona, épsilon-caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol o cualesquier mezclas de estos agentes de bloqueo.

Los sustratos posibles para los revestimientos acuosos formulados con la ayuda de la composición de poliisocianato de acuerdo con la invención incluyen metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos rígidos y flexibles, textiles, cuero y papel, que también pueden proporcionarse opcionalmente con cebadores convencionales antes del revestimiento.

Las composiciones de revestimiento acuosas que se formulan con las composiciones de poliisocianato de acuerdo con la invención y a las que pueden añadirse opcionalmente las sustancias auxiliares y aditivos convencionales en el sector de la pintura, tales como, por ejemplo, auxiliares de flujo, pigmentos de color, cargas, agentes opacificantes o emulsionantes, en general, ya tienen buenas propiedades de pintura en el secado a temperatura ambiente.

- 5 Sin embargo, también pueden secarse, por supuesto, en condiciones forzadas a temperatura elevada o mediante secado en estufa a temperaturas de hasta 260 °C.

Debido a su emulsionabilidad en agua, que permite una distribución homogénea, particularmente finamente dividida, en aglutinantes de pintura acuosos, el uso de los poliisocianatos como componentes de reticulación para pinturas de poliuretano acuosas conduce a revestimientos con excelentes propiedades ópticas, en particular alto brillo superficial, flujo y alta transparencia.

Además del uso preferido como componentes de reticulación para pinturas acuosas de PU de 2C, los poliisocianatos de acuerdo con la invención son extraordinariamente adecuados como agentes de reticulación para adhesivos acuosos de dispersión, revestimientos de cuero y textiles o pastas de estampación textil, como auxiliares de fabricación de papel libres de AOX o también como aditivos para materiales de construcción minerales, por ejemplo composiciones de hormigón o cemento.

Ejemplos:

La presente invención se describirá ahora con referencia a los siguientes ejemplos no vinculantes.

Glosario:

20 Dispersión 1: Dispersión de poliacrilato secundario con grupo funcional hidroxilo, acuosa, aproximadamente el 41 % en peso de sólidos en agente de dispersión agua/Dowanol® PnB (propilenglicol-n-butil éter) que tiene una razón de aproximadamente 5/3,4.

25 Isocianato 1: Poliisocianato alifático hidrófilo a base de diisocianato de hexametileno con un contenido de NCO de aproximadamente el 20,7 % al 21,7 % y un contenido de isocianato monomérico del <0,5 %. Utilizado como una formulación del 70 % (en peso) en MPA (1-metoxi-2-propanol) o en Butoxyl® (acetato de 3-metoxi-1-butilo) como se especifica en los ejemplos.

Sustancia fragante 1: Masquodor® CS 669120 contienen aldehído amil cinámico, citronelol, benzaldehído, geraniol y terpineol

Sustancia fragante 2: Masquodor® CIT 669220 que contiene terpineol, mirceno, pineno y farnesol

30 Sustancia fragante 3: Plastodor® CNF 661398 que contiene alcohol bencílico, aldehído cinámico, limoneno y eugenol

Formulaciones transparentes:

35 Se prepararon formulaciones de revestimiento transparentes con 61,7 partes en peso de la dispersión 1, 1,6 partes en peso de un agente humectante antiespumante no iónico, 0,1 partes en peso de un aditivo de flujo y nivelación, 20 partes en peso de agua, 0,4 partes en peso de un modificador de la reología y 19 partes en peso de isocianato 1 en MPA o Butoxyl®, respectivamente. Dependiendo del ejemplo, al isocianato 1 también se le añadieron 0,2 g de las fragancias 1, 2 o 3. La razón NCO/OH de las formulaciones (descontando las fragancias) fue de 1,5, el contenido de sólidos del 40 % en peso y el contenido de grupo OH del 3 %.

Condiciones de ensayo:

40 Se vertieron 12 a 15 gramos de cada formulación en un recipiente plástico e inmediatamente se cubrió. Después de una y dos horas se evaluó el olor: un técnico experto olió las muestras y clasificó el olor discernible del disolvente orgánico (MPA o Butoxyl®) en una escala de 0 a 5. Una puntuación de 0 significa que el olor del disolvente no ha sido enmascarado en absoluto y una puntuación de 5 significa que el olor del disolvente ha sido totalmente enmascarado. Se ha descubierto que es aconsejable oler café entre las evaluaciones individuales.

45 Además, las formulaciones se revistieron sobre paneles de plexiglás con un espesor de revestimiento húmedo de 200 micrómetros y se envejecieron a temperatura ambiente. En el presente documento se utilizaron preparaciones recién preparadas del isocianato 1 con las fragancias respectivas y preparaciones que habían sido envejecidas durante un mes a temperatura ambiente con el fin de evaluar cualquier influencia de las fragancias sobre la estabilidad en almacenamiento del isocianato. Se encontró que el aspecto de la película de revestimiento era satisfactorio en todos los ensayos.

50 Se determinó la turbidez-brillo de acuerdo con el documento DIN 67530.

ES 2 595 156 T3

Resultados:

	Grado de olor	Turbidez Brillo 20 °/60 °	Turbidez Brillo 20 °/60 ° (isocianato 1 envejecido)
Isocianato 1 (al 70 % en MPA)	0	9 84/90	- -
Isocianato 1 (al 70 % en MPA + fragante 1)	1	9 84/90	9 84/89
Isocianato 1 (al 70 % en MPA + sustancia fragante 2)	2	9 84/90	8 84/90
Isocianato 1 (al 70 % en MPA + sustancia fragante 3)	1	9 84/90	7 84/90
Isocianato 1 (al 70 % en Butoxyl®)	0	3 85/90	- -
Isocianato 1 (al 70 % en Butoxyl® + sustancia fragante 1)	1	3 85/90	3 85/90
Isocianato 1 (al 70 % en Butoxyl® + sustancia fragante 2)	1	2 85/90	3 85/90
Isocianato 1 (al 70 % en Butoxyl® + sustancia fragante 3)	3	2 85/90	3 84/90

Los ensayos muestran que la estabilidad en almacenamiento del isocianato no se ve afectada. Prácticamente no hay cambios en los valores de brillo y turbidez entre las mezclas envejecidas y recién preparadas del isocianato y las fragancias.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa que comprende un poliisocianato emulsionable en agua (A), siendo el poliisocianato emulsionable en agua (A) un producto de reacción de un poliisocianato (B) con un compuesto (C) que contiene al menos un grupo ácido sulfónico o su anión, y al menos un grupo reactivo al isocianato,
- 5 **caracterizada porque** la composición comprende adicionalmente una sustancia fragante (D1), que, a condición de que tenga al menos un grupo hidroxilo y/o aldehído, se selecciona entre el grupo que comprende monoterpenos y sesquiterpenos acíclicos, monocíclicos o bicíclicos, insaturados o saturados, que pueden en cada caso estar sustituidos con 1, 2, 3 o 4 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo
- 10 -OH, oxo (=O o -O-), -O-alquilo C₁₋₅, -O-fenilo, -C(-O)-OH, -C(-O)-O-alquilo C₁₋₅, -C(-O)-O-fenilo, -O-C(-O)-alquilo C₁₋₅, -O-C(-O)-fenilo y -CN, estando el resto alquilo y/o fenilo posiblemente sustituido con 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados entre el grupo que comprende OH, oxo (=O) y -O-alquilo C₁₋₅; compuestos de fenilo o naftilo, que pueden en cada caso estar sustituidos con 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo -C(-O)-H, -C(-O)-alquilo C₁₋₅, -C(-O)fenilo, -OH, -alquilo C₁₋₅, -alqueno C₂₋₅, -O-
- 15 alquilo C₁₋₅, -O-C(-O)-alquilo C₁₋₅, -O-C(-O)-alqueno C₂₋₆, -O-C(-O)-fenilo, -O-C(-O)-OH, fenilo, -C(-O)-OH, -C(-O)-O-alquilo C₁₋₅, -C(-O)-O-alqueno C₂₋₈, -C(-O)-O-fenilo, -C(-O)-O-cicloalquilo C₃₋₈, -CH-C(-alquilo C₁₋₅)(C(-O)-H), -NO₂ y -NH₂, estando los sustituyentes en cada caso, posiblemente, unidos por medio de un puente alqueno C₁₋₇ o un puente alqueno C₂₋₅ lineal o ramificado, que pueden estar sustituidos en cada caso con 1, 2 o 3 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende F, Cl y Br; compuestos de fenilo o naftilo, que pueden estar condensados con 1 o 2 anillos alifáticos de 5 a 7 miembros insaturados o saturados, en los que los anillos pueden en cada caso comprender 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno, nitrógeno y azufre como miembro o miembros del anillo y estar sustituidos con 1, 2, 3, 4 o 5 sustituyentes idénticos o diferentes seleccionados entre el grupo que comprende un grupo -alquilo C₁₋₅, -OH y -O-alquilo C₁₋₅; y ésteres, alcoholes y aldehídos lineales, ramificados o cíclicos, sin sustituir, insaturados o saturados, que comprenden de 5 a 20, preferentemente de 5 a 16, átomos de carbono y opcionalmente 1, 2 o 3 heteroátomos seleccionados entre el grupo que consiste en oxígeno y azufre como eslabón o eslabones de la cadena o miembro o miembros del anillo.
2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente propilenglicol-n-butil éter y/o acetato de 3-metoxi-1-butilo como cosolvente orgánico.
- 30 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sustancia fragante (D1) se selecciona entre el grupo que consiste en benzaldehído, alcohol bencílico, neral, citronelal, citronelol, farnesol, decanal, dihidrolinalool, dihidromircenol, dimetilfenilcarbinol, eucaliptol, geraniol, hidroxicitronelal, linalool, óxido de linalool, metilnonilacetaldehído, mircenol, nerol, alcohol feniletílico, alfa-terpinol, beta-terpinol, alfa-amilcinamaldehído, salicilato de amilo, alcohol cinámico, aldehído cinámico, etilvainillina, eugenol, iso-eugenol, piperonal, lialial, nerolidol, alcohol de pachuli, fenilhexanol, citrato de trietilo, vainillina, dimetoxibenzaldehído, hexilcinamaldehído y 3-y 4-(4-hidroxi-4-metil-pentil)ciclohexeno-1-carboxaldehído.
- 35 4. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la sustancia fragante (D1) está presente en una cantidad del $\geq 0,1$ % en peso al ≤ 3 % en peso, sobre la base de la cantidad total de poliisocianato emulsionable en agua (A).
- 40 5. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad combinada de grupos ácido sulfónico y aniones de grupos ácido sulfónico es de $\geq 0,03$ mol/kg a ≤ 3 mol/kg de poliisocianato emulsionable en agua (A).
6. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto (C) que contiene al menos un grupo ácido sulfónico o su anión y al menos un grupo reactivo al isocianato es un ácido hidroxisulfónico, un ácido aminosulfónico o un hemiéster de ácido sulfúrico con un grupo hidroxilo o un grupo amino primario o secundario.
- 45 7. La composición de acuerdo con la reivindicación 6, en la que el compuesto (C) que contiene al menos un grupo ácido sulfónico o su anión y al menos un grupo reactivo al isocianato es ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico y/o aniones o zwitteriones de los ácidos sulfónicos anteriormente mencionados.
- 50 8. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliisocianato emulsionable en agua (A) comprende adicionalmente unidades de óxido de alqueno.
9. Uso de una composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8 como un adhesivo, un revestimiento o un material de impregnación.
10. Un sustrato revestido con una composición de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8.