(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 611 354**

(51) Int. CI.:

C08G 18/70 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C08K 5/523 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2013 PCT/EP2013/066838**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14048634**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2013 E 13748039 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2900722**

(54) Título: **Poliisocianatos dispersables en agua**

(30) Prioridad:

28.09.2012 US 201261706793 P
28.09.2012 EP 12186511

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.05.2017

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

LUCAS, FREDERIC;
STEINBRECHER, ANGELIKA MARIA y
KELLER, PETER

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Poliisocianatos dispersables en agua

La presente invención se refiere a la mejora de poliisocianatos dispersables en agua para revestimientos con mayor brillo, más en particular para materiales de revestimiento de poliuretano de dos componentes. Los poliisocianatos dispersables en agua se conocen desde hace mucho tiempo y se utilizan con frecuencia como componente reticulante, junto con soluciones acuosas de poliol en sistemas de revestimiento acuosos. Se han establecido un gran número de constituyentes con un efecto de dispersión de agua para dichos poliisocianatos.

El documento DE 4113160 A1 describe poliisocianatos dispersables en agua que contienen no solo grupos poliéter, sino también grupos carboxilato.

Los poliisocianatos que contienen tales grupos carboxilato como grupos dispersantes activos, sin embargo, presentan una estabilidad insuficiente durante su almacenamiento y una capacidad de dispersión insuficiente.

El documento EP 198 343 A2, por ejemplo, describe poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida y que se vuelven dispersables en agua a través de grupos sulfonato y, si es el caso, grupos poliéter. Se desvelan de forma explícita sulfonatos alcoxilados como componentes de síntesis que llevan grupos sulfonato, y diisocianatos sulfonados, que se tienen que preparar especialmente.

En el documento WO01/88006 A1 (= patente de Estados Unidos 6767958) se desvelan poliisocianatos dispersables en agua que llevan ambos grupos de poli óxido de etileno y grupos sulfonato.

El documento WO2009/010469 (= patente de Estados Unidos 2010/0183883) desvela poliisocianatos dispersables en agua que tienen grupos sulfonato unidos a un anillo aromático y grupos poliéter. Los poliisocianatos son fácilmente emulsionables y los revestimientos obtenidos con dichos poliisocianatos dispersables en agua presentan un alto brillo.

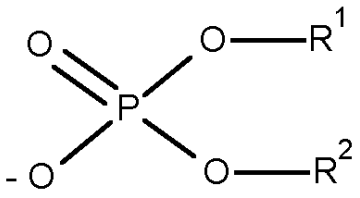
El documento WO98/56843 y el documento WO09/71784 desvelan poliisocianatos dispersables en agua con compuestos de fosfato como emulsionantes.

Sin embargo, los revestimientos de poliuretano de dos componentes obtenidos con tales poliisocianato a menudo carecen de una apariencia brillante.

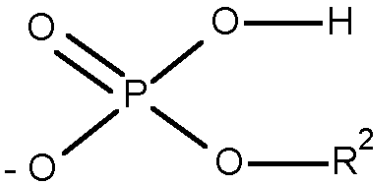
Un objeto de la presente invención era proporcionar poliisocianatos dispersables en agua que se caracterizan no solo por una alta facilidad de incorporación, sino también por un buen brillo.

Este objeto se ha conseguido por medio de poliisocianatos dispersables en agua (A), que comprenden como componentes de síntesis

(a) al menos un diisocianato o poliisocianato,
(b) al menos un tensioactivo que comprende una amina y una mezcla de compuestos basados en las siguientes fórmulas (I) y (II):



(I)



(II)

en las que

R^1 y R^2 independientemente entre sí son alquilo, cicloalquilo o arilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

dicha mezcla de compuestos de fórmulas (I) y (II) que se caracteriza porque la relación molar entre el compuesto (II), es decir, el compuesto de tipo monoéster, y el compuesto (I), es decir, el compuesto de tipo diéster, es de 5:95 a 95:5,

(c) al menos un polialquilenglicol monofuncional,
(d) opcionalmente al menos un diol o poliol de alta masa molecular, y
(e) opcionalmente al menos un diol o poliol de baja masa molecular.

Dichos poliisocianatos (A) de la invención se caracterizan no solo por una alta facilidad de incorporación en soluciones acuosas de poliol, sino también por buenas propiedades de secado. Por otra parte, dan revestimientos que ofrecen una buena dureza y alto brillo.

El componente de síntesis (a) es al menos uno, uno a tres, por ejemplo, uno a dos preferentemente y, de preferencia más precisamente un diisocianato o poliisocianato.

Los isocianatos monoméricos utilizados pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, preferentemente alifáticos o cicloalifáticos, que se mencionan para abreviar en este texto como (ciclo)alifáticos. Los isocianatos alifáticos son particularmente preferidos.

Los isocianatos aromáticos son los que comprenden al menos un sistema de anillo aromático, en otras palabras, no solamente los compuestos puramente aromáticos, sino también compuestos aralifáticos.

Los isocianatos cicloalifáticos son los que comprenden al menos un sistema de anillo cicloalifático.

Los isocianatos alifáticos son los que comprenden cadenas exclusivamente lineales o ramificadas, es decir, compuestos acíclicos.

Los isocianatos monoméricos preferentemente son diisocianatos, que llevan precisamente dos grupos isocianato. Sin embargo, en principio también pueden ser monoisocianatos que tienen un grupo isocianato.

En principio, también son posibles isocianatos superiores que tienen en promedio más de 2 grupos isocianato. Los más idóneos son, por ejemplo, los triisocianatos, tales como triisocianatononano, éster de 2'-isocianatoetilo del ácido 2,6-diisocianato-1-hexanoico, 2,4,6-triisocianatotolueno, trifenilmetano triisocianato o 2,4,4'-triisocianatodifenil éter, o las mezclas de diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos superiores que se obtienen, por ejemplo, mediante fosgenación de condensados de anilina/formaldehído correspondientes y que representan poliisocianatos de polifenilo con puentes metileno y los isocianatos de anillo hidrogenado correspondientes.

Estos isocianatos monoméricos no contienen productos de reacción sustanciales de los grupos isocianato consigo mismos.

Los isocianatos monoméricos preferentemente son isocianatos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos de diisocianatos habituales son diisocianatos alifáticos tales como tetrametileno diisocianato, pentametileno 1,5-diisocianato, hexametileno diisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametileno diisocianato, decametileno diisocianato, dodecametileno diisocianato, tetradecametileno diisocianato, derivados de lisina diisocianato (por ejemplo, éster metílico de lisina diisocianato, éster etílico de lisina diisocianato), trimetilhexano diisocianato o tetrametilhexano diisocianato, diisocianatos cicloalifáticos, como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil) ciclohexano (isoforona diisocianato), 1,3- o 1,4-bis (isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, y también mezclas de isómeros de 3 (o 4), 8 (o 9) -bis (isocianatometil) triciclo [5.2.1.$0^{2,6}$] decano, y también diisocianatos aromáticos, tales como tolileno 2,4- o 2, 6-diisocianato y las mezclas de sus isómeros, m- o p-xilileno diisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y las mezclas de isómeros de los mismos, fenilen-1,3- o 1,4-diisocianato, 1-clorofenilen-2,4-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, difenilen-4,4'-diisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilbifenilo, 3-metildifenilmetano-4,4'-diisocianato, tetrametilxilileno diisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difenil éter 4,4'-diisocianato.

Se da preferencia particular al hexametileno 1,6-diisocianato, 1,3-bis (isocianatometil)-ciclohexano, isoforona diisocianato, 4,4'- o 2,4'-di-(isocianatociclohexil) metano, preferencia muy particular a isoforona diisocianato y hexametileno 1,6-diisocianato, y preferencia especial a hexametileno 1,6-diisocianato.

También pueden estar presentes mezclas de dichos isocianatos.

El isoforona diisocianato por lo general se encuentra en forma de mezcla, específicamente una mezcla de los isómeros cis y trans, generalmente en una proporción de aproximadamente 60:40 a 80:20 (p/p), preferentemente en una proporción de aproximadamente 70:30 a 75:25, y más preferentemente en una proporción de aproximadamente 75:25. El diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato igualmente puede estar en forma de mezcla de los diferentes isómeros cis y trans.

Para la presente invención, es posible utilizar no solo los diisocianatos obtenidos por fosgenación de las aminas correspondientes, sino también los preparados sin el uso de fosgeno, es decir, por procedimientos libres de fosgeno.

De acuerdo con los documentos EP-A-0 126 299 (US 4 596 678), EP-A-126 300 (US 4 596 679), y EP-A-355 443 (US 5 087 739), por ejemplo, se pueden preparar diisocianatos (ciclo)alifáticos, tales como hexametileno 1,6-diisocianato (HDI), diisocianatos alifáticos isoméricos que tienen 6 átomos de carbono en el radical alquileno, 4,4'- o 2,4'-di (isocianatociclohexil) metano, y 1-iso-cianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforona diisocianato o IPDI), por ejemplo, por reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con, por ejemplo, urea y alcoholes para dar ésteres (ciclo)alifáticos biscarbámicos y sometiendo dichos ésteres a escisión térmica en los diisocianatos y alcoholes correspondientes. La síntesis por lo general se realiza de forma continua en un procedimiento de circulación y en presencia, en caso apropiado, de ésteres carbámicos N-no sustituidos, carbonatos de dialquilo, y otros subproductos reciclados del procedimiento de reacción. Los diisocianatos obtenidos de este modo generalmente contienen una fracción muy baja o incluso no medible de compuestos clorados, que es ventajoso, por ejemplo, en aplicaciones en la industria electrónica.

En una realización de la presente invención los isocianatos utilizados tienen un contenido de cloro hidrolizable total de menos de 200 ppm, preferentemente de menos de 120 ppm, más preferentemente de menos de 80 ppm, muy preferentemente de menos de 50 ppm, en particular de menos de 15 ppm, y especialmente de menos de 10 ppm. Esto se puede medir, por ejemplo, por medio de la especificación ASTM D4663-98. Sin embargo, naturalmente también se pueden utilizar isocianatos monoméricos que tienen un contenido en cloro superior, de hasta 500 ppm, por ejemplo.

Se apreciará que también es posible emplear mezclas de los isocianatos monoméricos que se han obtenido por reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con, por ejemplo, urea y alcoholes y escisión de los ésteres biscarbamínicos (ciclo)alifáticos resultantes, con esos diisocianatos que se han obtenido por fosgenación de las aminas correspondientes.

Los poliisocianatos (a) a los que se pueden oligomerizar los isocianatos monoméricos generalmente se caracterizan de la siguiente manera:

La funcionalidad media de NCO de tales compuestos es, en general, al menos 1,8 y puede ser de hasta 8, preferentemente de 2 a 5, y más preferentemente de 2,4 a 4.

El contenido de grupos isocianato después de la oligomerización, calculado como NCO = 42 g/mol, generalmente es del 5 % al 25 % en peso a menos que se especifique lo contrario.

Los poliisocianatos (a) preferentemente son compuestos de la siguiente manera:

1) Poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y derivados de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Se da preferencia particular en este contexto a los isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos correspondientes y en particular a los basados en hexametileno diisocianato y isoforona diisocianato. Los isocianuratos presentes son, en particular, isocianuratos de tris-isocianatoalquilo y/o trisisocianatocicloalquilo, que constituyen trímeros cíclicos de los diisocianatos, o son mezclas con sus homólogos superiores que contienen más de un anillo isocianurato. Los isocianato-isocianuratos generalmente 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 8.

2) Los poliisocianatos que contienen grupos uretdiona con los grupos isocianato unidos aromática, alifática y/o cicloalifáticamente, preferentemente unidos alifática y/o cicloalifáticamente, y, en particular, los derivados de hexametileno diisocianato o isoforona diisocianato. Los uretdiona diisocianatos son productos de dimerización cíclicos de diisocianatos.

Los poliisocianatos que contienen grupos uretdiona se obtienen en el contexto de esta invención como una mezcla con otros poliisocianatos, más en particular los especificados en 1). Para ello, los diisocianatos se pueden hacer reaccionar en condiciones de reacción en las que se forman no solo grupos uretdiona, sino que también se forman los otros poliisocianatos, o se forman en primer lugar los grupos uretdiona y se hacen reaccionar posteriormente para dar los otros poliisocianatos, o los diisocianatos se hacen reaccionar en primer lugar para dar los otros poliisocianatos, que se hacen reaccionar posteriormente para dar productos que contienen grupos uretdiona.

3) Los poliisocianatos que contienen grupos biuret y que tienen grupos isocianato unidos aromática, cicloalifática o alifáticamente, preferentemente unidos cicloalifática o alifáticamente, especialmente tris (6-isocianatohexil biuret) o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que contienen grupos biuret, en general tienen un contenido de NCO del 18 % al 22 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2,8 a 6.

4) Los poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o grupos alofanato y que tienen grupos isocianato unidos aromática, cicloalifática o alifáticamente, preferentemente unidos alifática o cicloalifáticamente, se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de cantidades en exceso de diisocianato, tales como de hexametileno diisocianato o de isoforona diisocianato, con alcoholes mono- o polihídricos (a). Estos poliisocianatos que contienen grupos uretano y/o alofanato generalmente tienen un contenido de NCO del 12 % al 24 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2,1 a 4,5. Los poliisocianatos de este tipo que contienen grupos uretano y/o

alofanato se pueden preparar sin catalizador o, preferentemente, en presencia de catalizadores, tales como carboxilatos de amonio o hidróxidos de amonio, por ejemplo, o catalizadores de alofanatización, tales como compuestos de Zn (II), por ejemplo, en cada caso en presencia de alcoholes monohídricos, dihídricos o polihídricos, preferentemente de alcoholes monohídricos. Los poliisocianatos que contienen grupos uretano y/o alofanato también se pueden preparar en una mezcla con otros poliisocianatos, más en particular los especificados en 1).

5) Los poliisocianatos que comprenden grupos oxadiazintriona, preferentemente derivados de hexametileno diisocianato o isoforona diisocianato. Los poliisocianatos de este tipo que comprenden grupos oxadiazintriona se pueden preparar a partir de diisocianato y dióxido de carbono.

6) Los poliisocianatos que comprenden grupos iminooxadiazindiona, preferentemente derivados de hexametileno diisocianato o isoforona diisocianato. Los poliisocianatos de este tipo que comprenden grupos iminooxadiazindiona se pueden preparar a partir de diisocianatos por medio de catalizadores específicos.

7) Poliisocianatos modificados con uretonimina.

8) Poliisocianatos modificados con carbodiimida.

9) Poliisocianatos hiperramificados, del tipo conocido, por ejemplo, del documento DE-A1 10013186 o DE-A1 10013187.

10) Prepolímeros de poliuretano-poliisocianato, a partir de di- y/o poliisocianatos con alcoholes.

11) Prepolímeros de poliurea-poliisocianato.

12) Los poliisocianatos 1) -11), preferentemente 1), 3), 4) y 6), se pueden convertir, después de su preparación, en poliisocianatos que contienen grupos biuret o grupos uretano/alofanato y que tienen grupos isocianato unidos aromática, cicloalifática o alifáticamente, preferentemente unidos (ciclo)alifáticamente. La formación de grupos biuret, por ejemplo, se logra mediante la adición de agua, compuestos donantes de agua (por ejemplo, terc-butanol), o por reacción con aminas. La formación de grupos uretano y/o alofanato se realiza por reacción con alcoholes monohídricos, dihídricos o polihídricos, preferentemente alcoholes monohídricos, en presencia en caso apropiado de catalizadores adecuados. Estos poliisocianatos que contienen grupos biuret o uretano/alofanato generalmente tienen un contenido de NCO del 18 % al 22 % en peso y una funcionalidad NCO media de 2,8 a 6.

13) Poliisocianatos modificados hidrófilamente, es decir, poliisocianatos que, además de los grupos descritos en 1-12 también comprenden grupos que resultan formalmente de la adición de moléculas que contienen grupos reactivos con NCO y grupos hidrofilizantes a los grupos isocianato de moléculas anteriores. Estos últimos grupos son grupos no iónicos tales como grupos óxido de alquilpoli-etileno y/o grupos iónicos derivados del ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o ácido sulfónico, y/o sus sales.

14) Poliisocianatos modificados para aplicaciones de cuidado dual, es decir, poliisocianatos que, además de los grupos descritos en 1-12 también comprenden grupos que resultan formalmente de la adición de moléculas que contienen grupos reactivos con NCO y grupos reticulables mediante UV o reticulables mediante radiación actínica a los grupos isocianato de las moléculas anteriores. Estas moléculas son, por ejemplo, (met)acrilatos de hidroxialquilo y otros compuestos hidroxilo-vinilo.

Los diisocianatos o poliisocianatos citados anteriormente también pueden estar presentes al menos parcialmente en forma bloqueada.

Las clases de compuestos utilizados para el bloqueo se describen en D.A. Wicks, Z.W. Wicks, Progress in Organic Coatings, 36, 148-172 (1999), 41, 1-83 (2001) y también 43, 131-140 (2001).

Los ejemplos de clases de compuestos utilizados para el bloqueo son fenoles, imidazoles, triazoles, pirazoles, oximas, N-hidroxiimidas, ésteres hidroxilbenzoicos, aminas secundarias, lactamas, cetonas cíclicas CH-ácidas, ésteres del ácido malónico o acetoacetatos de alquilo.

En una realización preferida de la presente invención, el poliisocianato (a) se selecciona entre el grupo que consiste de isocianuratos, biurets, uretanos y alofanatos, preferentemente entre el grupo que consiste de isocianuratos, uretanos y alofanatos, más preferentemente entre el grupo que consiste de isocianuratos y alofanatos; en particular, es un poliisocianato que contiene grupos isocianurato.

En una realización particularmente preferida, el poliisocianato (a) engloba poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y se obtiene a partir de 1,6-hexametileno diisocianato.

En una forma de realización especialmente preferida, el poliisocianato (a) comprende una mezcla de poliisocianatos que contienen grupos isocianurato y se obtiene a partir de 1,6-hexametileno diisocianato y de isoforona diisocianato.

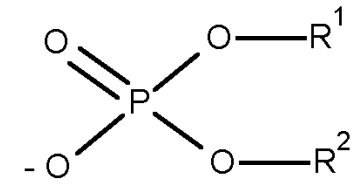
En una realización particularmente preferida, el poliisocianato (a) comprende una mezcla que comprende

poliisocianatos de baja viscosidad, preferentemente poliisocianatos que comprenden grupos isocianurato, con una viscosidad de 600 hasta 1500 mPa·s, más en particular inferior a 1200 mPa·s, uretanos y/o alofanatos de baja viscosidad que tienen una viscosidad de 200-1600 mPa·s, más en particular de 600-1500 mPa·s, y/o poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona.

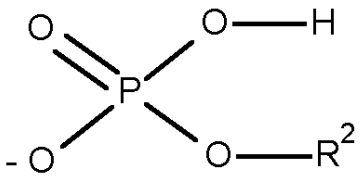
En esta memoria descriptiva se especifica la viscosidad a 23 ºC de acuerdo con la norma DIN EN ISO3219/A.3, en un sistema de cono/placa a una velocidad de cizallamiento de 250 s^{-1}, a menos que se indique lo contrario.

Componente de síntesis (b)

La composición de acuerdo con la invención contiene de manera especialmente ventajosa una mezcla de compuestos en base a las siguientes fórmulas (I) y (II):



(I)



(II)

R^1 y R^2 es como se ha definido anteriormente para las fórmulas (I) y (II).

R^1 y R^2 independientemente entre sí son alquilo, cicloalquilo o arilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos.

Las definiciones en ellas son los siguientes:

alquilo C_1-C_{18} sustituido en caso apropiado por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos es, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametil-butilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, α,α-dimetilbencilo, benzhidrilo, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil) etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonetilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di (metoxicarbonil) etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octiloxietilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, 2-metoxiisopropilo, 2-etoxietilo, butiltiometilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3 -etoxipropilo, 4-etoxibutilo o 6-etoxihexilo,

arilo C_6-C_{12} sustituido en caso apropiado por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos es, por ejemplo fenilo, tolilo, xililo, α-naftilo, β-naftilo, 4-bifenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, *iso*-propilfenilo, terc-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromofenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo o etoximetilfenilo, y

cicloalquilo C_5-C_{12} sustituido en caso apropiado por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos es, por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo, y un sistema bicíclico saturado o insaturado tal como norbornilo o norbornenilo, por ejemplo.

Preferentemente, R^1 y R^2, independientemente entre sí pueden ser alquilo no sustituido o arilo no sustituido, más preferentemente metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, fenilo o naftilo, muy preferentemente fenilo, metilo, etilo, n-butilo, y 2-etilhexilo, y más en particular etilo, n-butilo, y 2-etilhexilo.

Los compuestos (b) preferentemente son fosfato de monometilo, fosfato de dimetilo, fosfato de monoetilo, fosfato de dietilo, fosfato de mono n-butilo, fosfato de di-n-butilo, fosfato de mono 2-etilhexilo, fosfato de di 2-etilhexilo, y mezclas de los mismos.

La mezcla de compuestos de fórmulas (I) y (II) se caracteriza porque la relación molar entre el compuesto (II), es decir, el compuesto de tipo monoéster, y el compuesto (I), es decir, el compuesto de tipo diéster, es de 5:95 a 95:5, preferentemente de 20:80 a 80:20, con especial preferencia de 30:70 a 70:30 y en especial preferentemente de 33:67 a 67:33.

El componente (c) comprende alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno monofuncionales, que son productos de reacción de moléculas de partida adecuadas con óxidos de polialquileno.

Las moléculas de partida adecuadas para preparar alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno monohidroxilados son compuestos tiol, compuestos monohidroxi de la fórmula general

$$R^4\text{-OH}$$

o monoaminas secundarias de la fórmula general

$$R^5R^6N\text{-H},$$

en la que

R^4, R^5 y R^6 cada uno, independientemente entre sí son alquilo C_1-C_{20}, alquilo C_2-C_{20} ininterrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o de azufre y/o por uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, o arilo C_6-C_{12}, cicloalquilo C_5-C_{12} o un heterociclo de cinco a seis miembros que contiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, o R^5 y R^6 forman juntos un anillo insaturado, saturado o aromático que está ininterrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o de azufre y/o por uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, siendo posible que los radicales indicados están sustituidos en cada caso por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

Preferentemente R^4, R^5, y R^6 independientemente entre sí son alquilo C_1-C_4, es decir, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo; más preferentemente, R^4, R^5, y R^6 son metilo.

Los ejemplos de moléculas iniciadoras monovalentes adecuadas son monoalcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol saturado, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, ciclopentanol, los metilciclohexanoles o hidroximetilciclohexano isoméricos, 3-etil-3-hidroxi-metiloxetano, o alcohol tetrahidrofurfurílico; alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anisilílico o alcohol cinámico; monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, bis (2-etilhexil) amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciclohexilamina, aminas secundarias heterocíclicas tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol, y también aminoalcoholes como 2-dimetilaminoetanol, 2-dietilaminoetanol, 2-diisopropilaminoetanol, 2-dibutilaminoetanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol o 1-(dimetilamino) -2-propanol.

Ejemplos de poliéteres preparados a partir de aminas son las series Jeffamine® M, que representan óxidos de polialquileno de metilo encapsulado con una función amino, tales como M-600 (XTJ-505), que tienen una relación de óxido de propileno (OP)/óxido de etileno (OE) de aproximadamente 9:1 y una masa molar de aproximadamente 600, M-1000 (XTJ-506): relación de OP/OE de 3:19, masa molar de aproximadamente 1000, M-2005 (XTJ-507): relación de OP/OE de 29: 6, masa molar de aproximadamente 2000 o M-2070: relación de OP/OE de 10:31, masa molar de aproximadamente 2000.

Los óxidos de alquileno adecuados para la reacción de alcoxilación son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de isobutileno, viniloxirano y/u óxido de estireno, que se pueden utilizar en cualquier orden o también en una mezcla en la reacción de alcoxilación.

Los óxidos de alquileno preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno, y sus mezclas; se prefiere particularmente el óxido de etileno.

Los alcoholes de poliéter preferidos son los que se basan en alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno en cuya preparación se utilizaron alcoholes alifáticos o cicloalifáticos saturados del tipo antes mencionado como moléculas de partida. Son muy especialmente preferidos aquellos a base de alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno preparados usando alcoholes alifáticos saturados con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo. Se da preferencia particular a los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno preparados a partir de metanol.

Los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno monohídricos en general tienen en promedio al menos dos unidades de óxido de alquileno, preferentemente al menos 5 unidades de óxido de alquileno, por molécula, más preferentemente al menos 7, y muy preferentemente al menos 10 unidades de óxido de alquileno, más en particular

unidades de óxidos de etileno.

Los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno monohídricos tienen en promedio, en general, hasta 50 unidades de óxido de alquileno por molécula, preferentemente hasta 45, más preferentemente hasta 40, y muy preferentemente hasta 30 unidades de óxido de alquileno, más en particular unidades de óxido de etileno.

El peso molar de los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno monohídricos preferentemente es de hasta 4000, más preferentemente no superior a 2000 g/mol, muy preferentemente no inferior 250 y más en particular de 500 ± 100 g/mol.

Los alcoholes de poliéter preferidos son, por lo tanto, compuestos de la fórmula

$$R^4\text{-}O\text{-}[\text{-}X_i\text{-}]_k\text{-}H$$

en la que

R^4 es como se define anteriormente,
k es un número entero de 5 a 40, preferentemente de 7 a 20, y más preferentemente de 10 a 15, y cada X_i para i = 1 a k se pueden seleccionar independientemente entre el grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$, y $-CHPh-CH_2-O-$, preferentemente entre el grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y más preferentemente $-CH_2-CH_2-O-$
en la que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

Los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno se preparan generalmente por alcoxilación de los compuestos iniciadores en presencia de un catalizador, tal como de un metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo, óxido, carbonato o hidrogenocarbonato, por ejemplo.

Los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno también se pueden preparar con la ayuda de compuestos de cianuro multimetálico, con frecuencia también denominados como catalizadores de DMC, que se conocen desde hace mucho tiempo y han sido ampliamente descritos en la bibliografía, como por ejemplo en las patentes de Estados Unidos 3.278.457 y de Estados Unidos 5.783.513.

Los catalizadores de DMC normalmente se preparan por reacción de una sal metálica con un compuesto de cianometalato. Para mejorar las propiedades de los catalizadores de DMC es costumbre añadir ligandos orgánicos durante y/o después de la reacción. Una descripción de la preparación de catalizadores de DMC se encuentra, por ejemplo, en la patente US-A 3.278.457.

Los catalizadores DMC típicos tienen la siguiente fórmula general:

$$M^1_a[H^2(CN)_b]_d \bullet FM^1_J X_k \bullet h(H_2O)eL \bullet\text{-}zP$$

en la cual

M^1 es un ion metálico seleccionado entre el grupo que comprende Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Sr^{2+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Eu^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+}, Ag^{2+}, Rh^{2+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}, Pd^{2+},

M^2 es un ion metálico seleccionado entre el grupo que comprende Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Ni^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Rh^{3+}, Ru^{2+}, Ir^{3+},

M^1 y M^2 son iguales o diferentes,

X es un anión seleccionado entre el grupo que comprende haluro, hidróxido, sulfato, sulfato de hidrógeno, carbonato, hidrogenocarbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato o nitrito (NO_2^-) o una mezcla de dos o más de los aniones mencionados anteriormente, o una mezcla de uno o más de los aniones mencionados anteriormente con una de las especies no cargadas seleccionadas entre CO, H_2O, y NO,

Y es un anión que es diferente a X y se selecciona entre el grupo que comprende haluro, sulfato, hidrogenosulfato, disulfato, sulfito, sulfonato (= RSO_3^- con R = alquilo C_1-C_{20}, arilo, alquilarilo C_1-C_{20}), carbonato, hidrogenocarbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, isotiocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrito, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, difosfato, borato, tetraborato, perclorato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, y tetrafenilborato,

L es un ligando miscible en agua seleccionado entre el grupo que comprende alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, poliéteres, ésteres, poliésteres, policarbonato, ureas, amidas, nitrilos y sulfuros o mezclas de los mismos,

P es un aditivo orgánico seleccionado entre el grupo que comprende poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicol de sorbitán, éteres de polialquilenglicol de glicidilo, poliacrilamida, poli (acrilamida-co-ácido acrílico), ácido poliacrílico, poli (acrilamida-co-ácido maleico), poliacrilonitrilo, acrilatos de polialquilo,

metacrilatos de polialquilo, polivinil metil éter, polivinil etil éter, acetato de polivinilo, alcohol de polivinilo, poli-N-vinilpirrolidona, poli (N-vinilpirrolidona-co-ácido acrílico), polivinil metil cetona, poli (4-vinilfenol), poli (ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolina, polialquileniminas, copolímero de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos con superficie iónica y actividad interfacial, ácidos o sales biliares, ésteres o amidas de los mismos, ésteres carboxílicos de alcoholes polihídricos y glicósidos,

y

a, b, d, g, n, r, s, j, k, y t son números enteros o fraccionarios mayores que cero, e, f, h y z son números enteros o fraccionarios mayores o iguales a cero,

con
a, b, d, g, n, j, k, y r, y también s y t, que se seleccionan a fin de garantizar la electroneutralidad,
M^3 es hidrógeno o un metal alcalino o metal alcalinotérreo, y
M^4 es un ion de un metal alcalino o un ion de amonio (NH_4^+) o un ion de alquilamonio (R_4N^+, R_3NH^+, $R_2NH_2^+$, RNH_3^+ con R = alquilo C_1-C_{20}).

En una realización particularmente preferida de la invención M^1 es Zn^{2+} y M^2 es Co^{3+} o Co^{2+}.

Los metales M^1 y M^2 son iguales en particular cuando son cobalto, manganeso o hierro.

Los restos del catalizador pueden permanecer en el producto obtenido o se pueden neutralizar usando un ácido, preferentemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético, con las sales que posteriormente se pueden extraer preferentemente por medio, por ejemplo, de lavado o de intercambiadores de iones. En su caso, se puede realizar una neutralización parcial, y el producto se puede utilizar posteriormente sin la eliminación adicional de las sales.

El componente de síntesis opcional (d) comprende dioles o polioles de alta masa molecular, por la cual se entiende un peso molecular promedio en número de al menos 400, preferentemente de 400 a 6000.

Los compuestos en cuestión son más en particular poliolésteres y polioléteres dihídricos o polihídricos, siendo preferidos los polioles dihídricos.

Los poliolésteres adecuados incluyen, en particular, los productos de reacción convencionales de alcoholes polihídricos con ácidos carboxílicos polihídricos, con el componente alcohólico que se emplea en exceso. Los ácidos carboxílicos polibásicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática, heterocíclica o etilénicamente insaturada y también pueden, en caso apropiado, llevar sustituyentes de átomo de halógeno. En lugar de los ácidos carboxílicos polibásicos también es posible que sus anhídridos estén esterificados. Ejemplos de ácidos carboxílicos polibásicos de partida adecuados incluyen los siguientes: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico o ácido fumárico.

Los alcoholes polihídricos para su uso en exceso incluyen los siguientes: etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol y sus isómeros posicionales, hexano-1,6-diol, octano-1,8- diol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2,2-bis-4-hidroxiciclohexil) propano, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2, 4-triol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol que tiene una masa molar de 378 a 900, preferentemente de 378 a 678, poli-1,2-propilen-glicol o poli-1,3-propanodiol con una masa molar de 134 a 1178, preferentemente de 134 a 888, poliTHF que tiene una masa molar de 162 a 2000, preferentemente de 378 a 1458, con especial preferencia de 378 a 678.

Se da preferencia a los poliolésteres formados a partir de dioles y ácidos dicarboxílicos.

Otros poliolésteres adecuados son los productos de adición de lactonas o mezclas de lactonas con alcoholes dihídricos utilizados como moléculas de partida. Ejemplos de lactonas preferidas son ε-caprolactona, β-propiolactona, γ-butirolactona o metil-ε-caprolactona.

Las moléculas de partida adecuadas son, más en particular, los alcoholes dihídricos de bajo peso molecular ya especificados como componentes de síntesis para los poliolésteres.

Por supuesto, también son adecuados los poliésteres formados a partir de ácidos hidroxicarboxílicos como componentes de síntesis. Los componentes de síntesis (d) adecuados como poliésteres también son, por otra parte, policarbonatos, del tipo que se puede obtener, por ejemplo, a partir de fosgeno o carbonato de difenilo y, en exceso, los alcoholes dihídricos de bajo peso molecular especificados como componentes de síntesis para los poliolésteres.

Los componentes de síntesis adecuados (d) con polioléter convenientemente incluyen, preferentemente, dioles de poliéter, del tipo que se puede obtener, por ejemplo, por unión catalizada por trifluoruro de boro de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina consigo mismos o entre sí,

o por reacción de adición de estos compuestos, individualmente o en una mezcla, con componentes iniciadores que contienen átomos de hidrógeno reactivos, tales como agua, alcoholes o aminas polifuncionales tales como etano-1,2-diol, propano-1,3- diol, 1,2- o 2,2-bis (4-hidroxi-fenil) propano, o anilina. Además, los poliéter-1,3-dioles, que son ejemplos de trimetilolpropano que está alcoxilado en un grupo OH y cuya cadena de óxido de alquileno está protegida terminalmente con un radical alquilo que comprende de 1 a 18 átomos de C, son componentes de síntesis (d) empleados con preferencia.

Los componentes de síntesis opcionales (e) pueden ser alcoholes dihídricos o polihídricos de baja masa molecular, entre los cuales se prefieren los alcoholes dihídricos. En el presente documento, de baja masa molecular se refiere a un peso molecular promedio en número de 62 a 399.

Los componentes de síntesis (e) adecuados incluyen etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol y sus isómeros posicionales, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, 1, 4-bishidroximetilciclohexano, 2,2-bis (4-hidroxiciclohexil) propano, 2-metil-1,3-propanodiol, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2,4-triol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol de baja masa molecular, poli-1,2-propilenglicol, poli-1,3-propanodiol o poliTHF, neopentilglicol, hidroxipivalato de neopentilglicol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2- metil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, hidroquinona, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol B, bisfenol S, 2,2-bis (4-hidroxiciclohexil) propano, 1,1-, 1, 2-, 1,3-, y 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol y alcoholes polihidroxilados tales como también trimetilolbutano, trimetilolpropano, pentaeritritol, trimetiloletano, glicerol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol o alcoholes de azúcares tales como sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt. Se da preferencia al uso de 1,ω-dihidroxialcanos lineales, más preferentemente butano-1,4-diol y hexano-1,6-diol.

Los poliisocianatos (A) en general tienen la siguiente construcción, basada en los grupos isocianato (calculado como NCO, con un peso molecular de 42 g/mol) en el componente de síntesis (a):

(b) del 0,5 al 30 % en peso de compuestos de fórmula (I) y/o (II), preferentemente del 0,8 al 25 % en peso y más preferentemente del 1,0 al 20 % en peso,

(c) al menos el 0,3 % en peso, preferentemente al menos el 0,5, más preferentemente al menos el 1,0, y muy preferentemente al menos el 1,2 % en peso, y también hasta el 25 % en peso, preferentemente hasta el 20, más preferentemente hasta el 15, y muy preferentemente hasta el 10 % en peso, basado en los grupos reactivos con isocianato en (c),

(d) del 0 al 15 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, más preferentemente del 0 al 5 % en peso, y muy preferentemente al 0 % en peso, basado en los grupos reactivos con isocianato en (d), y

(e) del 0 al 15 % en peso, preferentemente del 0 al 10 % en peso, más preferentemente del 0 al 5 % en peso, y muy preferentemente al 0 % en peso, basado en los grupos reactivos con isocianato en (e).

El contenido de NCO de los poliisocianatos (A) de la invención generalmente es del 13 % en peso o superior, preferentemente del 14 % en peso o superior, más preferentemente del 15 % en peso o superior, y muy preferentemente del 16 % en peso o superior, junto con muy buena dispersabilidad en agua. Normalmente no se supera el 22 % en peso.

Que el compuesto (b) se incorpore al poliisocianato o no, no es relevante para la presente invención. Sin desear estar ligado a una teoría, se supone que al menos una parte del compuesto (b) de fórmula (II) se incorpora al poliisocianato (A) por reacción de al menos un grupo de oxígeno aniónico libre o grupo hidroxi. Se supone además que los compuestos de fórmula (II) permanecen en la fase acuosa. En aras de la simplicidad, el compuesto (b) se refiere como "incorporado" al poliisocianato (A) en toda la descripción, independientemente de su estado real de la unión.

Los poliisocianatos preferidos (A) tienen una fracción de unidades estructurales -[-CH_2-CH_2-O-]-, calculada como 44 g/mol, en relación a la suma de los componentes a) + b) + c) + d) + e), de al menos el 5 %, preferentemente de al menos el 10 %, y más preferentemente de al menos el 12 %, en peso. En general, la fracción es no superior al 25 %, preferentemente no superior al 22 %, y más preferentemente no superior al 20 % en peso.

El peso molar promedio en número M_n (determinado por cromatografía de permeación en gel usando THF como disolvente y poliestireno como patrón) de los poliisocianatos de la invención generalmente es de al menos 400, preferentemente de al menos 500, más preferentemente de al menos 700, y muy preferentemente de al menos 1000, y es de hasta 5000, preferentemente de hasta 3000, más preferentemente de hasta 2000, y muy preferentemente de hasta 1500.

En general, la viscosidad de los poliisocianatos emulsionables en agua de la invención es inferior a 10.000 mPa·s, preferentemente inferior a 9000 mPa·s, más preferentemente inferior a 8000 mPa·s, muy preferentemente inferior a 7000 mPa·s, y más en particular entre 800 y 6000 mPa·s, de modo que es innecesaria la dilución con disolvente.

Los poliisocianatos (A) de la invención con frecuencia se neutralizan al menos parcialmente con al menos una base

(B).

Las bases en cuestión pueden ser sales de metal alcalino básico, de metal alcalinotérreo o de amonio, más en particular sales de sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio y bario, especialmente sales de sodio, de potasio y de calcio, en forma de hidróxidos, óxidos, hidrogenocarbonatos o carbonatos, preferentemente en forma de hidróxidos.

Los compuestos preferidos (B), sin embargo, son el amoníaco o aminas, preferentemente aminas terciarias. Las aminas terciarias en cuestión preferentemente son aquellas que están exclusivamente sustituidas con alquilo y/o sustituidas con cicloalquilo.

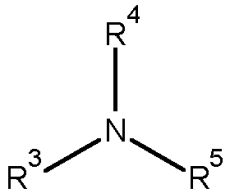
Ejemplos de tales aminas son trimetilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, etildiisopropilamina, dimetilbencilamina, dimetilfenilamina, trietanolamina, ciclopentildimetilamina, ciclopentildietilamina, ciclohexildimetilamina, y ciclohexildietilamina.

Sin embargo, también se contemplan, aunque son menos preferidas, aminas heterocíclicas, tales como piridina, imidazol, morfolina N-alquilada, piperidina, piperazina o pirrolidona.

En general, la base (B) se utiliza para neutralizar del 10 al 100 % molar de los grupos ácidos presentes en (A), preferentemente del 20 al 100 % molar, más preferentemente del 40 al 100 % molar, muy preferentemente del 50 al 100 % molar, y más en particular del 70 al 100 % molar.

La neutralización al menos parcial del componente (b) en el poliisocianato (A) puede tener lugar antes, durante o después de la preparación del poliisocianato (A), preferentemente después de la preparación.

Una composición ventajosa de acuerdo con la presente invención comprende como compuesto (B) una amina de la siguiente fórmula (III):



en la que R^3, R^4 y R^5 representan una cadena de hidrocarburo, ventajosamente seleccionada entre cicloalquilo o arilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos.

También es posible que los grupos R^3, R^4 y R^5 formen estructuras cíclicas. R^3 y R^4 o R^4 y R^5 o R^3 y R^5 por lo tanto pueden formar juntos una estructura cíclica formada preferentemente de tres a seis átomos de carbono y que contiene opcionalmente al menos un heteroátomo preferentemente seleccionado entre oxígeno o azufre. La N-etil-morfolina, N-metil.morfolina y 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina son ejemplos de estructuras cíclicas de este tipo.

Ventajosamente, en la fórmula (III) antes mencionada, R^3, R^4 y R^5 representan, independientemente, un alquilo C_1-C_{18} sustituido en caso apropiado por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos o arilo C_6-C_{12} sustituido en caso apropiado por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos.

La N,N-dimetilciclohexilamina, etildiisopropilamina, dimetilbutilamina, dimetilbencilamina, etc., son ejemplos de aminas que pueden ser adecuadas dentro del alcance de la invención. Los poliisocianatos (A) generalmente se preparan por mezcla y reacción de los componentes de síntesis en cualquier orden. Se da preferencia a la introducción del diisocianato o poliisocianato (a) inicialmente, la adición de los componentes de síntesis (b) y/o (c) juntos o en sucesión, y permitiendo que la reacción tenga lugar hasta que los grupos reactivos en (b) y (c) se hayan convertido. Posteriormente, si se desea, se pueden añadir los compuestos (d) y/o (e).

También es concebible un régimen de reacción en el que se hacen reaccionar diisocianatos monoméricos entre sí como componentes (a) en presencia de los compuestos (b) y/o (c). Un régimen de reacción de este tipo se describe en el documento WO2008/116764.

La reacción en general se realiza a una temperatura de entre 40 ºC y 170 ºC, preferentemente entre 45 ºC y 160 ºC, más preferentemente entre 50 y 150 ºC, y muy preferentemente entre 60 y 140 ºC.

La reacción se puede acelerar mediante la adición de los catalizadores típicos (C) que catalizan la reacción de grupos isocianato con los grupos reactivos con isocianato. En principio, para este fin, son adecuados todos los catalizadores que se utilizan normalmente en la química del poliuretano.

Estos catalizadores son, por ejemplo, aminas orgánicas, más en particular aminas alifáticas terciarias, cicloalifáticas o aromáticas, y/o compuestos organometálicos ácidos de Lewis. Ejemplos de compuestos organometálicos ácidos de Lewis adecuados incluyen compuestos de estaño, tales como compuestos de estaño (II) de ácidos carboxílicos

orgánicos, por ejemplo, tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II), por ejemplo, y los compuestos de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, siendo ejemplos el diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis (2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dioctilestaño. También son posibles los complejos metálicos, tales como acetilacetonatos de hierro, de titanio, de aluminio, de circonio, de manganeso, de níquel y de cobalto. Catalizadores de metales adicionales se describen por Blank y col. en Progress in Organic Coatings, 1999, vol. 35, páginas 19-29.

Los compuestos de dialquilestaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos son, por ejemplo, diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis (2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, y diacetato de dioctilestaño. Se da preferencia al diacetato de dibutilestaño y al dilaurato de dibutilestaño. Por razones toxicológicas, los compuestos de estaño son menos preferidos, pero en la práctica aún se utilizan con frecuencia.

Otros compuestos organometálicos ácidos de Lewis preferidos son dioctoato de zinc (II), acetilacetonato de zirconio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de zirconio.

Como catalizadores también se pueden utilizar catalizadores de bismuto y de cobalto, sales de cerio tales como octoatos de cerio, y sales de cesio.

Los catalizadores de bismuto son más en particular carboxilatos de bismuto, especialmente octoatos, etilhexanoatos, neodecanoatos o pivalatos de bismuto; sus ejemplos son K-KAT 348 y XK-601 de King Industries, TIB KAT 716, 716LA, 716XLA, 718, 720, 789 de TIB Chemicals, y los de Shepherd Lausanne, y también mezclas de catalizadores de, por ejemplo, organilos de bismuto y organilos de zinc.

Los compuestos organometálicos ácidos de Lewis preferidos son diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis (2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetilacetonato de zirconio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de zirconio.

Además, como catalizadores también se pueden utilizar los catalizadores de bismuto y los catalizadores de cobalto, y sales de cesio. Sales de cesio adecuadas son los compuestos en los que se utilizan los siguientes aniones: F^-, Cl^-, ClO^-, ClO_3^-, ClO_4^-, Br^-, I^-, IO_3^-, CN-, OCN-, NO_2^-, NO_3^-, HCO_3^-, CO_3^{2-}, S^{2-}, SH, HSO_3^-, SO_3^{2-}, HSO_4^-, SO_4^{2-}, $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$, (OC_nH_{2n+1})-, $(C_nH_{2n-1}O_2)$-, $(C_nH_{2n-3}O_2)$-, y $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, en las que n representa los números 1 a 20.

Preferidos en este contexto son los carboxilatos de cesio y de bismuto en los que el anión se ajusta a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ y también $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ con n que es de 1 a 20. Las sales de cesio especialmente preferidas contienen aniones monocarboxilato de fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, en la que n representa los números 1 a 20. Particularmente dignos de mención en este contexto son el formiato, acetato, propionato, hexanoato, y 2-etilhexanoato.

Las mezclas de reacción que comprenden poliisocianatos (A) así obtenidas generalmente se utilizan posteriormente tal como están.

La reacción se puede realizar opcionalmente en un disolvente inerte o una mezcla disolvente (E). Después de la reacción preferentemente no se elimina este disolvente o mezcla disolvente, sino que en su lugar el poliisocianato se utiliza directamente con un disolvente.

Se da preferencia a los disolventes polares no próticos tales como ésteres, éteres, éteres de glicol y ésteres de glicol, preferentemente éteres y ésteres de propilenglicol, más preferentemente éteres y ésteres de etilenglicol, y también carbonatos.

Los ésteres son, por ejemplo, acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxiprop-2-ilo, y acetato de 2-metoxietilo, gamma-butirolactona, y también monoacetil y diacetil ésteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol, siendo ejemplos el acetato de butilglicol y el acetato de butildiglicol.

Además son concebibles acetatos de monoalquil (C_1 a C_4) éter de poli alquilen (C_2 a C_3) glicol, tales como, por ejemplo, ésteres acéticos de monometil éter de mono- o dipropilenglicol.

Otros ejemplos son carbonatos, preferentemente carbonato de 1,2-etileno, más preferentemente carbonato de 1,2-propileno o carbonato de 1,3-propileno.

Los éteres son, por ejemplo, tetrahidrofurano (THF), dioxano, y dimetil, dietil o di-n-butil éteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol, preferentemente éter dimetílico de dipropilenglicol, que está disponible como una mezcla de isómeros con el nombre comercial Proglide® DMM de Dow Chemical Company, por ejemplo.

Se da preferencia particular a acetato de n-butilo, acetato de 1-metoxiprop-2-ilo, acetato de 2-metoxietilo, N-metilpirrolidona, gamma-butirolactona, carbonato de propileno (PC Solvenon®; 4-metil-1,3-dioxolan-2 -ona), butoxilo

(acetato de 3-metoxi-n-butilo), acetato de butilglicol, acetato de butildiglicol, dimetil éter de dipropilenglicol, diacetato de propilenglicol, etil-3-etoxipropionato, y también ésteres dicarboxílicos y mezclas de los mismos, y también mezclas de los disolventes citados.

Se da preferencia muy particular al acetato de n-butilo, carbonato de 1,2-propileno, acetato de butilglicol, acetato de butildiglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, y el acetato de 3-metoxi-n-butilo.

Un disolvente (E) también se puede añadir a la mezcla de reacción después del final de la reacción y antes de la dispersión en el aglutinante.

La mezcla además se puede mezclar opcionalmente con un diisocianato adicional o, preferentemente, poliisocianato (F), que en principio pueden ser los mismos diisocianatos o poliisocianatos que se han expuesto más arriba en (a), pero que también pueden ser diferentes de dicho componente (a).

Sobre la base de los grupos isocianato, el componente (F) se puede utilizar en una cantidad de 0 a veinte veces la cantidad del poliisocianato (A), preferentemente de 0 a diez veces esa cantidad.

En una realización de la presente invención los poliisocianatos (A) se pueden utilizar para la preparación de materiales de revestimiento de un solo componente como dispersiones de poliuretano para revestimientos o adhesivos.

Para la preparación de una composición de revestimiento de un solo componente, se aplica al sustrato al menos un poliisocianato (A) y, en caso apropiado, además, se mezclan los componentes de revestimientos típicos, y la composición final.

La presente invención proporciona además la preparación de materiales revestimientos de poliuretano de dos componentes o adhesivos a base de dispersión acuosa. Para esta preparación, los poliisocianatos (A) se mezclan con un componente de poliol acuoso (D), preferentemente al introducirlos en él. Esto generalmente se realiza con agitación de suave a fuerte, con el fin de dispersar los poliisocianatos. Una ventaja de los poliisocianatos de la invención es que son fácilmente dispersables en tales soluciones o dispersiones acuosas de polioles como aglutinantes.

Los poliisocianatos dispersables en (A) de la invención opcionalmente además se pueden mezclar con poliisocianatos adicionales que no han sido modificados para su dispersabilidad, siendo sus ejemplos los poliisocianatos que se indican en (a), y, después de la mezcla, se pueden hacer reaccionar con los aglutinantes. En este caso se debe tener cuidado de apreciar que los poliisocianatos (A) de la invención deben estar equipados con los componentes de dispersión activa (b) y (c) de tal manera que sean suficientemente dispersables para dispersar los poliisocianatos en su totalidad (poliisocianato (A) y poliisocianatos que no han sido modificados para su dispersabilidad).

La preparación de composiciones de revestimiento a partir de los poliisocianatos emulsionables en agua que contienen grupos isocianurato y preparados de acuerdo con la invención se realiza por reacción con soluciones acuosas, emulsiones o dispersiones de polioles: dispersiones de poliacrilato-ol, poliéster-ol, poliuretano-ol, poliéter-ol y policarbonato-ol, y también sus híbridos y/o mezclas de los polioles indicados. Híbridos significa copolímeros de injerto y otros productos de reacción química que incluyen fracciones moleculares unidas químicamente que tienen diferentes grupos (o que se le parezcan) de entre los indicados. Se da preferencia a las dispersiones de poliacrilato-poliol, dispersiones de poliéster-poliol, dispersiones de poliéter-poliol, dispersiones de poliuretano-poliol, dispersiones de policarbonato-polioles, y sus híbridos.

Los oliacrilato-oles se pueden preparar como dispersiones primarias o secundarias, emulsiones y soluciones. Se preparan a partir de monómeros olefínicamente insaturados. Estos son, en primer lugar, comonómeros que contienen grupos ácidos, que tienen por ejemplo grupos de ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico o sus sales, tales como ácido (met)acrílico, ácido vinilsulfónico o ácido vinilfosfónico, por ejemplo. Estos son, en segundo lugar, comonómeros que contienen grupos hidroxilo, tales como ésteres de hidroxialquilo o amidas de ácido (met)acrílico, tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo y 2 o 3-hidroxipropilo, por ejemplo. Estos son, en tercer lugar, comonómeros insaturados que no contienen grupos ácidos ni grupos hidroxilo, tales como ésteres de alquilo de ácido (met)acrílico, estireno y derivados, (met)acrilonitrilo, ésteres de vinilo, haluros de vinilo, vinil imidazol, etc. Las propiedades se pueden modificar, por ejemplo, a través de la composición del polímero, y/o, por ejemplo, a través de las temperaturas de transición vítrea de los comonómeros (con diferente dureza).

Los poliacrilato-oles para aplicaciones acuosas se describen por ejemplo en los documentos EP 358979 (patente de US 5075370), EP 557844 (patente de US 6376602), EP 1141066 (patente de US 6528573) o 496210 (patente de US 5304400).

Un ejemplo de una emulsión de poliacrilato secundario disponible en el mercado es Bayhydrol® A 145 (un producto de Bayer Material Science). Ejemplos de una emulsión de poliacrilato primaria son Bayhydrol® VP LS 2318 (un producto de Bayer MaterialScience) y productos Luhydran® de

BASF AG. Otros ejemplos son Macrynal® VSM6299w/42WA de Cytec, y productos Setalux® AQ de Nuplex Resins, tales como Setalux® 6510 AQ-42, Setalux® 6511 AQ-47, Setalux® 6520 AQ-45, Setalux® 6801 AQ-24, Setalux® 6802 AQ-24, y Joncryl® de BASF Resins.

Los poliacrilato-oles también pueden tener una estructura heterogénea, como es el caso de las estructuras de núcleo-envoltura.

Los poliéster-oles para aplicaciones acuosas se describen por ejemplo en los documentos EP 537568 (patente de US 5344873), EP 610450 (patente de US 6319981, resina de policondensación), y EP 751197 (patente de US 5741849, mezcla de poliéster-poliuretano). Los poliéster-oles para aplicaciones acuosas son, por ejemplo, productos WorlbePol de Worlbe-Chemie GmbH, productos Necowel® de Ashland-Südchemie-Kernfest GmbH y Setalux® 6306 SS-60 de Nuplex Resins.

Las dispersiones de poliuretano-poliol para aplicaciones acuosas se describen por ejemplo en el documento EP 469389 (patente de US 559805). Se comercializan, por ejemplo, bajo la marca Daotan® de DSM NV.

Los poliéter-oles para aplicaciones acuosas se describen por ejemplo en el documento EP 758007.

Los híbridos y mezclas de los diversos polioles se describen por ejemplo en el documento EP 424705 (patente de US 417998), EP 496205 (patente de US 5387642), EP 542085 (5308912, mezcla de poliacrilato/poliéter), EP 542105 (patente de US 5331039), EP 543228 (patente de US 5336711, híbridos de poliéster/poliacrilato), EP 578940 (patente de US 5349041, poliéster/uretano/carbonato), EP 758007 (patente de US 5750613, mezcla de poliacrilato-poliéter), EP 751197 (patente de US 5741849), EP 1141065 (patente de US 6590028).

Los poliésteres/poliacrilatos se describen por ejemplo en el documento EP 678536 (patente de US 5654391). Un ejemplo de una emulsión de poliéster/poliacrilato secundario es Bayhydrol® VP LS 2139/2 (producto de Bayer MaterialScience).

Para incorporar los poliisocianatos emulsionables en agua de la invención generalmente es suficiente con distribuir el poliisocianato obtenido de la invención en la dispersión acuosa del poliol. La generación de la emulsión generalmente requiere una entrada de energía de 0 a no más de 10^8 W/m^3.

Las dispersiones generalmente tienen un contenido de sólidos del 10 % al 85 %, preferentemente del 20 % al 70 % en peso y una viscosidad de 10 a 500 mPa·s.

Para la preparación de una composición de revestimiento, el poliisocianato (A) y también, opcionalmente, (F) y los aglutinantes se mezclan entre sí en una relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato de 0,1:1 a 10:1, preferentemente de 0,2:1 a 5:1, más preferentemente de 0,3:1 a 3:1, y muy preferentemente de 0,5:1 a 2,5:1, siendo posible también, en caso apropiado, que los componentes de revestimiento típicos se mezclen adicionalmente, y la composición final se aplica al sustrato.

En una realización de la invención, cuando se utiliza una dispersión primaria (poliacrilato), la relación de NCO a grupos reactivos frente a NCO es de 1:8-2:1, preferentemente de 1:2 a 1:3, y más preferentemente de aproximadamente 1:2,5.

En otra realización de la invención, cuando se utiliza una dispersión secundaria (poliacrilato), la relación de NCO a grupos reactivos frente a NCO es de 1,3:1 a 2:1, más en particular de 1,4:1 a 1,8:1.

El curado normalmente se realiza hasta que los materiales curados se pueden manipular. Sus propiedades asociadas son, por ejemplo, el secado del polvo, el secado, la resistencia al bloqueo o la capacidad de empaquetado.

En una realización preferida, el curado tiene lugar a temperatura ambiente en no más de 12 horas, preferentemente hasta 8 horas, más preferentemente hasta 6 horas, muy preferentemente hasta 4 horas, y más en particular en hasta 3 horas.

En otra versión preferida, el curado se realiza, por ejemplo, durante una hora y media a una temperaturas de hasta 80 ºC. Después de enfriar, además puede ser necesario un tratamiento posterior al curado a temperatura ambiente.

El revestimiento de los substratos se realiza de acuerdo con procedimientos típicos conocidos por el experto en la materia, que implican la aplicación de al menos una composición de revestimiento al espesor deseado al sustrato que se va a revestir, y la eliminación de cualquiera de los constituyentes volátiles que pueden estar presentes en la composición de revestimiento, si es adecuado con calentamiento. Esta operación se puede repetir, si se desea, una o más veces. La aplicación al sustrato puede tener lugar de una manera conocida, tal como por ejemplo mediante pulverización, trituración, rectificado, cepillado, laminado, revestimiento de rodillos, vertido, laminado, contramoldado por inyección o coextrusión.

El espesor de una película de este tipo a curar puede ser de 0,1 µm hasta varios mm, preferentemente de 1 a 2000 µm, más preferentemente de 5 a 200 µm, muy preferentemente de 10 a 60 µm (basado en el material de

revestimiento en el estado en el que el disolvente se ha retirado del material de revestimiento).

La presente invención también proporciona sustratos revestidos con un sistema de lacado multicapa de la invención.

Los materiales de revestimiento de poliuretano de este tipo son especialmente adecuados para aplicaciones que requieren un nivel particularmente alto de seguridad de aplicación, resistencia a la intemperie externa, cualidades ópticas, resistencia a disolventes, resistencia química y resistencia al agua.

Las composiciones de revestimiento y formulaciones de revestimiento resultantes son apropiadas para el revestimiento de sustratos tales como madera, chapa de madera, papel, cartón, cartulina, textiles, película, cuero, tela no tejida, superficies de plástico, vidrio, materiales cerámicos, materiales de construcción minerales tales como molduras de cemento, losas de fibrocemento o metales, cada uno de los cuales que opcionalmente puede haber sido revestido previamente y/o tratado previamente, más en particular para superficies de plástico.

Las composiciones de revestimiento de este tipo son adecuadas como o en revestimientos interiores o exteriores, es decir, aplicaciones de este tipo que supongan la exposición a la luz del día, preferentemente de partes de edificios, revestimientos de (grandes) de los vehículos y aviones, y aplicaciones industriales, revestimientos decorativos, puentes, edificios, postes de energía, tanques, contenedores, tuberías, centrales eléctricas, plantas químicas, barcos, grúas, postes, tablestacado, válvulas, tubos, accesorios, bridas, acoplamientos, pasillos, techos, y acero estructural, muebles, ventanas, puertas, suelos de madera, se pueden revestir y revestir por bandas, para revestimientos para el suelo, como en el caso de las plantas de aparcamiento, o en hospitales y en los acabados de automóviles como aplicación OEM y de reacabado.

Las composiciones de revestimiento de este tipo se usan preferentemente a temperaturas entre la temperatura ambiente y 80 ºC, preferentemente a 60 ºC, más preferentemente a 40 ºC. Los artículos en cuestión en el presente documento preferentemente son los que no se puede curar a temperaturas elevadas, tales como grandes máquinas, aviones, vehículos de gran volumen, y aplicaciones de reacabado.

Las composiciones de revestimiento de la invención se emplean más en particular como capa transparente, capa de base, y los materiales de capa final, capa de imprimación, y capa de superficie.

Las composiciones de poliisocianato de este tipo se pueden utilizar como agentes de curado para la producción de materiales de revestimiento, adhesivos y selladores.

Asimismo, proporcionados por la presente invención, por consiguiente, son materiales de revestimiento, adhesivos y selladores que comprenden al menos una composición de poliisocianato de la invención, y también sustratos que están revestidos, unidos o sellados al usarlos.

Las cifras en ppm o porcentaje que se utilizan en esta memoria se refieren, a menos que se indique lo contrario, a porcentajes en peso y ppm en peso.

Los ejemplos que siguen están destinados a ilustrar la invención pero no a limitarla a estos ejemplos.

Ejemplos

Poliisocianato A

Poliisocianato preparado por trimerización de algunos de los grupos 1,6-diisocianatohexano isocianato (HDI) y que contienen grupos isocianurato, dicho poliisocianato que se compone sustancialmente de tris (6-isocianatohexil) isocianurato y sus homólogos superiores, con un contenido de NCO del 22,2 % y una viscosidad a 23ºC de 2800 mPa·s (disponible en el mercado como BASONAT® HI100 en BASF SE, Ludwigshafen, Alemania)

Compuesto B1 hidrófilo

Óxido de polietileno monofuncional preparado a partir de metanol y con catálisis de hidróxido de potasio, con un número promedio de OH de 112 mg de KOH/g, medida de acuerdo con la norma DIN 53 240, correspondiente a un peso molecular de 500 g/mol. Los restos de catalizador aún presentes se neutralizaron posteriormente con ácido acético y el producto se desalinizó. En el transcurso de este procedimiento, también se eliminó el acetato de potasio formado.

Compuesto B2 hidrófilo

Mezcla de 250 g de fosfato de 2-etilhexilo (45 % molar de mono éster y 55 % molar de di éster) y 177 g de dimetil ciclohexil amina.

Ejemplo 1

250 g de poliisocianato A, 5 g de compuesto B1 hidrófilo y 20 g de compuesto B2 hidrófilo se hizo reaccionar a 90 ºC durante 3 horas. El producto obtenido tenía un contenido de NCO del 18,9 % y una viscosidad de 3650 mPa·s a

23 ºC.

Ejemplo comparativo 1:

180 g de poliisocianato A y 20 g de compuesto B1 hidrófilo se hicieron reaccionar a 90 ºC durante 3 horas. El producto obtenido tenía un contenido de NCO del 18,8 % y una viscosidad de 2500 mPa·s a 23 ºC.

Ejemplo comparativo 2:

250 g de poliisocianato A y 32,7 g de compuesto B2 hidrófilo se hicieron reaccionar a 90 ºC durante 3 horas. El producto obtenido tenía un contenido de NCO del 18,7 % y una viscosidad de 4280 mPa·s a 23 ºC.

Ejemplo comparativo 3:

250 g de poliisocianato A y 20 g de compuesto B2 hidrófilo se hicieron reaccionar a 90 ºC durante 3 horas. El producto obtenido tenía un contenido de NCO del 19,4 % y una viscosidad de 3600 mPa·s a 23 ºC.

Ejemplo comparativo 4:

250 g de poliisocianato A y 5 g compuesto B2 hidrófilo se hicieron reaccionar a 90 ºC durante 3 horas. El producto obtenido tenía un contenido de NCO del 20,9 % y una viscosidad de 2550 mPa·s a 23 ºC.

Formulación de revestimiento y propiedades

Formulación

100 g de Luhydran® S938T (poliol acuoso a base de acrilato disponible en el mercado en BASF SE, índice de OH 100 mg de KOH/g, 45 % en agua) se mezclaron con 2,5 g de butildiglicolacetato y 6,7 g de butilglicolacetato como agente formador de película. El pH de la mezcla se ajustó a 8,5 usando 0,9 g de una solución al 50 % en peso de dimetiletanolamina en agua. La viscosidad de aplicación se ajustó utilizando 7,8 g de agua y se añadieron 0,52 g de antiespumante BYK® 340 (Fa. BYK).

Los poliisocianatos de los ejemplos anteriores se diluyeron a un contenido de sólidos del 80 % con dimetil éter de dipropilenglicol. Se añadieron 5 g de la solución así obtenida a 45 g del poliol anteriormente mencionado, la mezcla se agitó a mano, usando una espátula de madera durante 20 segundos de 140 a 180 rpm. A continuación, las películas se aplicaron al cartón con un marco de dibujo de película (barra de revestimiento en forma de rasqueta) con un espesor de película húmeda de 150 µm.

El brillo se midió en el ángulo indicado (20 °, 60 ° y 90 °) después de secar 30 minutos a 60 ºC usando un aparato micro-TRI-gloss µ de BYK.

El diámetro medio (promedio z) de las partículas se midió a 25 ºC por medio de dispersión de luz dinámica utilizando el Malvern® Zetasizer 1000.

Ejemplo	Emulsionante B1	Emulsionante B2	Viscosidad	Contenido de NCO	Tamaño de partícula	Brillo		
	(% en peso)	(% en peso)	(MPa·s)	(% en peso)	(nm)	20 °	60 °	90 °
Ejemplo 1	2	8	3650	18,9	138	23	62	93
Ej. Comp. 1	10	0	2500	18,8	580	6	29	43
Ej. Comp. 2	0	13	4280	18,7	260	7	36	78
Ej. Comp. 3	0	8	3600	19,4	3800	1	11	43
Ej. Comp. 4 *	2	0	2550	20,9	-	-	-	-
* No dispersables en agua								

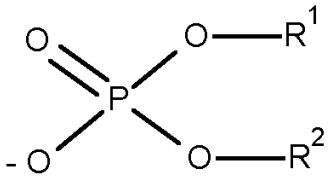
Los Ejemplos comparativos 1 y 2 se ajustaron a contenidos de NCO comparables al Ejemplo 1. La emulsionabilidad y la retención del brillo fueron menores que en el ejemplo de acuerdo con la invención.

Los Ejemplos comparativos 3 y 4 utilizan las mismas cantidades de los emulsionantes individuales que en el Ejemplo 1. La emulsionabilidad, la viscosidad y el brillo eran peores que en el ejemplo de acuerdo con la invención.

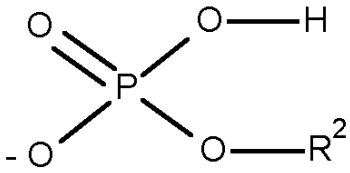
REIVINDICACIONES

1. Un poliisocianato dispersable en agua (A), que comprende como componentes de síntesis

(a) al menos un diisocianato o poliisocianato,
(b) al menos un tensioactivo que comprende una amina y una mezcla de compuestos basados en las siguientes fórmulas (I) y (II):



(I)



(II)

en las que

R^1 y R^2 independientemente entre sí son alquilo, cicloalquilo o arilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,
estando dicha mezcla de compuestos de fórmulas (I) y (II) **caracterizada porque** la relación molar entre el compuesto (II), es decir, el compuesto de tipo monoéster, y el compuesto (I), es decir, el compuesto de tipo diéster, es de 5:95 a 95:5,

(c) al menos un polialquilenglicol monofuncional,
(d) opcionalmente al menos un diol o poliol de alta masa molecular y
(e) opcionalmente al menos un diol o poliol de baja masa molecular.

2. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el componente (a) es un poliisocianato sintetizado a partir de isocianatos (ciclo)alifáticos.

3. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente (a) es un poliisocianato que contiene grupos alofanato y/o isocianurato que se basa en isoforona diisocianato y/o 1,6-hexametileno diisocianato.

4. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el componente (b), R^1 y R^2 independientemente entre sí puede ser alquilo no sustituido o arilo no sustituido.

5. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con la reivindicación 4, en el que R^1 y R^2 independientemente entre sí se seleccionan entre el grupo que consiste en fenilo, metilo, etilo, n-butilo, y 2-etilhexilo.

6. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto (b) se selecciona entre el grupo que consiste en fosfato de mono metilo, fosfato de dimetilo, fosfato de monoetilo, fosfato de dietilo, fosfato de mono-n-butilo, fosfato de di-n-butilo, fosfato de mono-2-etilhexilo, fosfato de di-2-etilhexilo y mezclas de los mismos.

7. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto (c) cumple la fórmula

$$R^4\text{-}O\text{-}[\text{-}X_i\text{-}]_k\text{-}H$$

en la que

R^4 es alquilo C_1-C_{20}, alquilo C_2-C_{20} ininterrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o de azufre y/o por uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, o es arilo C_6-C_{12}, cicloalquilo C_5-C_{12} o un heterociclo de cinco o seis miembros que contiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, o R^5 y R^6 forman juntos un anillo insaturado, saturado o aromático que está ininterrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o de azufre y/o por uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos

y/o heterociclos,
k es un número entero de 5 a 40, y
cada X_i para i = 1 a k se pueden seleccionar independientemente entre el grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$,

en las que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

8. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene la siguiente construcción, sobre la base de grupos isocianato en el componente de síntesis (a):

(b) del 0,5 al 30 % en peso de compuestos de fórmula (I) y/o (II),
(c) al menos el 0,3 % en peso hasta el 25 % en peso, basado en los grupos reactivos con isocianato en (c),
(d) del 0 al 15 % en peso, basado en los grupos reactivos con isocianato en (d) y
(e) del 0 al 15 % en peso, basado en los grupos reactivos con isocianato en (e).

9. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los grupos fosfato en el compuesto (b) han sido neutralizados al menos parcialmente.

10. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con la reivindicación 11, en el que los grupos ácido sulfónico se han neutralizado al menos parcialmente con aminas terciarias.

11. Una composición de revestimiento acuosa que comprende al menos un poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y, opcionalmente, al menos un aglutinante seleccionado entre el grupo que consiste en dispersiones de poliacrilato-poliol, dispersiones de poliéster-poliol, dispersiones de poliéter-poliol, dispersiones de poliuretano-poliol, dispersiones de policarbonato-poliol y sus híbridos.

12. El uso de una composición de revestimiento que comprende al menos un poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para el revestimiento de madera, chapa de madera, papel, cartón, cartulina, textiles, película, cuero, tejido no tejido, superficies de plástico, vidrio, materiales cerámicos, materiales de construcción minerales, molduras de cemento, losas de fibrocemento o metales, pudiendo haberse revestido previamente o tratado previamente cada uno de ellos opcionalmente.

13. El uso de una composición de revestimiento que comprende al menos un poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para el revestimiento de partes de edificios, (grandes) vehículos, aviones, aplicaciones industriales, revestimientos decorativos, puentes, edificios, postes de energía, tanques, contenedores, tuberías, centrales eléctricas, plantas químicas, barcos, grúas, postes, tablestacas, válvulas, tubos, accesorios, bridas, acoplamientos, salas, techos, acero estructural, muebles, ventanas, puertas, suelos de planchas de madera, revestimiento de latas y revestimiento de bandas , para revestimientos de suelos, plantas de aparcamiento, en hospitales y en acabados de automóviles como aplicación OEM y de reacabado.

14. Un material de revestimiento, adhesivo o sellador que comprende al menos un poliisocianato de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

15. Un sustrato revestido, unido o sellado con un material de revestimiento, adhesivo o sellador de acuerdo con la reivindicación 14.