



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 646 564

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C09D 175/02 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 11.11.2015 E 15194093 (9)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 16.08.2017 EP 3020743
 - (54) Título: Poliuretanoureas para revestimientos de madera
 - (30) Prioridad:

17.11.2014 EP 14193397

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 14.12.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

NAZARAN, PANTEA; GERTZMANN, ROLF; GARCÍA MARTÍNEZ, JUAN MIGUEL; ALMATO GUITERAS, MARÍA y TEJADA, EVA

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Poliuretanoureas para revestimientos de madera

10

15

20

25

30

35

45

50

55

La presente invención se refiere a una poliuretanourea específica, y también a una dispersión acuosa que comprende la poliuretanourea y a una composición de revestimiento que comprende la poliuretanourea o la correspondiente dispersión acuosa. Las materias objeto adicionales de la invención son un procedimiento para sustratos de revestimiento que usan la composición de revestimiento de la invención, y el sustrato revestido obtenible en tal procedimiento.

En el revestimiento de sustratos, los aglutinantes acuosos, especialmente las dispersiones de poliuretanourea (PUR), se están usando cada vez más. Una característica particular de las dispersiones de PUR con relación a muchas otras clases de aglutinante acuoso es un alto nivel de resistencia a los productos químicos y al agua, una alta solidez mecánica y una alta resistencia a la tracción y elasticidad. Estos requisitos se cumplen en gran medida en las dispersiones de poliuretano-poliurea de la técnica anterior. Gracias a los grupos hidrófilos, los sistemas identificados en la técnica anterior pueden ser autoemulsionantes, que significa que estos pueden dispersarse en agua sin la ayuda de emulsionantes externos. A tal fin, los grupos de hidrofilia iónica o no iónica se incorporan en los armazones de polímero de las poliuretanoureas.

Además, en el revestimiento de madera, se requiere que la composición de revestimiento cumpla una serie de propiedades adicionales, tales como secado rápido, gran mejora de la estructura de madera, lijado eficaz y rápido, todas, sin embargo, con una dureza alta, resistencia al rayado y resistencia a sustancias de uso cotidiano que contengan aceites o grasas, tales como la crema de manos, por ejemplo. Como consecuencia, existe una demanda constante para que las composiciones de revestimiento para madera, basadas en aglutinantes acuosos, se mejoren con respecto a estas cualidades.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención fue proporcionar una poliuretanourea que fuera adecuada para la producción de composiciones de revestimiento de madera basadas en dispersiones de PUR acuosas, que poseyera un secado inicial rápido y una dureza alta, junto con un lijado eficaz y resistencia a sustancias que contienen aceite o grasa de uso cotidiano, tales como la crema de manos, por ejemplo.

Este objeto se ha logrado, de acuerdo con la invención, mediante una poliuretanourea hidrofilizada catiónicamente que se sintetiza a partir de

- a) al menos un poliisocianato alifático, aralifático y/o cicloalifático,
- b) polioles que tienen un peso molecular promedio en número $Mn \ge 400 \text{ y} \le 6.000 \text{ g/mol y}$ una funcionalidad de hidroxilo de $\ge 1,5 \text{ y} \le 4$, que comprende al menos un poliol de poliéster b1), que tiene una estructura amorfa y que comprende, como componente de síntesis, al menos un ácido dicarboxílico aromático y/o el correspondiente anhídrido de ácido carboxílico, siendo la fracción de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o sus anhídridos en el poliol de poliéster $\ge 35 \%$ en peso, basado en la masa global del poliol de poliéster,
- c) al menos un componente de hidrofilia catiónica que tiene al menos un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato, y tiene al menos un grupo catiónico o potencialmente catiónico,
- d) al menos un compuesto con funcionalidad amino, alifático, que tiene al menos dos grupos amino reactivos con isocianato.
- e) opcionalmente, al menos un alcohol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y una masa molar de \geq 60 y \leq 399 g/mol y
- 40 f) opcionalmente, al menos un compuesto que tiene un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato.

Las composiciones de revestimiento de madera basadas en dispersiones acuosas de la poliuretanourea del punto de la invención presentan secado rápido, alta dureza y también, a pesar de esto, lijado eficaz y resistencia a sustancias de uso cotidiano, tales como la crema de manos, por ejemplo.

De acuerdo con la invención, una poliuretanourea hidrofilizada catiónicamente es una poliuretanourea que tiene grupos catiónicos o potencialmente catiónicos unidos al armazón de polímero. Los grupos potencialmente catiónicos son aquellos que pueden convertirse en un grupo catiónico mediante reacción química, especialmente mediante neutralización.

Las poliuretanoureas de la invención tienen preferentemente un contenido de grupo catiónico y/o potencialmente catiónico de ≥ 0.2 y ≤ 5 miliequivalentes por g de polímero, más preferentemente de ≥ 0.5 y ≥ 2 miliequivalentes por g de polímero y muy preferentemente de ≥ 0.6 y ≤ 1 miliequivalente por g de polímero.

En una realización preferida de la invención, la poliuretanourea no tiene grupos de hidrofilia no iónica.

Se entiende por grupos de hidrofilia no iónica aquellos que se introducen en la poliuretanourea mediante compuestos de hidrofilia no iónica que tienen grupos reactivos con isocianato. Los ejemplos de tales compuestos de hidrofilia no iónica son éteres de polioxialquileno que incluyen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres incluyen preferentemente una fracción del 30 % en peso al 100 % en peso de unidades derivadas de óxido de etileno.

Los compuestos de hidrofilia no iónica también incluyen, por ejemplo, los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno monohídricos que tienen en promedio de 5 a 70, preferentemente de 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, del tipo disponible convencionalmente mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

- Los alcoholes de poliéter de óxido de polialquileno son poliéteres de óxido de polietileno puros o poliéteres de óxido de polialquileno mezclados de al menos el 30 % molar, preferentemente de al menos el 40 % molar, cuyas unidades de óxido de alquileno consisten en unidades de óxido de etileno. Los compuestos no iónicos preferidos son poliéteres de óxido de polialquileno mezclados monofuncionales que tienen al menos el 40 % molar de unidades de óxido de etileno y no más del 60 % molar de unidades de óxido de propileno.
- Las poliuretanoureas en el sentido de la invención son compuestos poliméricos que tienen al menos dos, preferentemente al menos un tres, unidades de repetición que contienen grupo uretano

y también, además, unidades de repetición que contienen grupo urea:

25

45

15 En este caso, los grupos urea se forman preferentemente mediante la reacción de prepolímeros de poliuretano con funcionalidad de isocianato con compuestos que tienen grupos amino.

La poliuretanourea de la invención también puede comprender componentes de síntesis adicionales, pero preferentemente se sintetiza exclusivamente a partir de los componentes a) a f) y más exclusivamente a partir de componentes a) a e).

Para los fines de la presente invención, los grupos que son reactivos hacia grupos isocianato son, en particular, grupos amino primario y secundario, grupos hidroxilo y/o grupos tiol.

El peso molecular promedio en número, para los fines de la presente memoria descriptiva, se determina siempre mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en tetrahidrofurano a 23 °C. El procedimiento es, según la DIN 55672-1: «Cromatografía de permeación en gel, Parte 1: tetrahidrofurano como eluyente» (SECurity GPC-System a través de PSS Polymer Service, caudal de 1,0 ml/min; columnas: 2 × SDV de PSS lineales M, 8 × 300 mm, 5 μm; detector de RID). Las muestras de poliestireno de masa molar conocida se usan para la calibración. El cálculo del peso molecular promedio en número tiene lugar con ayuda de soporte lógico. Los puntos basales y los límites de evaluación se especifican de acuerdo con la Parte 1 de la DIN 55672.

El componente a) comprende al menos un poliisocianato alifático, aralifático y/o cicloalifático.

Los ejemplos de compuestos adecuados, como componente a), son diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de 1,5-pentametileno (PDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 2,2,4-y/o 2,4,4-trimetilhexametileno, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o mezclas de los mismos con cualquier contenido de isómero deseado (H12-MDI), diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (triisocianato de nonano), 1,3- y/o 1,4-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI) y también 2,6-diisocianatohexanoatos de alquilo (diisocianatos de lisina) que tienen grupos alquilo C1-C8, y también mezclas de los mismos.

Además de los poliisocianatos mencionados anteriormente, también es posible hacer un uso complementario proporcional de diisocianatos o triisocianatos modificados que tienen una estructura de isocianurato, uretano, alofanato, biuret, iminooxadiazinediona y/o oxadiazinetriona.

40 Los compuestos en cuestión son preferentemente poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente que tiene una funcionalidad de NCO promedia de ≥ 2 y ≤ 4, preferentemente de ≥ 2 a 2,6 y más preferentemente de ≥ 2 y ≤ 2,4.

Los preferidos para su uso, como componente a), son HDI, H12-MDI v/o IPDI.

Con preferencia particular, el componente a) comprende el ≥ 90 % en peso, más preferentemente del ≥ 95 % en peso y especialmente y preferentemente del 100 % en peso de IPDI, basado en la masa global del poliol del componente a).

La fracción del componente a) en la poliuretanourea es preferentemente del ≥ 5 y del ≤ 75 % en peso., más

preferentemente del \geq 10 y del \leq 65 % en peso y muy preferentemente del \geq 20 y del \leq 55 % en peso, basado en el peso total de la poliuretanourea. Los componentes a) a f) añaden hasta el 100 % en peso.

El componente b) preferentemente tiene un peso molecular promedio en número de \geq 600 y \leq 4.000 g/mol, más preferentemente de \geq 800 y \leq 3.000 g/mol y/o una funcionalidad de OH promedia de \geq 1,8 y \leq 3 y más preferentemente de \geq 1,9 y \leq 2,1.

5

25

35

Como componente b), además de los polioles de poliéster b1), es posible, en particular, usar polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de poliéter, polioles de poliéster-policarbonato y/o polioles de poliéster-policarbonato. Preferentemente, los polioles de poliéster se usan exclusivamente como componente b).

Los polioles de poliéster son, por ejemplo, los policondensados convencionales de dioles y también, opcionalmente, trioles y tetroles de ácido dicarboxílico y también, opcionalmente, ácidos tricarboxílicos y tetracarboxílicos o ácidos hidroxicarboxílicos o lactonas. En el lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también es posible usar los correspondientes anhídridos de ácido policarboxílico o los correspondientes ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores para preparar los poliésteres.

Los ejemplos de dioles adecuados para este fin son etilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, y también 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol e isómeros, neopentilglicol o éster de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico. Además, también es posible que se usen polioles, tales como trimetilolpropano, glicerol, eritritol, pentaeritritol, trimetilolbenceno o trishidroxietil-isocianurato.

Los ácidos dicarboxílicos, que pueden usarse, incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido glutárico, ácido tetracloroftálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido malónico, ácido subérico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 3,3-dietilglutárico y/o ácido 2,2-dimetilsuccínico. Los anhídridos correspondientes son otra posible fuente de ácido para su uso.

Cuando la funcionalidad promedia del poliol para la esterificación es mayor que 2, también es posible usar adicionalmente ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico y ácido hexanocarboxílico.

Los ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos que pueden usarse como participantes de reacción en la preparación de un poliol de poliéster que tiene grupos hidroxilo terminales, incluyen ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico, ácido hidroxiesteárico y similares. Las lactonas adecuadas son caprolactona, butirolactona y homólogos. Se prefiere la caprolactona.

La fracción de componente b) en la poliuretanourea es preferentemente del ≥ 5 y del ≤ 70 % en peso, más preferentemente del ≥ 10 y del ≤ 60 % en peso y muy preferentemente del ≥ 20 y del ≤ 50 % en peso, basado en el peso global de la poliuretanourea. Los componentes a) a f) añaden hasta el 100 % en peso.

El componente b) comprende al menos un poliol de poliéster b1), que tiene una estructura amorfa y que comprende, como componente de síntesis, al menos un ácido dicarboxílico aromático y/o el correspondiente anhídrido de ácido carboxílico, siendo la fracción de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o sus anhídridos en el poliol de poliéster ≤ del 35 % en peso, basado en la masa global del poliol de poliéster.

Los polioles de poliéster b1) preferentemente tienen un punto de transición vítrea T_g , determinado por medio de DSC, de \geq -25 °C, más preferentemente de \geq 0 °C y \leq 80 °C y muy preferentemente de \geq 10 °C y \leq 50 °C.

En el contexto de la invención, la temperatura de transición vítrea T_g se determina por medio de calorimetría de barrido dinámico (DSC) de acuerdo con la DIN EN 61006, Procedimiento A, usando un instrumento de DSC (calorímetro Pyris Diamond DSC a través de Perkin-Elmer) que, para la determinación de Tg, se calibra con indio y plomo. Se pesan 10 mg de la sustancia para análisis en un crisol de aluminio sellable, que se sella. Se realizan tres ciclos sucesivos inmediatos de calentamientos de -100 °C a +150 °C, de una velocidad de calentamiento de 20 K/min, con un enfriamiento posterior, de una velocidad de enfriamiento de 320 K/min, y la tercera curva de calentamiento se usa para la determinación de los valores. La T_g se define como la temperatura a la altura media de una etapa de transición vítrea.

Una estructura amorfa para los fines de la presente invención significa que los polioles de poliéster no forman ninguna fracción cristalina en su estructura y, por lo tanto, las mediciones de DSC pueden revelar solo uno o más puntos de transición vítrea T_Q para los polioles de poliéster, pero no ningún punto de fusión o intervalo de fundición.

En una realización preferida de la invención, el componente b) comprende al menos un poliol de poliéster b1) que comprende, como componente de síntesis, al menos un ácido dicarboxílico aromático y/o el correspondiente anhídrido de ácido carboxílico. Los ácidos dicarboxílicos aromáticos o anhídridos de ácido carboxílico adecuados en este caso son, en particular, ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico, los anhídridos correspondientes, y también las mezclas de los compuestos citados.

La fracción de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o sus anhídridos en el poliol de poliéster es preferentemente del ≥ 45 % en peso y muy preferentemente del ≥ 70 % en peso, basado en la masa global del poliol de poliéster.

Las mezclas de ácidos dicarboxílicos alifáticos y aromáticos y/o sus anhídridos pueden usarse como componente de ácido para la preparación, aunque preferentemente se usan exclusivamente, como componente de ácido, anhídridos y/o ácidos dicarboxílicos aromáticos, y no anhídridos y/o ácidos carboxílicos alifáticos.

5

20

25

30

40

50

El poliol de poliéster b1) es preferentemente obtenible a partir de componentes de ácido y alcohol, usándose exclusivamente ácidos dicarboxílicos aromáticos como componente de ácido.

El poliol de poliéster b1) comprende preferentemente, como componente de diol, etilenglicol, 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol, más preferentemente etilenglicol.

El poliol de poliéster b1) preferentemente se sintetiza exclusivamente a partir de etilenglicol, 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol y ácido ftálico y/o anhídrido de ácido ftálico.

En una realización particularmente preferida de la invención, el componente b) comprende no solo el poliol de poliéster b1), sino también un poliol de poliéster b2) adicional.

El poliol de poliéster b2) comprende preferentemente, como componente de síntesis, al menos un ácido dicarboxílico alifático y/o el correspondiente anhídrido de ácido carboxílico. En este caso, se emplea con preferencia, como ácido dicarboxílico alifático, ácido adípico, opcionalmente en una mezcla con otros ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o anhídridos.

La fracción de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos en el poliol de poliéster b2) es preferentemente del ≥ 40 % en peso, más preferentemente del ≥ 60 % en peso y muy preferentemente del ≥ 70 % en peso, basado en la masa global del poliol de poliéster b2).

Se da preferencia al uso exclusivamente de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o anhídridos, y no ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o anhídridos, como componente de ácido.

El poliol de poliéster b2) comprende preferentemente, como componente de diol, dioles ramificados o dioles con sustitución de heteroátomo dentro de la cadena principal, especialmente butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, y también 1,2-propanodiol y/o neopentilglicol, y muy preferentemente dietilenglicol.

El poliol de poliéster b2) preferentemente se sintetiza exclusivamente a partir de dioles ramificados o dioles con sustitución de heteroátomo dentro de la cadena principal, especialmente y preferentemente butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polialquilenglicoles, tales como polietilenglicol, y también 1,2-propanodiol y/o neopentilglicol, y a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos, más preferentemente a partir de dietilenglicol y ácido adípico.

Los polioles de poliéster b2) usados tienen preferentemente una estructura amorfa.

Los polioles de poliéster b2) preferentemente tienen un punto de transición vítrea T_g , determinado por medio de DSC, de \leq 0 °C, más preferentemente \leq -15 °C y muy preferentemente \leq -25 °C.

Los polioles de poliéster b1) y b2) están preferentemente en una relación de peso b1:b2 de 3:1 a 1:4 y más preferentemente de 2:1 a 1:3, y especialmente y preferentemente de 1:1 a 1:2,5. Una relación de b1:b2 de 1:2 a 2:1 es particularmente preferida. En una realización particularmente preferida, el poliol de poliéster b2) está presente en exceso.

Muy preferentemente, el componente b) consiste en poliol de poliéster b1) o en los polioles de poliéster b1) y b2), especialmente y preferentemente en los polioles de poliéster b1) y b2).

El componente b) consiste especialmente y preferentemente en un poliol de poliéster b1) que comprende, como componente de ácido, exclusivamente ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o los correspondientes anhídridos, y en un poliol de poliéster b2) que comprende, como componente de ácido, ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o los correspondientes anhídridos.

45 El componente c) comprende al menos un componente de hidrofilia catiónica que tiene al menos un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato, y tiene al menos un grupo catiónico o potencialmente catiónico.

El componente c) tiene preferentemente al menos un grupo amino terciario y/o un grupo amonio. Los ejemplos de compuestos adecuados como componente c) son tris(hidroxialquil)aminas, N,N'-bis(hidroxialquil)alquilaminas, N-hidroxialquil-dialquilaminas, tris(aminoalquil)aminas, N,N'-bis(aminoalquil)alquilaminas, N-aminoalquildialquilaminas, y también mezclas de los mismos. Los radicales alquilo, en este caso, tienen preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono.

Las preferidas para su uso, como componente c), son las N,N'-bis(hidroxialquil)alquilaminas. Con particular preferencia, estas se seleccionan entre N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N-propildietanolamina, N-propildipropanolamina, N-etildipropanolamina, N-etildipropanolamina, N-propildipropanolamina, y especialmente y preferentemente, el componente c) es N-metildietanolamina.

- 5 Los grupos amino terciario presentes pueden neutralizarse parcialmente o completamente mediante la adición de ácidos durante o después de la preparación de la poliuretanourea. Los ácidos usados en ese caso son preferentemente ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácidos halogenados y/o ácidos orgánicos, tales como ácido láctico, ácido fórmico y/o ácido acético, más preferentemente ácidos orgánicos y muy preferentemente ácido acético.
- La fracción de componente c) en la poliuretanourea es preferentemente del ≥ 1 y del ≤ 25 % en peso, más preferentemente del ≥ 2 y del ≤ 20 % en peso y muy preferentemente del ≥ 5 y del ≤ 15 % en peso, basado en el peso total de la poliuretanourea. Los componentes a) a f) añaden hasta el 100 % en peso.
 - El componente d) comprende al menos un compuesto con funcionalidad de amino, alifático, que tiene al menos dos grupos amino reactivos con isocianato.
- Los compuestos del componente d) no tienen preferentemente ningún grupo de hidrofilia, en particular, ningún grupo iónico y/o potencialmente iónico.
 - Los componentes adecuados, como componente d), son, en particular, aminas di- o trifuncionales primarias y/o secundarias, preferentemente aminas difuncionales primarias y/o secundarias.
 - Puesto que el componente d) tiene dos o más grupos amino reactivos con isocianato, este sirve preferentemente como un prolongador de cadena con el fin de producir pesos moleculares más altos.
- Los ejemplos de diaminas y triaminas adecuadas son 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (isoforonadiamina, IPDA), piperazina, 1,4-diaminociclohexano, bis(4-aminociclohexil)metano y dietilentriaminas.
 - Los preferidos para su uso, como componente d), son 1,2-etanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (IPDA) y/o dietilentriamina.
- 25 Con preferencia particular, el componente d) comprende el ≥ 90 % en peso, más preferentemente el ≥ 95 % en peso y especialmente y preferentemente el 100 % en peso de IPDA, basado en la masa global del componente d).
 - La fracción de componente d) en la poliuretanourea es preferentemente del ≥ 0.5 y del ≤ 20 % en peso, más preferentemente del ≥ 1 y del ≤ 15 % en peso y muy preferentemente del ≥ 2 y del ≤ 12 % en peso, basado en el peso global de la poliuretanourea. Los componentes a) a f) añaden hasta el 100 % en peso.
- La poliuretanourea se sintetiza adicionalmente y opcionalmente a partir del componente e), uno o más alcoholes que tienen al menos dos grupos hidroxilo y tienen una masa molar de ≥ 60 y ≤ 399 g/mol. Por ejemplo, pueden usarse los polioles del intervalo de masa molar citado con hasta 20 átomos de carbono, tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4 butanodiol, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanediol, neopentilglicol, dihidroxietil éter de hidroquinona, bisfenol A (2,2-bis(4-hidroxifenil)) propano), bisfenol A hidrogenado, (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)) propano), trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, y también mezclas de los mismos.
 - En una realización preferida de la invención, se usa el componente e).

45

50

- Los compuestos del componente e) no tienen preferentemente ningún grupo de hidrofilia iónica o no iónica.
- La fracción de componente e) en la poliuretanourea es preferentemente del ≥ 0 y del ≤ 10 % en peso, más preferentemente del ≥ 0,5 y del ≤ 6 % en peso y muy preferentemente del ≥ 1 y del ≤ 4 % en peso, basado en el peso global de la poliuretanourea. Los componentes a) a f) añaden hasta el 100 % en peso.
 - Además, la poliuretanourea puede sintetizarse a partir del componente f), uno o más compuestos que tienen un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato, más particularmente compuestos que tienen un grupo amino o hidroxilo. Los ejemplos de compuestos adecuados del componente f) son metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, octilamina, laurilamina, estearilamina, isononiloxipropilamina, dimetilamina, dietilamina, dietilamina, dibutilamina, N-metilaminopropilamina, dietil(metil)aminopropilamina, morfolina, piperidina, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monometil éter de tripropilenglicol, monometil éter de tripropilenglicol, monobutil éter de propilenglicol, monobutil éter de dipropilenglicol, monobutil éter de tripropilenglicol, monobutil éter de tripropilenglicol, 2-etilhexanol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol.
 - Los compuestos del componente f) no tienen preferentemente ningún grupo de hidrofilia iónica o no iónica.
 - La fracción de componente f) en la poliuretanourea es preferentemente del ≥ 0 y del ≤ 10 % en peso, más

preferentemente del ≥ 0 y del ≤ 3 % en peso y muy preferentemente 0, basado en el peso global de la poliuretanourea. Los componentes a) a f) añaden hasta el 100 % en peso.

En una realización preferida de la invención, el componente a) es IPDI o el componente d) es IPDA, o el componente a) es IPDI y el componente d) es IPDA.

- 5 Con preferencia adicional, la poliuretanourea se sintetiza a partir del ≥ 10 y del ≤ 65 % en peso del componente a), del ≥ 5 y del ≤ 70 % en peso del componente b), del ≥ 2 y del ≤ 20 % en peso del componente c), del ≥ 1 y del ≤ 15 % en peso del componente d), del ≥ 0,5 y del ≤ 6 % en peso del componente e) y del ≥ 0 y del ≤ 10 % en peso del componente f), basado en cada caso en la masa global de la poliuretanourea, con los componentes a) a f) que añaden hasta el 100 % en peso.
- 10 En una realización preferida de la invención, la poliuretanourea usada de acuerdo con la invención se sintetiza a partir de

15

35

40

55

- a) al menos un poliisocianato alifático, aralifático y/o cicloalifático que se selecciona entre HDI, H12-MDI y/o IPDI,
- b) uno o más polioles que tienen un peso molecular promedio en número $Mn \ge 400 \text{ y} \le 6.000 \text{ g/mol y}$ una funcionalidad de hidroxilo de $\ge 1,5 \text{ y} \le 4$, en los que el componente b) comprende al menos un poliol de poliéster
- b) que tiene una estructura amorfa y es obtenible a partir de componentes de alcohol y ácido, usándose exclusivamente ácidos dicarboxílicos aromáticos, como componente de ácido, y un poliol de poliéster b2) que comprende, como componente de ácido, ácidos dicarboxílicos alifáticos o los correspondientes anhídridos,
- c) al menos un componente de hidrofilia catiónica que tiene al menos un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato, y tiene al menos un grupo amino terciario y/o un grupo amonio,
- d) al menos una diamina primaria o secundaria alifática que tiene dos grupos amino reactivos con isocianato y ningún grupo iónico y/o potencialmente iónico,
 - e) al menos un alcohol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y una masa molar de ≥ 60 y ≤ 399 g/mol y
 - f) opcionalmente, al menos un compuesto que tiene un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato.

Con preferencia adicional, la poliuretanourea de esta realización se sintetiza a partir del ≥ 10 y del ≤ 65 % en peso del componente a), del ≥ 5 y del ≤ 70 % en peso del componente b), del ≥ 2 y del ≤ 20 % en peso del componente c), del ≥ 1 y del ≤ 15 % en peso del componente d), del ≥ 0,5 y del ≤ 6 % en peso del componente e) y del ≥ 0 y del ≤ 10 % en peso del componente f), basado en cada caso en la masa global de la poliuretanourea, con los componentes a) a f) que añaden hasta el 100 % en peso.

Con preferencia más particular, la poliuretanourea se sintetiza exclusivamente a partir de los componentes a) a f).

- 30 En una realización particularmente preferida de la invención, la poliuretanourea usada de acuerdo con la invención se sintetiza a partir de
 - a) al menos un poliisocianato alifático, aralifático y/o cicloalifático, comprendiendo el componente a) el ≥ 95 % de IPDL
 - b) poliol de poliéster b1) que tiene una estructura amorfa y es obtenible a partir de componentes de alcohol y ácido, usándose exclusivamente ácidos dicarboxílicos aromáticos, como componente de ácido, y poliol de poliéster b2) que comprende, como componente de ácido, ácidos dicarboxílicos alifáticos o los correspondientes anhídridos, teniendo los polioles de poliéster un peso molecular promedio en número $Mn \ge 400$ y ≤ 6.000 g/mol y una funcionalidad de hidroxilo de ≥ 1.5 y ≤ 4 ,
 - c) al menos un componente de hidrofilia catiónica que se selecciona entre N,N'-bis(hidroxialquil)alquilaminas,
 - d) al menos un compuesto con funcionalidad de amino, alifático, que tiene al menos dos grupos amino reactivos con isocianato, comprendiendo el componente a) el ≥ 95 % en peso de IPDA,
 - e) al menos un alcohol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y una masa molar de ≥ 60 y ≤ 399 g/mol y
 - f) opcionalmente, al menos un compuesto que tiene un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato, y que no comprende ningún grupo de hidrofilia iónica o no iónica.
- Con preferencia adicional, la poliuretanourea de la realización anterior se sintetiza a partir del ≥ 10 y del ≤ 65 % en peso del componente a), del ≥ 5 y del ≤ 70 % en peso del componente b), del ≥ 2 y del ≤ 20 % en peso del componente c), del ≥ 1 y del ≤ 15 % en peso del componente d), del ≥ 0,5 y del ≤ 6 % en peso del componente e) y del ≥ 0 y del ≤ 10 % en peso del componente f), basado en cada caso en la masa global de la poliuretanourea, con los componentes a) a f) que añaden hasta el 100 % en peso.
- 50 Con preferencia más particular, la poliuretanourea se sintetiza exclusivamente a partir de los componentes a) a f).
 - La poliuretanourea tiene ventajosamente un peso molecular promedio en número $Mn \ge 3.000 \text{ y} \le 50.000 \text{ g/mol}$, particularmente y ventajosamente $\ge 5.000 \text{ y} \le 30.000 \text{ g/mol}$.
 - Para la preparación de las poliuretanoureas, preferentemente se introducen inicialmente, en su totalidad o en parte, los componentes a), b) y c) y también, opcionalmente, e) y f), para la preparación de un prepolímero terminado en NCO, opcionalmente diluidos con un disolvente que es inerte hacia grupos isocianato, y calentados a temperaturas en el intervalo de 50 a 120 °C. La preparación de los prepolímeros se produce preferentemente en una etapa, pero

también puede producirse por etapas.

5

45

50

Los disolventes adecuados son disolventes con funcionalidad de ceto, alifáticos habituales, tales como acetona, 2-butanona, que pueden añadirse no solo al principio de la preparación, sino también, opcionalmente, más tarde por partes. Se prefieren acetona y 2-butanona, se prefiere particularmente acetona. La adición de otros disolventes sin grupos reactivos con isocianato también es posible, dándose preferencia al uso de disolventes que son miscibles en aqua.

La reacción de adición de isocianato puede acelerarse usando los catalizadores que se conocen en la química de poliuretano. Sin embargo, en una variante preferida, la operación se produce sin la adición de catalizadores de uretanización.

- En la preparación de los prepolímeros terminados en NCO a partir de los componentes a), b) y c) y también, opcionalmente, e) y f), la relación de cantidad de sustancia de los grupos isocianato respecto a los grupos reactivos con isocianato es generalmente de \geq 1,05 y \leq 2,5, preferentemente de \geq 1,15 y \leq 1,95, más preferentemente de \geq 1,7.
- En una etapa posterior, el prepolímero terminado en NCO obtenido en la primera etapa preferentemente se hace reaccionar después, en su totalidad o en parte, con el componente d) y también, opcionalmente, con los componentes c), e) y f). Con preferencia, no se usa el componente c); con preferencia particular, la reacción se produce solo con el componente d). Esta reacción se denomina generalmente prolongación de cadena, o terminación de cadena en el caso del componente f). La reacción puede producirse en una etapa o por etapas.
- En este caso, preferentemente, el prepolímero terminado en NCO se introduce inicialmente y los componentes d) y también, opcionalmente, c), e) y f) se dosifican. Los componentes d) y, opcionalmente, c), e) y f) también pueden añadirse por etapas en una pluralidad de etapas, más particularmente en dos etapas. Los componentes d) y también, opcionalmente, c), e) y f) pueden usarse en agua o disolventes orgánicos.
 - Los componentes d) y también, opcionalmente, c), e) y f) se añaden preferentemente a temperaturas de 10 a 100 °C, preferentemente de 25 a 60 °C.
- El grado de prolongación de cadena, es decir, la relación molar de grupos reactivos con NCO de los componentes d) y también, opcionalmente, c), e) y f) que se usan para la prolongación de cadena y terminación de cadena, respecto a grupos NCO libres del prepolímero, es generalmente del ≥ 25 y del ≤ 150 %, preferentemente del ≥ 50 y del ≤ 120 %, más preferentemente del ≥ 40 y del ≤ 100 %.
- Cuando el componente c) contiene grupos potencialmente catiónicos, estos grupos pueden convertirse completamente o parcialmente en grupos catiónicos mediante neutralización, preferentemente con uno de los ácidos mencionados anteriormente.
 - La cantidad de sustancia del ácido está preferentemente entre el 50 y 125 % molar, más preferentemente entre el 70 y el 100 % molar, de la cantidad de sustancia de los grupos a neutralizar. La neutralización puede producirse antes, durante o después de la reacción del prepolímero terminado en NCO.
- La poliuretanourea es obtenible preferentemente mediante la reacción de los componentes a), b), c) y, opcionalmente, e) y f) para dar un prepolímero terminado en isocianato, la reacción posterior del prepolímero con el componente d) y, opcionalmente, con los componentes e) y f) y, si el componente c) comprende un grupo potencialmente catiónico, la neutralización de la poliuretanourea mediante un ácido antes, durante o después de la reacción del prepolímero terminado en isocianato con el componente d) y, opcionalmente, los componentes e) y f).
- 40 Una materia objeto adicional de la invención son las dispersiones acuosas que comprenden la poliuretanourea de la invención.
 - La dispersión de la poliuretanourea en agua puede producirse antes, durante o después de la reacción del prepolímero terminado en NCO. La dispersión puede producirse durante o después de la neutralización. La neutralización también puede producirse simultáneamente con la dispersión, con el agua dispersante que ya contiene el agente neutralizante.
 - La dispersión se produce preferentemente después de la reacción del prepolímero terminado en NCO. A tal fin, el polímero de poliuretano disuelto y de cadena prolongada se introduce en el agua dispersante, opcionalmente, con cizalla vigorosa, tal como agitación vigorosa, por ejemplo, o bien, por el contrario, el agua dispersante se agita en las soluciones de polímero de poliuretano de cadena prolongada. Preferentemente, el agua se añade al polímero de poliuretano disuelto y de cadena prolongada.

Para la preparación de la dispersión de poliuretano, es posible usar todos los procedimientos conocidos a partir de la técnica anterior, tales como procedimientos de mezclado de prepolímero, procedimientos de acetona o procedimientos de dispersión en estado fundido, por ejemplo. Preferentemente se emplea el procedimiento de acetona.

El disolvente que ya está presente en las dispersiones, después de la etapa de dispersión, se retira después habitualmente mediante destilación. En realidad, también es posible la retirada en el transcurso de la dispersión.

La cantidad residual de disolventes orgánicos en las dispersiones de poliuretanourea preparadas de este modo es preferentemente del 0 al 10 % en peso, más preferentemente del 0 al 3 % en peso, basado en la dispersión global.

5 La fracción de sólidos de la poliuretanourea en la dispersión de poliuretanourea de la invención es preferentemente del ≥ 10 y del ≤ 80 % en peso, más preferentemente del ≥ 15 y del ≤ 60 % en peso y muy preferentemente del ≥ 20 y del ≤ 50 % en peso, basado en el peso global de la dispersión de poliuretanourea.

10

15

35

50

La dispersión de poliuretanourea tiene preferentemente una viscosidad de \geq 10 y \leq 10.000 mPas, más preferentemente tiene una viscosidad de 50 y \leq 1.500 mPas, determinada por medio de viscosimetría rotacional de acuerdo con la DIN 53019 a 23 °C.

Las dispersiones de poliuretanourea de la invención pueden comprender antioxidantes y/o estabilizantes de luz y/u otros auxiliares y adyuvantes, tales como, por ejemplo, emulsionantes, desespumantes, espesantes. Finalmente, también pueden estar presentes cargas, plastificantes, pigmentos, soles de negro de carbono y soles de sílice, aluminio, arcilla y dispersiones de amianto, agentes de control de flujo o agentes tixotrópicos. Dependiendo del patrón deseado de propiedades y del uso previsto de las dispersiones de PUR de la invención, puede haber hasta el 70 % de tales cargas, basado en la materia seca global, en el producto final.

También son una materia objeto de la presente invención las composiciones de revestimiento que comprenden la poliuretanourea de la invención o la dispersión de poliuretanourea acuosa de la invención.

Para el fin de las dispersiones de PUR de la invención, como materiales de revestimiento, estas se emplean solas o en combinación con otros aglutinantes acuosos. Tales aglutinantes acuosos pueden estar compuestos, por ejemplo, por poliéster, poliacrilato, poliepóxido o polímeros de poliuretano. La combinación con aglutinantes curables por radiación, como se describe en el documento EP-A-0 753 531, por ejemplo, también es posible. También es posible que las dispersiones de PUR de la invención se usen con otras dispersiones de PUR catiónicas o no iónicas.

Un materia objeto adicional de la invención también es un procedimiento para el revestimiento de sustratos, caracterizado porque una composición de revestimiento de la invención se aplica a un sustrato. Asimismo, las materias objeto de la invención son los sustratos revestidos obtenibles mediante el procedimiento de la invención.

Los sustratos adecuados son, por ejemplo, productos textiles tejidos o no tejidos, cuero, papel, fibra dura, paja, materiales similares a papel, madera, vidrio, plásticos de cualquiera de una amplia diversidad de tipos, cerámica, piedra, hormigón, betún, porcelana, metales o fibras de vidrio o de carbono.

30 Los sustratos se seleccionan preferentemente entre metal, tal como, por ejemplo, acero, acero galvanizado o aluminio, madera, tal como, por ejemplo, roble, haya, arce o caoba, o paneles de MDF (paneles de tablero de fibra de densidad media), sustratos basados en melamina o plexiglás (PMMA, polimetil metacrilato); especialmente se prefieren la madera o los paneles de MDF.

El sustrato puede revestirse por ejemplo, mediante pulverización, cepillado, inmersión, revestimiento en flujo, o uso de rodillos y racletas.

El sustrato no se somete a tratamiento preferentemente antes de que se aplica el revestimiento.

Después de la aplicación de la composición de revestimiento al sustrato, puede producirse el secado a las temperaturas, habitual para los sistemas de revestimiento de 1-componente, de 20 °C a 100 °C, preferentemente de 20 °C a 70 °C.

40 Los revestimiento obtenidos tienen preferentemente una dureza de ≥ 105 s (dureza de péndulo de König, determinada sobre vidrio, tal como se especifica en el aparato de Ejemplos), más preferentemente de ≥ 110 s, y son resistentes a los productos químicos y sustancias de uso cotidiano, tales como la crema de manos, por ejemplo, lo que significa que la exposición a estas sustancias no da como resultado una descoloración del revestimiento o grietas en el revestimiento. La resistencia se somete a ensayo en este caso mediante el procedimiento especificado en el apartado de Ejemplos.

Las composiciones de revestimiento de la invención presentan preferentemente un secado oxidativo muy rápido. Además, los revestimientos obtenidos tienen preferentemente un lijado bueno.

En un primer artículo, la presente invención se refiere a una poliuretanourea hidrofilizada catiónicamente caracterizada porque se sintetiza a partir de

a) al menos un poliisocianato alifático, aralifático y/o cicloalifático,

b) polioles que tienen un peso molecular promedio en número $Mn \ge 400 \text{ y} \le 6.000 \text{ g/mol y}$ una funcionalidad de hidroxilo de $\ge 1,5 \text{ y} \le 4$, que comprende al menos un poliol de poliéster b1), que tiene una estructura amorfa y que comprende, como componente de síntesis, al menos un ácido dicarboxílico aromático y/o el correspondiente anhídrido de ácido carboxílico, siendo la fracción de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o sus anhídridos en el

poliol de poliéster ≥ 35 % en peso, basado en la masa global del poliol de poliéster,

5

25

35

- c) al menos un componente de hidrofilia catiónica que tiene al menos un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato, y tiene al menos un grupo catiónico o potencialmente catiónico,
- d) al menos un compuesto con funcionalidad amino, alifático, que tiene al menos dos grupos amino reactivos con isocianato.
- e) opcionalmente, al menos un alcohol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y una masa molar de \geq 60 y \leq 399 g/mol y
- g) opcionalmente, al menos un compuesto que tiene un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato.
- En un segundo artículo, la presente invención se refiere a la poliuretanourea según el artículo 1, caracterizada porque el poliol de poliéster b1) es obtenible a partir de componentes de ácido y alcohol, usándose exclusivamente ácidos dicarboxílicos aromáticos, como componente de ácido.

En un tercer artículo, la presente invención se refiere a la poliuretanourea según el artículo 1 o 2, caracterizada porque el poliol de poliéster b1) tiene una Tg de \geq -25 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido dinámico DSC (*dynamic scanning calorimetry*) de acuerdo con la DIN EN 61006, Procedimiento A.

- En un cuarto artículo, la presente invención se refiere a la poliuretanourea según cualquiera de los artículos 1 a 3, caracterizada porque el componente b) comprende no solo el poliol de poliéster b1), sino también un poliol de poliéster b2) adicional que comprende preferentemente, como componente de síntesis, al menos un ácido dicarboxílico alifático y/o el correspondiente anhídrido de ácido carboxílico.
- En un quinto artículo, la presente invención se refiere a la poliuretanourea según el artículo 4, caracterizada porque el componente b) consiste en un poliol de poliéster b1), que comprende, como componente de ácido, exclusivamente ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o los correspondientes anhídridos, y en un poliol de poliéster b2) que comprende, como componente de ácido, ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o los correspondientes anhídridos.
 - En un sexto artículo, la presente invención se refiere a la poliuretanourea según cualquiera de los artículos 1 a 5, caracterizada porque tiene un contenido de grupo catiónico y/o potencialmente catiónico de \geq 0,2 y \leq 5 miliequivalentes por g de polímero.

En un séptimo artículo, la presente invención se refiere a la poliuretanourea según cualquiera de los artículos 1 a 6, caracterizada porque el componente a) comprende ≥ 95 % en peso de diisocianato de isoforona IPDI, basado en la masa global del poliol del componente a).

En un octavo artículo, la presente invención se refiere a la poliuretanourea según cualquiera de los artículos 1 a 7, 30 caracterizada porque el componente d) comprende ≥ 95 % en peso de isoforonadiamina IPDA, basado en la masa global del componente d).

En un noveno artículo, la presente invención se refiere a la poliuretanourea según cualquiera de los artículos 1 a 8, caracterizada porque la poliuretanourea no tiene ningún grupo de hidrofilia no iónica.

- En un décimo artículo, la presente invención se refiere a la poliuretanourea según cualquiera de los artículos 1 a 9, caracterizada porque la poliuretanourea es obtenible mediante la reacción de los componentes a), b), c) y, opcionalmente, e) para dar un prepolímero terminado en isocianato, la reacción posterior del prepolímero con el componente d) y, opcionalmente, los componentes e) y f) y, si el componente c) comprende un grupo potencialmente catiónico, la neutralización de este grupo mediante un ácido antes, durante o después de la reacción del prepolímero terminado en isocianato con el componente d) y, opcionalmente, los componentes e) y f).
- 40 En un undécimo artículo, la presente invención se refiere a una dispersión acuosa que comprende una poliuretanourea según cualquiera de los artículos 1 a 10.
 - En un duodécimo artículo, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento que comprende una poliuretanourea según cualquiera de los artículos 1 a 10 o una dispersión acuosa según el artículo 11.
- En un decimotercer artículo, la presente invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento de sustratos, caracterizado porque una composición de revestimiento según el artículo 12 se aplica a un sustrato.
 - En un decimocuarto artículo, la presente invención se refiere al procedimiento según el artículo 13, caracterizado porque el sustrato es madera o un panel de MDF (tablero de fibra de densidad media).
 - En un decimoquinto artículo, la presente invención se refiere a un sustrato revestido obtenible mediante un procedimiento según el artículo 13 o 14.
- La presente invención se elucida usando ejemplos, que no deben entenderse como imponentes de ninguna restricción. Todas las cifras, proporciones y porcentajes de cantidades se basan, a menos que se especifique lo contrario, en el peso y la cantidad total o en el peso total de las composiciones.

Ejemplos:

A menos que se identifique lo contrario, todos los porcentajes se basan en el peso.

A menos que se indique otra cosa, todas las mediciones analíticas se basan en temperaturas de 23 °C.

El contenido de sólidos (fracción no volátil) se determinó según la DIN-EN ISO 3251.

5 El contenido de NCO, a menos que se indique expresamente lo contrario, se determinó volumétricamente de acuerdo con la DIN-EN ISO 11909.

La comprobación de los grupos de NCO libres se llevó a cabo por medio de espectroscopía IR (banda a 2.260 cm⁻¹).

Las viscosidades indicadas se determinaron por medio de viscosidad rotacional según la DIN 53019 a 23 °C usando un viscosímetro rotacional a través de Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE.

El peso molecular promedio en número se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en tetrahidrofurano a 23 °C. El procedimiento, en este caso, es el de la DIN 55672-1: «Cromatografía de permeación en gel, Parte 1: tetrahidrofurano como eluyente» (SECurity GPC-System a través de PSS Polymer Service, caudal de 1,0 ml/min; columnas: 2 × SDV de PSS lineales M, 8 × 300 mm, 5 µm; detector de RID). Las muestras de poliestireno de masa molar conocida se usan en este caso para la calibración. El cálculo del peso molecular promedio en número tiene lugar con ayuda de soporte lógico. Los puntos basales y los límites de evaluación se especifican de acuerdo con la Parte 1 de la DIN 55672.

La temperatura de transición vítrea T_g y los puntos de fundición se determinaron por medio de calorimetría de barrido dinámico (DSC) de acuerdo con la DIN EN 61006, Procedimiento A, usando un instrumento de DSC (calorímetro Pyris Diamond DSC a través de Perkin-Elmer) que, para la determinación de T_g , se calibra con indio y plomo. Se pesan 10 mg de la sustancia para análisis en un crisol de aluminio sellable, que se sella. Se realizan tres ciclos sucesivos inmediatos de calentamientos de -100 °C a +150 °C, de una velocidad de calentamiento de 20 K/min, con un enfriamiento posterior, de una velocidad de enfriamiento de 320 K/min, y la tercera curva de calentamiento se usa para la determinación de los valores. La T_g se define como la temperatura a la altura media de una etapa de transición vítrea. Se considera que el máximo de un pico de fundición constituye un punto de fundición.

25 Sustancias usadas y abreviaturas:

20

30

35

Poliol de poliéster 1: Poliol de poliéster de etilenglicol y anhídrido de ácido ftálico, Mn = 2.000 g/mol, Tg =

21,5 °C, estructura amorfa

Poliol de poliéster 2: Poliol de poliéster de dietilenglicol y ácido adípico, M_n = 2.700 g/mol, Tg = -52,5 °C,

estructura amorfa

Poliol de poliéster 3: Poliol de poliéster de 1.6-hexanodiol y anhídrido de ácido ftálico. Mn = 2.100 g/mol. Tg =

-21,5 °C, estructura amorfa

Poliol de poliéster 4: Poliol de poliéster de hexanodiol y ácido adípico, M_n = 2.250 g/mol, punto de fundición =

60,4 °C, estructura cristalina

Poliol de poliéster P5: Poliol de poliéster de anhídrido de ácido ftálico y ácido adípico, (en una relación de peso

de 1:1), dietilen glicol y 1,6-hexanodiol, $M_n = 2.500$ g/mol

Poliol de poliéster P6: Poliol de poliéster de anhídrido de ácido ftálico y ácido adípico, (en una relación de peso

de 3:1), dietilen glicol y 1,6-hexanodiol, M_n = 2.300 g/mol BYK 028, BYK 341, BYK 346 Aditivos de formulación; Byk Chemie, Wesel, DE BdG/H₂O 1/1 Mezcla de butil diglicol y

H₂O de 1:1, codisolvente

Los polioles de poliéster e IPDI se prepararon mediante Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE. Otros productos químicos a través de Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, DE. A menos que se mencione lo contrario, las materias primas se usaron sin purificación o pretratamiento adicional.

Ejemplo 1: preparación de la dispersión de poliuretanourea (inventiva):

Se calentaron 216 g de una mezcla de poliol de poliéster 1 P1 y poliol de poliéster 2 P2 (en una relación de peso de P1/P2 de 1/2) a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. La mezcla se enfrió después y se añadieron 61 g de N-metildietanolamina y 16 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 335 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 255 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 49 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 181 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 278 g de agua y 31 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 801 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido de 35 %

sólidos:

Viscosidad: 565 mPas

Ejemplo 2: preparación de la dispersión de poliuretanourea (inventiva):

10

15

20

25

30

35

40

Se calentaron 211 g de una mezcla de poliol de poliéster 3 P3 y poliol de poliéster 2 P2 (en una relación de peso de P3/P2 de 1/2) a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. La mezcla se enfrió después y se añadieron 61 g de N-metildietanolamina y 16 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 335 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 255 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 49 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 181 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 278 g de agua y 31 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 801 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido

lo de 35 %

sólidos:

Viscosidad: 880 mPas

Ejemplo 3: preparación de la dispersión de poliuretanourea (comparativa):

Se calentaron 189 g de una mezcla de poliol de poliéster 4 P4 y poliol de poliéster 2 P2 (en una relación de peso de P4/P2 de 1/2) a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. La mezcla se enfrió después y se añadieron 61 g de N-metildietanolamina y 16 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 319 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 255 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 49 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 181 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 278 g de agua y 31 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 751 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido de 35 %

sólidos:

Viscosidad: 184 mPas

Ejemplo 4: preparación de la dispersión de poliuretanourea (comparativa):

Se calentaron 235 g de poliol de poliéster 2 P2 a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. La mezcla se enfrió después y se añadieron 61 g de N-metildietanolamina y 16 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 346 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 255 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 49 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 181 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 278 g de agua y 31 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 837 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido de 32 %

sólidos:

Viscosidad: 2.450 mPas

Ejemplo 5: preparación de la dispersión de poliuretanourea (comparativa, hidrofilia aniónica):

Se calentaron 333 g de una mezcla de poliol de poliéster 1 P1 y poliol de poliéster 2 P2 (en una relación de peso de P1/P2 de 1/2) a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. La mezcla se enfrió después y se añadieron 20 g de ácido dimetilolpropiónico y 16 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 295 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 147 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 29 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 106 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 162 g de agua y 11 g de dimetiletanolamina. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 825 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido de 35 % sólidos:

Viscosidad: 79 mPas

Ejemplo 11: preparación de la dispersión de poliuretanourea (comparativa):

5

10

15

20

25

30

35

40

Se calentaron 183 g de una mezcla de poliol de poliéster P2 y poliol de poliéster P3 (en una relación de peso de P2/P3 de 1/5) a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. La mezcla se enfrió después y se añadieron 51 g de N-metildietanolamina y 13,5 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 286 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 212 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 41 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 151 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 232 g de agua y 26 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 673 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido de sólidos: 40,5 % Viscosidad: 2.110 mPas

Ejemplo 12: preparación de la dispersión de poliuretanourea (inventiva):

Se calentaron 186 g de una mezcla de poliol de poliéster P2 y poliol de poliéster P3 (en una relación de peso de P2/P3 de 1/2) a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. La mezcla se enfrió después y se añadieron 51 g de N-metildietanolamina y 13,5 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 282 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 212 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 41 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 151 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 232 g de agua y 31 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 678 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido de sólidos: 39,5 % Viscosidad: 680 mPas

Ejemplo 13: preparación de la dispersión de poliuretanourea (inventiva):

Se calentaron 188 g de una mezcla de poliol de poliéster P2 y poliol de poliéster P3 (en una relación de peso de P2/P3 de 1/1) a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. La mezcla se enfrió después y se añadieron 51 g de N-metildietanolamina y 13,5 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 284 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 212 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 41 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 151 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 232 g de agua y 26 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 683 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido de sólidos: 38,0 % Viscosidad: 316 mPas

Ejemplo 14: preparación de la dispersión de poliuretanourea (inventiva):

Se calentaron 192 g de una mezcla de poliol de poliéster P2 y poliol de poliéster P3 (en una relación de peso de P2/P3 de 3/1) a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. La mezcla se enfrió después y se añadieron 51 g de N-metildietanolamina y 13,5 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 286 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 212 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 41 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 151 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 232 g de agua y 26 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 690 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido de sólidos: 38,1 %

Viscosidad: 422 mPas

Ejemplo 15: preparación de la dispersión de poliuretanourea (comparativa):

Se calentaron 145 g de poliol de poliéster P5 a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. El poliol se enfrió después y se añadieron 51 g de N-metildietanolamina y 13,5 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 259 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 212 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 41 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 151 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 232 g de agua y 26 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 601 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión.

Contenido de 35 %

sólidos:

Viscosidad: 4.250 mPas

La dispersión no era estable en el almacenamiento. Después de dos meses de almacenamiento a temperatura ambiente, la viscosidad aumentó a 9.300 mPas, lo que hace que la dispersión sea inusable para los revestimientos.

Ejemplo 16: preparación de la dispersión de poliuretanourea (comparativa):

Se calentaron 180 g de poliol de poliéster P6 a 100 °C y se deshidrataron a presión reducida durante 1 hora. El poliol se enfrió después y se añadieron 51 g de N-metildietanolamina y 13,5 g de 1,4-butanodiol en conjunto con 280 g de acetona. La temperatura se ajustó a 50 °C y se añadieron 212 g de IPDI, y la mezcla se agitó a 50 °C hasta que el valor de NCO estaba ligeramente por debajo de la cifra teórica. El prepolímero completado se hizo reaccionar con 41 g de IPDA, que estaba presente en la solución en 151 g de acetona, a 40 °C. El tiempo de agitación posterior era de 15 minutos. A esto le siguió la neutralización mediante la adición de 232 g de agua y 26 g de ácido acético con una concentración del 10 %. El tiempo de agitación fue de 30 minutos a 50 °C. A esto le siguió la dispersión en 670 g de agua a 25 °C durante el transcurso de 15 minutos. Después de esto, se retiró el disolvente mediante destilación a presión reducida a 40 °C, para dar una dispersión estable en el almacenamiento.

Contenido de 36 %

sólidos:

Viscosidad: 750 mPas

Aplicaciones de prueba:

5

10

15

20

Producción de revestimientos de madera:

Se produjo una composición de revestimiento a partir de las sustancias especificadas en la Tabla 1 (cantidades en % en peso) mediante mezclado a temperatura ambiente. No fue posible formular una composición de revestimiento basada en la poliuretanourea del Ejemplo 5 sin el uso de un codisolvente. En el caso de una formulación análoga sin codisolvente, no se obtuvieron películas completas y homogéneas sobre la madera. Por lo tanto, se formuló el Ejemplo 10 con butil diglicol como disolvente.

30 Tabla 1:

| Componentes | Ej. 6 | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 |
|--------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Ej. 1 | 93,7 | | | | |
| Ej. 2 | | 92,2 | | | |
| Ej. 3 | | | 93,1 | | |
| Ej. 4 | | | | 98,4 | |
| Ej. 5 | | | | | 87,9 |
| BYK 028 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| BYK 341 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| BYK 346 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Agua | 4,7 | 4,7 | 5,3 | | |
| BdG/Agua 1/1 | · | | | · | 10,5 |

Tabla 4:

| Componentes | Ej. 17 | Ej. 18 | Ej. 19 | Ej. 20 | Ej. 21 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Ej. 11 | 81,09 | | | | |
| Ej. 12 | | 82,87 | | | |
| Ej. 13 | | | 86,26 | | |
| Ej. 14 | | | | 85,87 | |
| Ej. 16 | | | | | 91,68 |
| BYK 028 | 0,86 | 0,87 | 0,91 | 0,91 | 0,97 |
| BYK 341 | 0,34 | 0,35 | 0,36 | 0,36 | 0,39 |
| BYK 346 | 0,17 | 0,17 | 0,18 | 0,18 | 0,19 |
| Agua | 17,54 | 15,73 | 12,28 | 12,68 | 6,77 |

Procedimientos:

5

Determinación de la dureza de péndulo según König

Las composiciones de revestimiento se aplicaron a vidrio, para dar un espesor de película seca de aproximadamente 15 µm. Las películas se secaron después a temperatura ambiente durante 10 minutos y después a 60 °C durante 16 horas.

La dureza de péndulo de König se determinó según la DIN 53157/DIN EN ISO 1522.

Determinación del brillo

Las composiciones de revestimiento se aplicaron a un plexiglás negro con un espesor de película húmeda de 200 µm. Las películas se secaron primero a temperatura ambiente durante 4 horas y después a 60 °C durante 16 horas. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, se midió el brillo según la DIN EN ISO 2813 usando un reflectómetro de BYK-Gardner.

Resistencia a crema de manos

La resistencia a crema de manos se determinó según la DIN EN 12720:2009-07. Se aplicaron dos revestimientos de las composiciones de revestimiento, cada uno de 120 g/m², a un tablero de haya y se secaron a 50 °C durante 44 horas. La superficie sometida a tratamiento se evaluó 16 horas después del tratamiento, de acuerdo con la siguiente escala:

- Puntuación 5: No hay cambios visibles (no hay daños).
- Puntuación 4: Una ligera alteración del brillo o tono, visible solo si la fuente de luz se refleja en la superficie de ensayo sobre o muy cerca de la marca y se reflecta directamente en el ojo del observador, o varias marcas que son simplemente perceptibles y están delimitadas unas de otras.
- Puntuación 3: Ligeras marcas visibles desde varios ángulos de visión; por ejemplo, un círculo casi completo o un área circular que es simplemente perceptible.
- Puntuación 2: Marcas graves, la estructura de la superficie está dañada, pero la película no ha desaparecido por completo.
- Puntuación 1: Marcas graves; la estructura de la superficie está alterada o el material de la superficie está parcialmente destruido, o el papel de filtro se adhiere a la superficie. En el rayado, se retira la película (hasta la madera).
- Puntuación 0: Marcas muy graves; la estructura de la superficie está alterada o el material de la superficie está destruido completa o parcialmente, o el papel de filtro se adhiere a la superficie.

Lijado:

20

La composición de revestimiento se aplicó en la forma de películas de 500 µm de espesor a un tablero de caoba Sapelli no sometido a tratamiento y se secó a temperatura ambiente durante 4 horas. El lijado se sometió a ensayo después usando un papel de lija de 320 grados, dibujando el papel de lija sobre el revestimiento diez veces. Basándose en la escala, a continuación, se realizó una evaluación de si era posible el lijado y de la resistencia del revestimiento al papel de lija. También se consideró si se formó un depósito sobre el papel de lija.

Se produjo la evaluación según la siguiente escala:

- 0: Excelente, un lijado excelente y ningún depósito sobre el papel de lija,
- 1: Bueno, un lijado bueno y ligeros depósitos sobre el papel de lija,
- 2: Promedio; un lijado promedio y depósitos moderados sobre el papel de lija,
- 3: Por debajo del promedio; un lijado por debajo del promedio y depósitos considerables sobre el papel de lija,
- 5 4: Poco lijable

10

15

5: No lijable

Tiempo de secado:

Los tiempos de secado se determinaron sobre la base de la DIN 53150. Las composiciones de revestimiento se aplicaron como películas con un espesor de 120 µm a una placa de vidrio, y el tiempo de secado a temperatura ambiente se determinó según los criterios T1 (basados en la DIN EN ISO 1517) y T4.

T1: se distribuyeron 0,5 g de perlas de vidrio según la DIN 1517 sobre la película de una altura de entre 50 y 150 mm. Después de 10 segundos, se inclinó la placa de vidrio en 20 ° y se intentó retirar las perlas de vidrio con un cepillo. T1 se logra si todas las perlas de vidrio caen de la superficie sin dejar marcas o huellas.

T4: se colocó sobre la película, sucesivamente, un disco de papel (diámetro de 26 mm y peso de 60 a 80 g/m²), un disco de caucho (diámetro de 22 mm, altura de 5 mm, dureza de 50 ± 5 IRHD según la DIN ISO 48) y un peso de 2 kg. Después de 60 segundos, se retiraron el peso y el disco de caucho. El sustrato con la composición de revestimiento y el papel se deja caer después desde una altura de aproximadamente 30 mm sobre un tablero de madera con un espesor de 20 mm. Si el papel se separa durante este procedimiento, T4 se ha logrado.

Comparación de los Ejemplos 6 (inventivo) y 10 (comparativo, hidrofilia aniónica):

La composición de revestimiento inventiva del Ejemplo 6 tenía un tiempo de secado T1 de 30 minutos y un tiempo de secado T4 de 46 a 56 minutos. La composición comparativa del Ejemplo 10, un tiempo de secado T1 de 47 minutos y un tiempo de secado T4 de 71 minutos a 77 minutos, y su secado, por lo tanto, era sustancialmente más lento

Además, la composición del Ejemplo 10 tenía una dureza mucho más baja que la del Ejemplo 6. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

| Condiciones de secado | Ej. 6, dureza de péndulo (s) | Ej. 10, dureza de péndulo (s) |
|---|------------------------------|-------------------------------|
| 1 d a temperatura ambiente | 120 | 27 |
| 4 d a temperatura ambiente | 141 | 27 |
| 7 d a temperatura ambiente | 145 | 29 |
| 8 d a temperatura ambiente | 147 | 29 |
| 16 h a 50 °C | 144 | 29 |
| 7 d a temperatura ambiente + 16 h a 50 °C | 144 | 30 |

Comparación de los Ejemplos 6 a 9:

Las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 6 a 9 se sometieron a ensayo para determinar su dureza, resistencia y lijado.

Los resultados de las investigaciones se resumen en la Tabla 3. Resultó claramente evidente que la composición comparativa 8 presentaba desventajas distintas en cuanto a resistencia y lijado, y la composición comparativa 9 presentaba desventajas en cuanto a dureza de péndulo y lijado, con relación a las composiciones inventivas.

Tabla 3:

| | Ej. 6 | Ej. 7 | Ej. 8 (C) | Ej. 9 (C) |
|---|-------|-------|-----------|-----------|
| Péndulo | 120 | 118 | 120 | 98 |
| Dureza (s) después de 1 d a TA | | | | |
| Dureza de péndulo (s) después de 3 d a TA | 141 | 131 | 127 | 98 |
| Dureza de péndulo (s) después de 16 h a 50 °C | 144 | 128 | 137 | 97 |
| Resistencia a crema de manos | 5 | 5 | 3 | 5 |
| Lijado | 1-2 | 1-2 | 2 | 2 |

Comparación de los Ejemplos 17 a 21:

Las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 17 a 21 se sometieron a ensayo para determinar su dureza, resistencia y lijado empleando los procedimientos descritos anteriormente.

Los resultados de las investigaciones se resumen en la Tabla 5. Resultó claramente evidente que la composición comparativa 17 presentaba desventajas distintas en cuanto a brillo, resistencia y lijado, y la composición comparativa 21 presentaba una dureza de péndulo más baja, con relación a la composición inventiva 1.

Tabla 5:

| | | Ej. 1 | Ej. 17 | Ej. 18 | Ej. 19 | Ej. 20 | Ej. 21 |
|--------------------------------|--------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Relación de peso P2/P3 | | 2:1 | 1:5 | 1:2 | 1:1 | 3:1 | P6* |
| Brillo (%) | 20 ° | 49 | 36 | 42 | 62 | 67 | 55 |
| | 60 ° | 89 | 91 | 91 | 90 | 84 | 88 |
| Dureza de péndulo de König (s) | 1 d a TA | 120 | 98 | 97 | 106 | 104 | 120 |
| | 4 d a TA | 141 | 113 | 127 | 120 | 102 | 123 |
| | 8 d a TA | 147 | 132 | 142 | 137 | 104 | 135 |
| | 16 h a 50 °C | 144 | 141 | 131 | 123 | 99 | 126 |
| Resistencia a crema de manos | | 5 | 1 | 5 | 1 | 1 | 5 |
| Lijado | | 1-2 | 3 | 1 | 1-2 | 1-2 | 1-2 |

^{*}En este caso, se usó el poliol de poliéster P6 que comprende ácido adípico y ácido ftálico en la relación de peso del Ejemplo 20.

Discusión general

La utilidad de las dispersiones de poliuretanourea depende de dos parámetros:

- (i) la viscosidad de la dispersión debe ser lo suficientemente baja como para permitir la aplicación de la dispersión. Además, la viscosidad debe ser estable durante períodos de tiempo más largos con el fin de lograr una estabilidad en el almacenamiento estable.
 - (ii) Las propiedades del revestimiento producido con las dispersiones deben cumplir determinadas normas con respecto a la dureza, la resistencia contra sustancias químicas y el lijado.
- Por otra parte, estas propiedades dependen de la relación de polioles de poliéster alifáticos respecto a aromáticos. Las relaciones bajas de polioles de poliéster alifáticos respecto a aromáticos, como puede observarse en el Ejemplo 17, conducen a deficiencias en el brillo y el lijado. Además de esto, la viscosidad de las dispersiones puede llegar a ser demasiado alta (datos no mostrados). Los revestimientos fabricados a partir de dispersiones con altas relaciones de polioles de poliéster alifáticos respecto a aromáticos en la poliuretanourea tienden a ser demasiado blandos. Por lo tanto, una relación de polioles de poliéster alifáticos y aromáticos en la poliuretanourea entre 1:2 y 2:1 o 3:1 da los mejores resultados.

El revestimiento del Ejemplo 18 mostró una resistencia a la crema de manos reducida. Sin embargo, la resistencia contra otras sustancias, tales como agua, etanol (48 %), café o vino tinto era comparable a los Ejemplos 17 a 20 (datos no mostrados).

- Por otra parte, el estudio subyacente a la presente invención muestra sorprendentemente que no solo la relación de peso entre polioles de poliéster alifáticos y aromáticos desempeña un papel importante en la determinación de las propiedades de la dispersión. La viscosidad y la estabilidad de la dispersión dependen críticamente de la cuestión de si los dos ácidos carboxílicos diferentes se combinan en un poliol de poliéster o se separan entre dos polioles de poliéster diferentes.
- El Ejemplo 14 emplea un poliol de poliéster puramente alifático y un segundo poliol de poliéster puramente aromático en una relación de peso de 1:1. El Ejemplo 15 emplea un único poliol de poliéster P5 que comprende ácidos carboxílicos alifáticos y aromáticos en una relación de peso de 1:1. Por lo tanto, el Ejemplo 14 emplea los dos polioles de poliéster, mientras que el Ejemplo 15 emplea un único poliol de poliéster mezclado. A pesar de esta diferencia aparentemente pequeña, las dispersiones preparadas con la poliuretanourea del Ejemplo 15 tienen una viscosidad mucho más alta (4.250 mPas) que la dispersión del Ejemplo 14 (422 mPas). Además, la dispersión del Ejemplo 15 no era estable. Por lo tanto, la separación de ácidos carboxílicos aromáticos y alifáticos en dos polioles de poliéster es una característica clave para lograr viscosidades bajas.

REIVINDICACIONES

- 1. Poliuretanourea hidrofilizada catiónicamente caracterizada porque se sintetiza a partir de
 - a) al menos un poliisocianato alifático, aralifático y/o cicloalifático,

5

10

35

- b) polioles que tienen un peso molecular promedio en número $Mn \ge 400 \text{ y} \le 6.000 \text{ g/mol y}$ una funcionalidad de hidroxilo de $\ge 1,5 \text{ y} \le 4$,
 - (i) que comprende al menos un poliol de poliéster b1), que tiene una estructura amorfa y que consiste en ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o los correspondientes anhídridos carboxílicos, como componente ácido, siendo la fracción de ácidos dicarboxílicos aromáticos y/o sus anhídridos en el poliol de poliéster ≥ 35 % en peso, en base a la masa global del poliol de poliéster, y
 - (ii) que comprende al menos un poliol b2), que consiste en ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o los correspondientes anhídridos carboxílicos, como componente ácido,

en la que la relación de peso entre el poliol de poliéster b1) y el poliol de poliéster b2) es de entre 2:1 y 1:3;

- c) al menos un componente de hidrofilización catiónica que tiene al menos un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato, y tiene al menos un grupo catiónico o potencialmente catiónico,
- d) al menos un compuesto con funcionalidad amino, alifático, que tiene al menos dos grupos amino reactivos con isocianato.
 - e) opcionalmente, al menos un alcohol que tiene al menos dos grupos hidroxilo y una masa molar de \geq 60 y \leq 399 g/mol y
 - f) opcionalmente, al menos un compuesto que tiene un grupo que es reactivo hacia grupos isocianato.
- 20 2. Poliuretanourea según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el poliol de poliéster b1) tiene una Tg de ≥ 25 °C, determinada por medio de calorimetría de barrido dinámico DSC de acuerdo con la norma DIN EN 61006, Procedimiento A.
 - 3. Poliuretanourea según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** tiene un contenido de grupo catiónico y/o potencialmente catiónico de ≥ 0.2 y ≤ 5 miliequivalentes por q de polímero.
- 4. Poliuretanourea según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el componente a) comprende ≥ 95 % en peso de diisocianato de isoforona IPDI, en base a la masa global de componente a).
 - 5. Poliuretanourea según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el componente d) comprende ≥ 95 % en peso de isoforonadiamina IPDA, en base a la masa global de componente d).
- 6. Poliuretanourea según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la poliuretanourea no tiene ningún grupo de hidrofilización no iónica.
 - 7. Poliuretanourea según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la poliuretanourea puede obtenerse mediante la reacción de los componentes a), b), c) y, opcionalmente, e) para dar un prepolímero terminado en isocianato, la reacción posterior del prepolímero con el componente d) y, opcionalmente, con los componentes e) y f) y, si el componente c) comprende un grupo potencialmente catiónico, la neutralización del grupo mediante un ácido antes, durante o después de la reacción del prepolímero terminado en isocianato con el componente d) y, opcionalmente, con los componentes e) y f).
 - 8. Dispersión acuosa que comprende una poliuretanourea según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
 - 9. Composición de revestimiento que comprende una poliuretanourea según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 o una dispersión acuosa según la reivindicación 8.
- 40 10. Procedimiento para el revestimiento de sustratos, **caracterizado porque** una composición de revestimiento según la reivindicación 9 se aplica a un sustrato.
 - 11. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado porque** el sustrato es madera o un panel de MDF (tablero de fibra de densidad media).
 - 12. Sustrato revestido que puede obtenerse mediante un procedimiento según la reivindicación 10 u 11.