

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 388**

51 Int. Cl.:

**B05D 5/06** (2006.01)  
**B05D 7/16** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)  
**C08G 18/76** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/12** (2006.01)  
**C09D 175/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2015 PCT/EP2015/076908**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091546**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2015 E 15798385 (9)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3229976**

54 Título: **Dispersión acuosa de poliuretano-poliurea y laca base acuosa que contiene la dispersión**

30 Prioridad:

**09.12.2014 EP 14196885**

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

**10.02.2020**

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)  
Glasuritstrasse 1  
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**REUTER, HARDY;  
BLOHM, MATTHIAS;  
ZIHANG, THOMAS;  
STEINMETZ, BERNHARD;  
JANKOWSKI, PEGGY y  
EIERHOFF, DIRK**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 741 388 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Dispersión acuosa de poliuretano-poliurea y laca base acuosa que contiene la dispersión

5 La presente invención se refiere a una dispersión (PD) acuosa de poliuretano-poliurea así como a una laca base acuosa pigmentada que contiene la dispersión (PD). La presente invención se refiere también al uso de la dispersión o de una laca base acuosa que contiene la dispersión, para el mejoramiento de las propiedades técnicas de aplicación de lacas base o de recubrimientos que fueron fabricados usando la laca base. En particular en relación con la construcción de lacados de varias capas, la dispersión (PD) así como la laca base acuosa que contiene esta dispersión, poseen sobresalientes propiedades técnicas de aplicación.

Estado de la técnica

10 Los lacados de varias capas sobre los más diversos sustratos, por ejemplo lacados de varias capas sobre sustratos metálicos en el ámbito de la industria automotriz, son conocidos. Por regla general, tales lacados de varias capas, desde el punto de vista del sustrato metálico, comprenden una capa de laca de electroinmersión, una capa denominada mayormente como capa de relleno aplicada directamente sobre la capa de laca de electroinmersión, por lo menos una capa que contiene pigmento de color y/o que da efecto y que por regla general es denominada como  
15 capa laca base así como una capa de laca clara. las composiciones y funciones básicas de las mencionadas capas y los agentes de recubrimiento necesarios para la construcción de estas capas, es decir lacas de electroinmersión, denominados rellenos, agentes de recubrimiento y lacas claras que contienen pigmentos de color y/o de efecto conocidos como lacas base, son conocidos. De este modo, por ejemplo la capa de laca de electroinmersión sirve básicamente para la protección contra la corrosión del sustrato. La denominada capa de relleno sirve principalmente para la protección ante las exigencias mecánicas como por ejemplo golpe de piedras y además para llenar las irregularidades del sustrato. La siguiente capa, denominada como capa de laca base es responsable principalmente por la generación de las propiedades estéticas como el color y/o efectos como el *Flop*, mientras la entonces siguiente capa de laca clara en particular sirve para la resistencia a los rasguños así como el brillo del lacado de varias capas. Tales lacados de varias capas así como procedimientos para su fabricación son descritos por ejemplo en el documento  
20 DE 199 48 004 A1, página 17, fila 37, a página 19, fila 22, o también en el documento DE 100 43 405 C1, columna 3, párrafo [0018], y columna 8, párrafo [0052] a columna 9, párrafo [0057], en unión con columna 6, párrafo [0039] a columna 8, párrafo [0050].

25 Los lacados de varias capas conocidos saben ya satisfacer muchas de las propiedades técnicas de aplicación requeridas por la industria de los automóviles. También, respecto al perfil ecológico de tales lacados se alcanzaron progresos en el pasado cercano en particular mediante el uso aumentado de lacas acuosas, por ejemplo lacas base acuosas.

30 Sin embargo, un problema que siempre se repite en relación con la fabricación de lacados de varias capas está en la formación de inclusiones indeseadas de aire, de solvente y/o de humedad, que pueden hacerse perceptibles en forma de ampollas por debajo de la superficie de la totalidad del lacado y pueden romperse en el curado final. Las perforaciones que surgen por ello en el lacado, también denominadas microperforaciones y burbujas, conducen a un cuadro de apariencia óptica desventajoso. las cantidades que surgen de solventes orgánicos o de agua así como las cantidades de aire incorporado debido a la aplicación es muy grande, para que puede escapar la cantidad total en el curado, sin la generación de sitios defectuosos del lacado de varias capas.

35 Otra propiedad importante del agente de recubrimiento es un comportamiento reológico apropiado (comportamiento de aplicación), es decir una viscosidad estructural sobresaliente. Esto último se da entonces cuando el agente de recubrimiento, por un lado en el procedimiento de aplicación (por regla general aplicación por atomización), para el elevado cizallamiento que ocurre entonces, tiene una viscosidad tan baja que puede ser pulverizado de manera aceptable, por otro lado después de la aplicación sobre el sustrato y entonces bajo cizallamiento dado, exhibe una viscosidad tan alta, que es suficientemente estable y no se escurre del sustrato o bien forma corredores.

40 También el perfil ecológico de los lacados de varias capas requiere aún mejoramiento. Incluso mediante el uso de una cantidad significativa de solvente orgánico, mediante agua en lacas acuosas, ya se alcanza una correspondiente contribución. Sin embargo, se alcanzaría un claro mejoramiento mediante la elevación del contenido de sólidos de tal laca. Sin embargo, incluso en lacas base acuosas, que contienen pigmentos de color y/o de efecto, es muy difícil la elevación del contenido de sólidos con simultánea preservación de una razonable estabilidad al almacenamiento  
45 (comportamiento de degradación) y propiedades radiológicas apropiadas o pronunciada viscosidad estructural. De este modo, en el estado de la técnica frecuentemente se alcanza la viscosidad estructural mediante el uso de silicatos inorgánicos de placas. Aunque el uso de tales silicatos puede conducir a muy buenas propiedades de viscosidad estructural, las correspondientes lacas son dignas de mejoramiento respecto a su contenido de sólidos.

50 Las propiedades de los agentes de recubrimiento o lacas, por ejemplo lacas base acuosas, son determinadas esencialmente de los componentes allí presentes, por ejemplo de polímeros usados como aglutinantes.

55 De este modo en el estado de la técnica se describen los más diversos polímeros especiales, su uso en agentes de recubrimiento así como su influencia ventajosa en diversas propiedades técnicas de aplicación de lacados o de recubrimientos.

- 5 El documento DE 197 19 924 A1 describe un procedimiento para la preparación de una dispersión estable al almacenamiento de poliuretanos que tienen grupos amino, en cuya fabricación reaccionaron prepolímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato con poliaminas especiales, que no exhiben en grupos amino primarios, y dispersión en agua antes o después de la reacción. Un posible ámbito de aplicación es la preparación de agentes de recubrimiento.
- El documento DE 31 37 748 A1 describe dispersiones acuosas de poliuretano-poliureas estables al almacenamiento, en cuya preparación reacciona así mismo un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato, con una poliamina especial. Un posible ámbito de aplicación es la preparación de coberturas de sustratos metálicos.
- 10 El documento WO 2014/007915 A1 divulga un procedimiento para la fabricación de un lacado de varias capas para automóviles, en el cual se usa una laca base acuosa que contiene una dispersión acuosa de una resina de poliuretano-poliurea. Mediante el uso de la laca base se alcanzan influencias positivas en las propiedades ópticas, en particular una minimización de lunares.
- 15 El documento WO 2012/160053 A1 describe compuestos hidrofílicos de capas para aparatos de la medicina, en los que en la fabricación del material compuesto también se usan dispersiones acuosas de resinas de poliuretano-poliurea.
- 20 Así mismo, se describe el uso de microgeles o dispersiones de tales microgeles en diferentes lacas, para optimizar de esta forma diferentes propiedades técnicas de aplicación de lacados. De manera conocida, una dispersión de microgel es una dispersión de polímero, en la cual por un lado el polímero está presente en forma de partículas comparativamente pequeñas, con tamaños de partícula de por ejemplo 0,02 a 10 micrómetros ("micro"-gel). Sin embargo, por otro lado las partículas de polímero están al menos parcialmente entrelazadas de modo intramolecular, por consiguiente la estructura interior se iguala a una red típica de polímero. Debido a la naturaleza molecular éstas se disuelven en solventes orgánicos adecuados, por el contrario las redes macroscópicas sólo se hincharían. Las propiedades físicas de tales sistemas con partículas entrecruzadas en este orden de magnitud, denominadas también en la literatura frecuentemente como mesoscópicas, se mueven entre las propiedades de estructuras macroscópicas y microscópicas de líquidos moleculares (véase por ejemplo G. Nimitz, P. Marquardt, D. Stauffer, W. Weiss, Science 1988, 242, 1671). Abajo ocurre una descripción más exacta de los microgeles.
- 25 El documento DE 35 13 248 A1 describe una dispersión de partículas poliméricas de micropolímero, en la que como medio de dispersión sirve un hidrocarburo líquido. La preparación comprende la reacción de un prepolímero que contiene grupos isocianato con una poliamina como dietilentriamina. Como ventaja se menciona al mejoramiento de la resistencia contra el escurrimiento de recubrimientos que contienen partículas de micropolímero.
- 30 El documento US 4,408,008 describe dispersiones acuosas coloidales estables de urea-uretanos entrecruzados, en cuya preparación reacciona un prepolímero que tiene grupos en isocianato disperso en solución acuosa, que contiene unidades hidrofílicas de óxido de etileno, con agentes polifuncionales de alargamiento de cadena con amina. Las películas fabricadas a partir de ellas poseen por ejemplo una buena dureza y resistencia al desgarre.
- 35 El documento EP 1 736 246 A1 describe lacas base acuosas para la aplicación en el ámbito del lacado de automóviles, que contienen una resina de poliuretano-urea dispersa en agua, que posee una porción entrecruzada de 20 a 95 %. Esta resina entrecruzada acuosa es fabricada en un procedimiento de dos etapas, es decir la preparación de un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato y subsiguiente reacción de este prepolímero con poliaminas. El prepolímero es dispersado en una solución en acetona con un contenido de sólidos de aproximadamente 80 % en agua y entonces reacciona con la poliamina. El uso de esta resina entrecruzada conduce a ventajosas propiedades ópticas de lacados de varias capas.
- 40 El documento DE 102 38 349 A1 describe microgeles de poliuretano en agua, en los que un microgel preparado de manera explícita exhibe una fracción de gel entrecruzado de 60 %. Los microgeles son usados en lacas en base de agua y conducen allí a ventajosas propiedades reológicas. Además, mediante el uso de las lacas en base de agua en la fabricación de lacados de varias capas se alcanzan ventajas respecto a propiedades decorativas y propiedades de adherencia.
- 45 Las propiedades técnicas de aplicación muy prometedoras de dispersiones de microgel, en particular dispersiones acuosas de microgel, han conducido a que esta clase de polímero sea vista como particularmente prometedora para el uso en agentes para recubrimiento acuosos.
- 50 Sin embargo, debe considerarse que tales dispersiones de microgel o dispersiones de polímeros con fracción de gel entrecruzado descrito como anteriormente, tienen que ser acondicionadas de modo que resultan no sólo las mencionadas propiedades ventajosas, sino que además tampoco ocurren influencias negativas sobre otras propiedades importantes de agentes acuosos de recubrimiento. Así, por ejemplo es difícil preparar dispersiones de microgel con partículas de polímero, que por un lado exhiben el carácter entrecruzado descrito, pero por otro lado exhiben tamaños de partícula que permiten una adecuada estabilidad de almacenamiento. De manera conocida, las dispersiones con tamaños de partícula particularmente grandes en el intervalo de por ejemplo más de 2 micrómetros (promedio de tamaño de partícula) poseen un comportamiento aumentado de deposición y con ello una desmejora en la estabilidad de almacenamiento.
- 55

## Objetivo

En consecuencia, fue objetivo de la presente invención primero preparar una dispersión acuosa de polímero, mediante la cual se tiene éxito en alcanzar propiedades ventajosas de aplicación técnica en agentes acuosos de recubrimiento, en particular lacas base. Por ellas se entienden en particular propiedades que a fin de cuentas se expresan en lacados, en particular lacados de varias capas, en cuya fabricación se usó una laca base acuosa así. Debieran alcanzarse buenas propiedades ópticas ante todos los objetos, en particular un buen comportamiento de pinchazos y una buena estabilidad frente al escurrimiento. Pero también deberían ser sobresalientes las propiedades mecánicas como la adherencia o la estabilidad frente a los golpes de piedras. Al respecto, debió cuidarse sin embargo así mismo que la dispersión acuosa de polímero y lacas base fabricadas a partir de ella, posean una buena estabilidad al almacenamiento y la laca formulada con la dispersión, pueda ser fabricada de modo ecológicamente ventajoso, en particular con un elevado contenido de sólidos. A pesar del elevado contenido de sólidos, el comportamiento reológico de las lacas base debería ser sobresaliente.

## Solución técnica

Se encontró que los objetivos mencionados podían ser logrados mediante una dispersión (PD) acuosa de poliuretano-poliurea con partículas de poliuretano-poliurea presentes en la dispersión, con un promedio de tamaño de partícula de 40 a 2000 nm y una fracción de gel de por lo menos 50 %, en las que la partícula de poliuretano-poliurea, en cada caso en forma transformada,

(Z.1.1) contiene por lo menos un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato que contiene grupos aniónicos y/o grupos que pueden ser transformados en grupos aniónicos así como (Z.1.2) por lo menos una poliamina que contiene dos grupos amino primarios y uno o dos grupos amino secundarios,

en la que la dispersión (PD) consiste hasta por lo menos 90 % en peso en las partículas de poliuretano-poliurea así como agua.

La novedosa dispersión (PD) acuosa es denominada en consecuencia también como dispersión acuosa de acuerdo con la invención. Formas preferidas de realización de la dispersión acuosa de acuerdo con la invención parten de la siguiente descripción así como las reivindicaciones subordinadas a ella.

Así mismo es objetivo de la presente invención una laca base acuosa pigmentada que contiene la dispersión (PD) acuosa.

También es objetivo de la presente invención un procedimiento para la fabricación de lacados de varias capas, usando la laca base acuosa pigmentada, así como los lacados de varias capas que pueden ser fabricados con ayuda de dicho procedimiento. Además, la presente invención se refiere al uso de la laca base acuosa pigmentada, para el mejoramiento de propiedades técnicas de aplicación de lacados de varias capas.

Se ha mostrado que mediante el uso de la dispersión (PD) de acuerdo con la invención en lacas base acuosas, pueden alcanzarse sobresalientes propiedades técnicas de aplicación de lacados de varias capas, que habían sido fabricados usando las lacas base. Ante todo son de mencionar buenas propiedades ópticas, en particular un buen comportamiento frente a los pinchazos y una buena estabilidad al escurrimiento. Pero también son sobresalientes las propiedades mecánicas como la adherencia o la estabilidad a los golpes de piedras. Simultáneamente, las dispersiones (PD) acuosas y lacas base fabricadas a partir de ellas, exhiben una buena estabilidad al almacenamiento. Además, las lacas formuladas con la dispersión pueden ser fabricadas de manera ecológicamente ventajosa, en particular con un elevado contenido de sólidos.

## Descripción

La dispersión (PD) acuosa de acuerdo con la invención es una dispersión de poliuretano-poliurea. Esto significa por consiguiente que las partículas de polímero presentes en la dispersión se basan en poliuretano-poliurea. Tales polímeros pueden ser producidos básicamente mediante poliadición de por sí conocida de por ejemplo poliisocianatos con polioles así como poliaminas. En cuanto a la dispersión (PD) de acuerdo con la invención o las partículas de polímero presentes en ella, deben considerarse sin embargo condiciones especiales, ilustradas a continuación.

Las partículas de poliuretano-poliurea presentes en la dispersión (PD) acuosa de poliuretano-poliurea poseen una fracción de gel de por lo menos 50 % (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos). Además, las partículas de poliuretano-poliurea presentes en la dispersión (PD) poseen un promedio de tamaño de partícula (también denominado promedio de tamaño de partícula) de 40 a 2000 nanómetros (nm) (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos).

En las dispersiones (PD) de acuerdo con la invención se trata por consiguiente de dispersiones de microgel. Entonces como ya se describió anteriormente, una dispersión de microgel son dispersiones de polímero, en las cuales por un lado el polímero está presente en forma de partículas comparativamente pequeñas o de micropartículas, por el otro las partículas de polímero están entrecruzadas al menos parcialmente de modo intramolecular. Esto último significa que las estructuras de polímero presentes dentro de una partícula igualan una red macroscópica típica con estructura

5 tridimensional de red. Mirada macroscópicamente, una dispersión así de microgel, ahora como antes, es una dispersión de partículas de polímero en un medio de dispersión, por ejemplo agua. Incluso, las partículas pueden exhibir mutuamente también parcialmente puentes de entrecruzamiento (esto se evita solo escasamente de acuerdo con la preparación), aunque el sistema es en todo caso una dispersión con partículas discretas allí presentes, que exhiben un promedio de tamaño de partícula medible.

10 Puesto que las estructuras de microgeles representan cuáles están entre sistemas ramificados y entrecruzados macroscópicamente, en consecuencia ellas combinan las características de macromoléculas solubles en solventes orgánicos adecuados con estructura de red y redes macroscópicas insolubles, la cantidad de los polímeros entrecruzados puede por ejemplo ser determinada justo después del aislamiento del polímero sólido después de la eliminación de agua y dado el caso solventes orgánicos y subsiguiente extracción. Al respecto se aprovecha que las partículas de microgel originalmente solubles en solventes orgánicos adecuados, después del aislamiento mantienen su estructura interna de red y se comportan en el sólido como una red macroscópica. El entrecruzamiento puede ser comprobado mediante la fracción de gel accesible experimentalmente. Finalmente, la fracción de gel es la fracción de polímero de la dispersión, que se deja disolver en un solvente como sólido aislado no dispersomolecular. Al respecto, 15 tiene que excluirse que en el aislamiento del sólido polimérico, reacciones de entrecruzamiento ubicadas posteriormente eleven adicionalmente la fracción de gel. Esta fracción insoluble corresponde a su vez a la fracción del polímero presente en la dispersión en forma de partículas o fracciones de partículas, entrecruzadas de modo intramolecular.

20 En el marco de la presente invención se ha mostrado que solamente las dispersiones de microgel con partículas de polímero con tamaños de partícula en el intervalo esencial de la invención, exhiben todas las propiedades técnicas de aplicación requeridas. Ello ocurre por consiguiente en particular en la combinación de tamaños de partícula más bien pequeños y una fracción entrecruzada significativa presente sin embargo, o fracción de gel. Sólo de este modo se alcanzan las propiedades ventajosas, en particular la combinación de buenas propiedades mecánicas y ópticas de lacados de varias capas por un lado, y un elevado contenido de sólidos así como una buena estabilidad al almacenamiento de lacas base acuosas, por otro lado. 25

30 Las partículas de poliuretano-poliurea presentes en la dispersión (PD) acuosa de poliuretano-poliurea poseen preferiblemente una fracción de gel de por lo menos 60 %, de modo particular preferiblemente de por lo menos 70 %, en particular preferiblemente de por lo menos 80 %. La fracción de gel puede ser por consiguiente de hasta 100 % o aproximadamente 100 %, por ejemplo 99 % o 98 %. En un caso así, por consiguiente la totalidad o aproximadamente la totalidad del polímero de poliuretano-poliurea, está presente en forma de partículas entrecruzadas.

Las partículas de poliuretano-poliurea presentes en la dispersión (PD) poseen preferiblemente un promedio de tamaño de partícula de 40 a 1500 nm, más preferiblemente de 100 a 1000 nm, entre ellos preferiblemente 110 a 500 nm y una vez más preferiblemente 120 a 300 nm. De modo muy particular preferiblemente un intervalo está de 130 a 250 nm.

La dispersión (PD) de poliuretano-poliurea obtenida es acuosa.

35 La expresión "acuosa" es conocida por el experto en esta relación. Básicamente indica un sistema, que como medio de dispersión contiene no exclusivamente o principalmente solvente orgánico (también denominado solvente), sino que por el contrario como medio de dispersión contiene una fracción significativa de agua. A continuación se describen más las formas preferidas de realización del carácter acuoso, que son definidas en virtud del contenido máximo de solvente orgánico y/o en virtud del contenido de agua.

40 Las partículas de poliuretano-poliurea presentes en la dispersión (PD) contienen, en cada caso en forma transformada, (Z.1.1) por lo menos un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato que contienen grupos aniónicos y/o grupos que pueden ser transformados en grupos aniónicos, así como (Z.1.2) por lo menos una poliamina que contiene dos grupos amino primarios y un grupo amino primario o secundario.

45 En tanto se indique en el marco de la presente invención, que los polímeros, por ejemplo las partículas de poliuretano-poliurea de la dispersión (PD), contienen determinados componentes en forma transformada, se entiende por ello aquí que en la preparación de los respectivos polímeros, estos compuestos determinados son usados como compuestos de partida. Dependiendo del tipo de compuestos de partida, ocurre la respectiva transformación hasta el polímero objetivo, de acuerdo con diferentes mecanismos. De este modo, evidentemente en la preparación de partículas de poliuretano-poliurea o polímeros de poliuretano-poliurea, los componentes (Z.1.1) y (Z.1.2) son transformados mediante reacción de los grupos isocianato de (Z.1.1) con los grupos amino de (Z.1.2), formando mutuamente enlaces urea. El polímero contiene entonces naturalmente los grupos amino y grupos isocianato presentes previamente, en forma de grupos urea, es decir en su forma transformada correspondiente. A pesar de ello, el polímero contiene finalmente los dos componentes (Z.1.1) y (Z.1.2), entonces con excepción de los grupos isocianato y grupos amino transformados, los componentes permanecen sin modificación. De acuerdo con ello, el resumen indica que el respectivo polímero contiene los componentes, en cada caso en forma transformada. El significado de la expresión "el polímero contiene en forma transformada un componente (X)", se iguala al significado de la expresión "en la preparación del polímero se usó el componente (X)". 50 55

Preferiblemente, las partículas de poliuretano-poliurea consisten en los dos componentes (Z.1.1) y (Z.1.2), es decir

son preparadas a partir de estos dos componentes.

La dispersión (PD) acuosa puede ser obtenida mediante un procedimiento especial de tres etapas. En el marco de la descripción de este procedimiento se mencionan también formas preferidas de realización de los componentes (Z.1.1) y (Z.1.2).

- 5 En una primera etapa (I) de este procedimiento se prepara una composición (Z) especial.

La composición (Z) contiene por lo menos un, exactamente un producto (Z.1) intermedio especial que tiene grupos isocianato con grupos amino primarios enmascarados.

- 10 La preparación del producto (Z.1) intermedio comprende la reacción de por lo menos un prepolímero (Z.1.1) de poliuretano que tiene grupos isocianato que contiene grupos aniónicos y/o que pueden ser transformados en grupos aniónico, con por lo menos una poliamina (Z.1.2a) derivada de una poliamina (Z.1.2), que contiene dos grupos amino primarios enmascarados y uno o dos grupos amino secundarios libres.

- 15 Los polímeros de poliuretano que tienen grupos isocianato que contienen grupos aniónicos y/o que pueden ser transformados en grupos aniónicos, son conocidos básicamente. En el marco de la presente invención, en gracia de la mejor claridad, el componente (Z.1.1) es denominado como prepolímero. Es decir es un polímero que va a ser denominado como precursor, puesto que es usado como componente de partida para la preparación de otro componente, es decir el producto (Z.1) intermedio.

- 20 Para la preparación de los prepolímeros (Z.1.1) de poliuretano que tienen grupos isocianato que contienen grupos aniónicos y/o que pueden ser transformados en aniónicos, pueden usarse los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, alifático-cicloalifáticos, aromáticos, alifáticos-aromáticos y/o cicloalifáticos-aromáticos conocidos por los expertos. Preferiblemente se usan diisocianatos. como ejemplos se mencionan los siguientes diisocianatos: 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- o 2,6-toluidendiisocianato, 4,4'- o 2,4'-difenilmetandiisocianato, 1,4- o 1,5-naftilendiisocianato, diisocianatodifeniléter, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, etilendiisocianato, 2,3-dimetilendiisocianato, 1-metiltrimetilendiisocianato, pentametilendiisocianato, 1,3-ciclopentilendiisocianato, hexametilendiisocianato, ciclohexilendiisocianato, 1,2-ciclohexilendiisocianato, octametilendiisocianato, 25 trimetilhexandiisocianato, tetrametilhexandiisocianato, decametilendiisocianato, dodecimetilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, isoforondiisocianato (IPDI), 2-isocianato-propilciclohexil-isocianato, dicitclohexilmetanoo-2,4'-diisocianato, dicitclohexilmetanoo-4,4'-diisocianato, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4- o 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 1-isocianatometil-5-isocianato-1,3,3-trimetilciclohexano, 2,3-bis(8-isocianatooctil)-4-octil-5-hexil-ciclohexen, 30 tetrametilxililendiisocianatos (TMXDI) como m-tetrametilxililendiisocianato o mezclas de estos poliisocianatos. Naturalmente, también es posible el uso de diferentes dímeros y trímeros de los mencionados diisocianatos, como uretdionas y isocianuratos. Pueden usarse también poliisocianatos de mayor funcionalidad de isocianato. Son ejemplos de ello tris(4-isocianatofenil)metano, 1,3,4-triisocianatobenceno, 2,4,6-tri isocianatotolueno, 1,3,5-tris(6-isocianatohexilbiuret), bis-(2,5-diisocianato-4-metilfenil)metano. Dado el caso puede reducirse la funcionalidad 35 mediante reacción con monoalcoholes o aminas secundarias. Sin embargo, se prefiere el uso de diisocianatos, en particular preferiblemente el uso de diisocianatos alifáticos, como hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato (IPDI), dicitclohexilmetanoo-4,4'-diisocianato, 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, m-tetrametilxililendiisocianato (m-TMXDI). Se denomina como alifático un isocianato entonces cuando los grupos isocianato están unidos a grupos alifáticos, es decir en posición alpha a un grupo isocianato no está presente ningún carbono aromático.

- 40 Para la preparación de los prepolímeros (Z.1.1), por regla general los poliisocianatos reaccionan con polioles, en particular dioles, con formación de uretanos.

- Ejemplos de polioles adecuados son poliésterespolioles y/o polieterpolioles saturados o con insaturación olefínica. En particular como polioles se usan poliésterespolioles, en particular aquellos con un promedio aritmético de peso molecular de 400 a 5000 g/mol (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos). Tales poliésterespolioles, 45 preferiblemente poliesterdioles, pueden ser preparados mediante esterificación de manera conocida mediante reacción de los correspondientes ácidos policarboxílicos, preferiblemente ácidos dicarboxílicos, y/o sus anhídridos con correspondientes polioles, preferiblemente dioles. Naturalmente, para la preparación pueden usarse dado el caso adicionalmente también de modo parcial ácidos monocarboxílicos y/o monoalcoholes. Los poliesterdioles son preferiblemente saturados, en particular saturados y lineales.

- 50 Son ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos adecuados para la preparación de tales poliésterespolioles, preferiblemente poliesterdioles, el ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico, de los cuales es ventajoso el ácido isoftálico y por ello es usado preferiblemente. Son ejemplos de ácidos alifáticos policarboxílicos el ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecanodicarboxílico y ácido dodecanodicarboxílico o también ácido hexahidroftálico, ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 4-metilhexahidroftálico, ácido 55 triciclohexanodicarboxílico así como ácido tetrahydroftálico. Así mismo pueden usarse como ácidos dicarboxílicos dímeros de ácidos grasos o ácidos grasos transformados en dímeros, en los cuales de manera conocida se trata de mezclas que pueden ser preparadas mediante dimerización de ácidos grasos insaturados y se obtienen por ejemplo

bajo la denominación comercial Radiacid (Compañía Oleon) o Pripol (compañía Croda). En el marco de la presente invención se prefiere el uso de tales dímeros de ácidos grasos para la preparación de poliésterdioles. Los polioles usados preferiblemente para la preparación de los prepolímeros (Z.1.1) son por consiguiente poliésterdioles, que fueron preparados mediante uso de dímeros de ácidos grasos. En particular se prefieren poliésterdioles, en cuya preparación por lo menos 50 % en peso, preferiblemente 55 a 75 % en peso, de los ácidos dicarboxílicos usados son dímeros de ácidos grasos.

Ejemplos de correspondientes polioles para la preparación de poliésterespulioles, preferiblemente poliésterdioles, son etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4- butanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- o 1,5-pentanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- o 1,6-hexanodiol, neopentiléster de ácido hidroxipiválico, neopentilglicol, dietilenglicol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol y trimetilpentanodiol. Por consiguiente, preferiblemente se usan dioles. Tales polioles o dioles pueden ser usados naturalmente también de modo directo para la preparación del prepolímero (Z.1.1), es decir reaccionar directamente con poliisocianatos.

Además, para la preparación de los prepolímeros (Z.1.1) pueden usarse también poliaminas como diaminas y/o aminoalcoholes. A modo de ejemplo, como diaminas se mencionan hidracina, alquil- o cicloalquildiaminas como propilendiamina y 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano y como aminoalcoholes se mencionan etanolamina o dietanolamina.

Los prepolímeros (Z.1.1) contienen grupos aniónicos y/o que pueden ser transformados en grupos aniónicos (es decir grupos, que mediante el uso de agentes neutralizantes conocidos y también de otros mencionados abajo como bases, pueden ser transformados en grupos aniónicos). Como el experto sabe, se trata por ejemplo de grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico, en particular preferiblemente grupos ácido carboxílico (grupos funcionales que mediante agentes de neutralización pueden ser transformados en grupos aniónicos) así como grupos aniónicos derivados de los grupos funcionales mencionados anteriormente, como en particular grupos carboxilato, sulfonato y/o fosfonato, preferiblemente grupos carboxilato. Mediante la introducción de tales grupos se eleva de manera conocida la capacidad de dispersión en agua. Dependiendo de las condiciones elegidas, los grupos mencionados pueden estar presentes de modo parcial o casi completamente en una forma (por ejemplo ácido carboxílico) o en otra forma (carboxilato). Un factor de influencia determinante está por ejemplo en el uso del agente neutralizante ya enunciado y descrito más exactamente abajo. Si se mezcla el prepolímero (Z.1.1) con tales agentes neutralizantes entonces, dependiendo de la cantidad de agente neutralizante, una cantidad correspondiente de los grupos ácido carboxílico se transforma en grupos carboxilato. Dependiendo de la forma en la cual los grupos mencionados están presentes, en el marco de la presente invención se elige la mejor claridad en gracia también frecuentemente de una designación uniforme. Si por ejemplo para un polímero como para un prepolímero (Z.1.1) se indica un determinado número de ácido o se denomina un polímero tal como funcional de carboxilo, se incluyen con ello siempre tanto los grupos ácido carboxílico como también los grupos carboxilato. Si a este respecto debiera ocurrir una diferenciación, esto es hecho por ejemplo mediante el grado de neutralización.

Para la introducción de los grupos mencionados, en la preparación de los prepolímeros (Z.1.1) pueden usarse compuestos de partida, que aparte de grupos que van a reaccionar en la preparación de enlaces uretano, preferiblemente grupos hidroxilo, aún contienen los grupos mencionados anteriormente, por ejemplo grupos ácido carboxílico. De este modo se introducen los correspondientes grupos en el prepolímero.

Como compuestos correspondientes para la introducción de los grupos ácido carboxílico preferidos entran en consideración, en tanto contengan grupos carboxilo, polieterpolioles y/o poliésterespulioles. Preferiblemente se usan sin embargo en todo caso compuestos de bajo peso molecular, que exhiben por lo menos un grupo ácido carboxílico y por lo menos un grupo funcional reactivo frente a los grupos isocianato, preferiblemente grupos hidroxilo. En el marco de la presente invención, la expresión "compuesto de bajo peso molecular" debe ser entendida de modo que, contrario a compuestos de elevado peso molecular, en particular polímeros, se trata de aquellos que como compuestos monoméricos preferidos pueden tener asignado un peso molecular discreto. Por consiguiente, un compuesto de bajo peso molecular no es en particular ningún polímero, entonces los últimos se presentan siempre como mezcla de moléculas y tienen que ser descritos mediante promedios de pesos moleculares. Preferiblemente bajo el concepto de compuesto de bajo peso molecular se entiende que los correspondientes compuestos exhiben un peso molecular inferior a 300 g/mol. Preferiblemente el intervalo es de 100 a 200 g/mol.

En este sentido, son compuestos preferidos por ejemplo ácidos monocarboxílicos que contienen dos grupos hidroxilo como por ejemplo ácido dihidroxipropiónico, ácido dihidroxisuccínico y ácido dihidroxibenzoico. Son muy particulares los ácidos alpha, alpha dimetilolalcanoicos como ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico y ácido 2,2-dimetilolpentanoico, en particular el ácido 2,2-dimetilolpropiónico.

Los prepolímeros (Z.1.1) tienen por consiguiente preferiblemente grupo funcional carboxilo. Poseen, referido a los sólidos, preferiblemente un número de ácido de 10 a 35 mg de KOH/g, en particular 15 a 23 mg de KOH/g (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos).

El promedio aritmético de peso molecular de los prepolímeros puede variar ampliamente y está por ejemplo en el intervalo de 2000 a 20000 g/mol, preferiblemente de 3500 a 6000 g/mol (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos).

El prepolímero (Z.1.1) tiene grupos isocianato. Preferiblemente posee, referido a los sólidos, un contenido de isocianato de 0,5 a 6,0 % en peso, preferiblemente 1,0 a 5,0 % en peso, en particular preferiblemente 1,5 a 4,0 % en peso (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos).

5 Puesto que el prepolímero (Z.1.1) tiene grupos isocianato, por regla general el número de hidroxilo del prepolímero es evidentemente muy bajo. Preferiblemente el número de hidroxilo del prepolímero, referido a los sólidos, es inferior a 15 mg de KOH/g, en particular inferior a 10 mg de KOH/g, aún más preferiblemente inferior a 5 mg de KOH/g (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos).

10 La preparación de los prepolímeros (Z.1.1) puede ocurrir de acuerdo con métodos conocidos y establecidos, en masa o en solución, en particular preferiblemente mediante reacción de los compuestos de partida en solventes orgánicos, como preferiblemente metiletilcetona a temperaturas de por ejemplo 60 a 120°C, y dado el caso usando catalizadores típicos para la preparación de poliuretano. Tales catalizadores son conocidos por los expertos, un ejemplo es dibutil estaño laurato. Al respecto, se adelanta evidentemente que la relación de los componentes de partida es elegida de modo que el producto, es decir el prepolímero (Z.1.1) contiene grupos isocianato. Así mismo, es inmediatamente evidente que los solventes deberían ser elegidos de modo que estos no reaccionen de manera indeseada con los grupos funcionales de los compuestos de partida, por consiguiente son inertes frente a estos grupos, siempre que no impidan la reacción de estos grupos funcionales. Preferiblemente la preparación es ejecutada ya en un solvente (Z.2) orgánico como se describe en detalle posteriormente, puesto que de cualquier manera éste tiene que estar presente en la composición (Z) que va a ser preparada en la etapa (I) del procedimiento.

20 Como ya se indicó anteriormente, los grupos que pueden ser transformados en grupos aniónicos presentes en el prepolímero (Z.1.1), pueden estar presentes de manera parcial también como correspondientes grupos aniónicos, por ejemplo mediante el uso de un agente neutralizante. De esta forma puede ajustarse la capacidad de dispersión en agua de los prepolímeros (Z.1.1) y con ello también del producto (Z.1) intermedio.

25 Como agentes neutralizantes entran en consideración en particular los agentes neutralizantes básicos conocidos como por ejemplo carbonatos, hidrogenocarbonatos o hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos como por ejemplo LiOH, NaOH, KOH o Ca(OH)<sub>2</sub>. Así mismo, para la neutralización son adecuadas y, en el marco de la presente invención, usadas preferiblemente las bases orgánicas que tienen nitrógeno como aminas como amoníaco, trimetilamina, trietilamina, tributilaminas, dimetilalanilina, trifenilamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina o trietanolamina así como sus mezclas.

30 La neutralización del prepolímero (Z.1.1) con los agentes neutralizantes, en particular con las bases orgánicas que contienen nitrógeno, puede ocurrir después de la preparación del prepolímero en fase orgánica, es decir en solución con un solvente orgánico, en particular un solvente como (Z.2) como se describe abajo. Naturalmente, el agente neutralizante puede ser añadido también ya durante o antes del comienzo de la verdadera polimerización, en la que entonces por ejemplo se neutralizan los compuestos de partida que tienen grupos ácido carboxílico.

35 Cuando se desee una neutralización de los grupos que pueden ser transformados en grupos aniónicos, en particular los grupos ácido carboxílico, el agente neutralizante puede ser añadido por ejemplo en una cantidad tal que una fracción de 35 a 65 % de los grupos es neutralizada (grado de neutralización). Se prefiere un intervalo de 40 a 60 % (para el método de cálculo véase la parte de los Ejemplos).

Se prefiere que el prepolímero (Z.1.1) sea neutralizado como se describió, después de su preparación y antes de su uso para la preparación del producto (Z.1) intermedio.

40 La preparación descrita del producto (Z.1) intermedio comprende la reacción del prepolímero (Z.1.1) descrito con por lo menos una, preferiblemente exactamente una poliamina (Z.1.2a) derivada de una poliamina (Z.1.2).

La poliamina (Z.1.2a) contiene dos grupos amino primarios enmascarados y uno o dos grupos amino secundarios libres.

45 De manera conocida se entiende por grupos amino enmascarados, aquellos en los cuales los radicales hidrógeno presentes de por sí en grupos amino libres son sustituidos en el nitrógeno mediante reacción reversible con un agente enmascarante. Debido al enmascaramiento, los grupos amino no pueden reaccionar como grupos amino libres mediante reacciones de condensación o de adición, por consiguiente respecto a esto no son reactivos y se diferencian con ello de los grupos amino libres. La eliminación repetida del agente enmascarante acumulado de manera reversible, mediante la cual a su vez surgen los grupos amino libres, hace posibles entonces obviamente las reacciones de por sí conocidas de los grupos amino. El principio recuerda con ello al principio de los isocianatos bloqueados o enmascarados así mismo conocidos en el campo de la química de los polímeros.

50 Los grupos amino primarios de la poliamina (Z.1.2a) pueden estar enmascarados con los agentes enmascarantes de por sí conocidos, por ejemplo con cetonas y/o aldehídos. En un enmascaramiento así surgen entonces por consiguiente, con liberación de agua, cetaminas y/o aldiminas, que ya no contienen enlaces nitrógeno-hidrógeno, de modo que no pueden ocurrir reacciones típicas de condensación o adición de un grupo amino con otros grupos funcionales como un grupo isocianato.

- Las condiciones de reacción para la preparación de una amina primaria enmascarada así, por ejemplo una cetimina, son conocidas. De este modo, por ejemplo mediante conducción de calor a una mezcla de una amina primaria con un exceso de una cetona, que simultáneamente actúa como solvente para la amina, puede realizarse un correspondiente enmascaramiento. Preferiblemente se elimina el agua de reacción formada durante la reacción, para impedir la reacción de retorno de otro modo posible (desenmascaramiento) del enmascaramiento reversible.
- También son de por sí conocidas las condiciones de reacción para un desenmascaramiento de grupos amino primarios enmascarados. De este modo, por ejemplo ya la transformación de una amina enmascarada en la fase acuosa es suficiente, para mediante la presión de concentración del agua entonces existente desplazar el equilibrio nuevamente hacia el lado del desenmascaramiento y mediante ello por consumo de agua generar grupos amino primarios libres así como una cetona libre.
- De lo dicho anteriormente resulta que en el marco de la presente invención se diferencia de manera inequívoca entre grupos amino enmascarados y libres. Sin embargo, si un grupo amino no es especificado como enmascarado ni como libre, por tal se entiende un grupo amino libre.
- Los agentes preferidos de enmascaramiento para el enmascaramiento de los grupos amino primarios de la poliamina (Z.1.2a) son las cetonas. Entre las cetonas se prefieren de modo particular aquellas en las cuales se trata de un solvente (Z.2) orgánico como se describe mejor posteriormente. Entonces estos solventes (Z.2) tienen que estar presentes de cualquier modo en la composición (Z) en la etapa (I) del procedimiento. Ya se indicó anteriormente que la preparación de correspondientes aminas primarias enmascaradas con una cetona ocurre particularmente bien en un exceso de la cetona. Mediante el uso de cetonas (Z.2) para el enmascaramiento puede aplicarse por consiguiente el correspondiente proceso preferido de preparación de aminas enmascaradas, sin que el dado el caso agente de enmascaramiento indeseado tenga que ser separado de manera laboriosa. En lugar de ello, la solución de la amina enmascarada puede ser usada directamente, para preparar el producto intermedio (Z.1). Los agentes preferidos de enmascaramiento son acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisopropilcetona, ciclopentanona o ciclohexanona, de modo particular se prefieren las cetonas (Z.2) metiletilcetona y metilisobutilcetona.
- El enmascaramiento preferido con cetonas y/o aldehídos, en particular cetonas y la preparación que ocurre al respecto de cetiminas y/o aldiminas tiene por ello como ventaja que se enmascaran de manera selectiva grupos amino primarios. Los grupos amino secundarios presentes pueden obviamente no ser enmascarados y con ello permanecen libres. Por ello, una poliamina (Z.1.2a), que aparte de los dos grupos amino primario enmascarados contienen también uno o dos grupos amino secundarios libres, puede ser preparada sin problema mediante las mencionadas reacciones preferidas de enmascaramiento, a partir de una poliamina (Z.1.2) correspondiente, que contiene grupos amino primarios y secundarios.
- Las poliaminas (Z.1.2a) pueden ser preparadas mediante enmascaramiento de los grupos amino primarios de poliaminas (Z.1.2) que contienen dos grupos amino primarios y uno o dos grupos amino secundarios. Por último entran en consideración todas las poliaminas (Z.1.2) alifáticas, aromáticas o aralifáticas (alifáticas-aromáticos mixtas) de por sí conocidas con dos grupos amino primarios y uno o dos grupos amino secundarios. Esto significa que, aparte de los grupos amino mencionados puede estar presente de por sí cualquier grupo alifático, aromático o aralifático. Por ejemplo son posibles grupos monovalentes, que como grupos terminales están dispuestos en un grupo amino secundario, o grupos divalentes, que están dispuestos entre dos grupos amino.
- En el marco de la presente invención, se denominan como alifáticos todos los grupos orgánicos, que no son aromáticos. Por ejemplo, los grupos presentes aparte de los grupos amino mencionados pueden ser grupos hidrocarburo alifáticos, es decir grupos que consisten exclusivamente en carbono e hidrógeno y no son aromáticos. Estos grupos hidrocarburo alifáticos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, en los que pueden ser saturados o insaturados. Naturalmente estos grupos pueden contener también tanto fracciones cíclicas como lineales o ramificadas. También es posible que los grupos alifáticos contengan heteroátomos, en particular en forma de grupos que forman puente como grupos éter, éster, amido y/o uretano. Así mismo son conocidos grupos aromáticos posibles y no requieren ninguna aclaración adicional.
- Se prefiere que las poliaminas (Z.1.2a) posean dos grupos amino primarios enmascarados y uno o dos grupos amino secundarios libres y posean como grupos amino primarios exclusivamente grupos amino primarios enmascarados y como grupos amino secundarios posean exclusivamente grupos amino secundarios libres.
- Preferiblemente las poliaminas (Z.1.2a) poseen en total tres o cuatro grupos amino, en los que éstos son elegidos de entre el grupo de los grupos amino primarios enmascarados y los grupos amino secundarios libres.
- De modo muy particular preferiblemente las poliaminas (Z.1.2a) son aquellas que consisten en dos grupos amino primarios enmascarados, uno o dos grupos amino secundarios libres así como grupos hidrocarburo alifáticos saturados.
- Para las poliaminas (Z.1.2) son válidas formas análogas preferidas de realización, en las que en estas entonces en lugar de grupos amino primarios enmascarados, están presentes grupos amino primarios libres.
- Ejemplos de poliaminas (Z.1.2) preferidas, a partir de las cuales pueden prepararse también poliaminas (Z.1.2a)

mediante enmascaramiento de los grupos amino primarios, son dietilentriamina, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, dipropilentriamina así como N1-(2-(4-(2-aminoetil)piperazin-1-il)etil)etano-1,2-diamina (un grupo amino secundario, dos grupos amino primarios que van a ser bloqueados) y triilentetramina así como N,N'-bis(3-aminopropil)-etilendiamina (dos grupos amino secundarios, dos grupos amino primarios que van a ser bloqueados).

5 Para el experto es claro que ya por razones de pura técnica de síntesis, no siempre puede tener lugar una transformación cuantitativa ideal desde el punto de vista teórico, en el enmascaramiento de grupos amino primarios. Si por ejemplo se enmascara una determinada cantidad de una poliamina, en el enmascaramiento por ejemplo una fracción de 95 % molar o más de los grupos amino primarios puede ser enmascarada (determinable por espectroscopía de IR, véase la parte de Ejemplos). Si una poliamina posee en el estado no enmascarado por ejemplo dos grupos amino primarios y se enmascaran entonces los grupos amino primarios de una cantidad determinada de esta amina, entonces en el marco de la presente invención se indica que esta amina exhibe dos grupos amino primarios enmascarados, cuando una proporción de más de 95 % molar de los grupos amino primarios presentes en la cantidad usada, están enmascarados. Esto se debe por un lado a la circunstancia ya mencionada según la cual desde el punto de vista de la técnica de síntesis, no siempre puede realizarse una transformación cuantitativa. Por otro lado, la circunstancia según la cual más de 95 % molar de los grupos amino primarios están enmascarados, significa que la mayor proporción de la cantidad total de las aminas usadas para el enmascaramiento contiene realmente exclusivamente grupos amino primarios enmascarados, es decir exactamente dos grupos amino primarios enmascarados.

20 La preparación del producto (Z.1) intermedio comprende la reacción del prepolímero (Z.1.1) con la poliamina (Z.1.2a) mediante reacción de adición de grupos isocianato de (Z.1.1) con grupos amino secundarios libres de (Z.1.2a). Esta reacción de por sí conocida conduce entonces a la unión de la poliamina (Z.1.2a) al prepolímero (Z.1.1) con formación de enlaces urea, mediante lo cual finalmente se forma el producto (Z.1) intermedio. Se entiende entonces de por sí que en la preparación del producto (Z.1) intermedio preferiblemente por consiguiente no se usan otras aminas con grupos amino secundarios libres o enmascarados o grupos amino primarios libres o enmascarados. La preparación del producto (Z.1) intermedio puede ocurrir de acuerdo con métodos conocidos y establecidos, en masa o solución, en particular preferiblemente mediante reacción de (Z.1.1) con (Z.1.2a) en solventes orgánicos. De modo inmediato es evidente que el solvente debería ser elegido de modo que éste no reaccione de modo indeseado con los grupos funcionales de los compuestos de partida, por el contrario estos grupos se comporten de modo inerte o ampliamente inerte. Preferiblemente como solvente en la preparación se usa al menos parcialmente ya un solvente (Z.2) orgánico como se describe en detalle posteriormente, en particular metiletilcetona, puesto que éste tiene que estar presente de cualquier modo en la composición (Z) que va a ser preparada en la etapa (I) del procedimiento. Al respecto, preferiblemente se mezcla con la solución de un prepolímero (Z.1.1) en un solvente (Z.2) con una solución de una poliamina (Z.1.2a) en un solvente (Z.2), en lo cual ocurre la reacción descrita.

35 Naturalmente el producto (Z.1) intermedio así preparado puede ser neutralizado en o después de la preparación con agentes neutralizantes ya descritos anteriormente, del modo así mismo descrito anteriormente para el prepolímero (Z.1.1). Sin embargo, se prefiere que el prepolímero (Z.1.1) ya sea neutralizado en forma como se describió anteriormente, antes de su uso para la preparación del producto (Z.1) intermedio, de modo que ya no es relevante una neutralización en o después de la preparación de (Z.1). En un caso así, por consiguiente es comparable el grado de neutralización del prepolímero (Z.1.1) con el grado de neutralización del producto (Z.1) intermedio. En el marco del procedimiento, principalmente no ocurre otra adición de agentes neutralizantes, de modo que en consecuencia es comparable también el grado de neutralización de los polímeros presentes en las dispersiones (PD) de acuerdo con la invención preparadas finalmente, con el grado de neutralización del prepolímero (Z.1.1).

45 El producto (Z.1) intermedio posee grupos amino primarios enmascarados. Esto es alcanzado obviamente mediante reacción de los grupos amino secundarios libres en la reacción del prepolímero (Z.1.1) y la poliamina (Z.1.2a), aunque no reaccionen los grupos amino primarios enmascarados. Entonces como ya se describió anteriormente, mediante el enmascaramiento se logra que no ocurra ninguna reacción típica de condensación o adición con otros grupos funcionales, como grupos isocianato. Evidentemente esto significa que las condiciones en la reacción son elegidas de modo que los grupos amino enmascarados también permanecen enmascarados, para preparar mediante ello un producto (Z.1) intermedio. El experto sabe ajustar las condiciones correspondientes y son realizadas por ejemplo mediante la reacción preferida de cualquier manera en solventes orgánicos.

El producto (Z.1) intermedio tiene grupos isocianato. De acuerdo con ello en la reacción de (Z.1.1) y (Z.1.2a) tiene que elegirse la relación de estos componentes evidentemente de modo que el producto, es decir el producto (Z.1) intermedio, contiene grupos isocianato.

55 Puesto que como ya se describió para la reacción de (Z.1.1) con (Z.1.2a), reaccionan grupos amino secundarios libres con grupos isocianato, debido al enmascaramiento los grupos amino primarios no reaccionan, con ello es ante todo claro de modo inmediato que para esta reacción la relación molar de grupos isocianato de (Z.1.1) a grupos amino secundarios libres de (Z.1.2a) tiene que ser mayor a 1. Este rasgo aparece de manera implícita, aunque de manera inequívoca e inmediata del rasgo esencial de la invención según el cual el producto (Z.1) intermedio contiene grupos isocianato.

60 Sin embargo, se prefiere que en la reacción esté presente un exceso definido como sigue, de grupos isocianato. Las

- cantidades (n) molares de grupos isocianato, grupos amino secundarios libres y grupos amino primarios enmascarados satisfacen en esta forma preferida de realización la siguiente condición:  $[ n \text{ (grupos isocianato de (Z.1.1))} - n \text{ (grupos amino secundarios libres de (Z.1.2a))} ] / n \text{ (grupos amino primarios enmascarados de (Z.1.2a))} = 1,2/1 \text{ a } 4/1$ , preferiblemente  $1,5/1 \text{ a } 3/1$ , de modo muy particular preferiblemente  $1,8/1 \text{ a } 2,2/1$ , aún más preferiblemente  $2/1$ .
- En estas formas preferidas de realización, el producto (Z.1) intermedio, el cual surge por reacción de grupos isocianato de (Z.1.1) con los grupos amino secundarios libres de (Z.1.2a), posee en la relación a los grupos amino primarios enmascarados, un exceso de grupos isocianato. Se alcanza esto finalmente eligiendo una relación molar de grupos isocianato de (Z.1.1) a la cantidad total de grupos amino secundarios libres y grupos amino primarios enmascarados de (Z.1.2a) tan grande que también después de la preparación de (Z.1) y del correspondiente consumo de grupos isocianato por la reacción con los grupos amino secundarios libres, permanece un correspondiente exceso de los grupos isocianato.
- Por ejemplo si la poliamina (Z.1.2a) tiene un grupo amino secundario libre y dos grupos amino primarios enmascarados, entonces la relación molar entre los grupos isocianato de (Z.1.1) a la poliamina (Z.1.2a) en la forma de realización preferida de modo muy particular es ajustada con  $5/1$ . El consumo de un grupo isocianato en la reacción con el grupo amino secundario libre significaría entonces que para la condición mencionada anteriormente, se realiza  $4/2$  (o  $2/1$ ).
- La proporción del producto (Z.1) intermedio es de 15 a 65 % en peso, preferiblemente de 25 a 60 % en peso, más preferiblemente de 30 a 55 % en peso, en particular preferiblemente de 35 a 52,5 % en peso y en una forma de realización muy particular de 40 a 50 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de la composición (Z).
- La determinación de la cantidad de un producto (Z.1) intermedio puede ser ejecutada como sigue: Se determinan los sólidos de una mezcla, que aparte del producto (Z.1) intermedio contiene solamente solvente orgánico, (para el método de medición para la determinación de sólidos (también denominado contenido de sólidos o contenido de cuerpos sólidos) véase la parte de los Ejemplos). Los sólidos corresponden entonces a la cantidad del producto (Z.1) intermedio. Tomando en cuenta los sólidos de la mezcla, puede con ello determinarse o establecerse la cantidad del producto (Z.1) intermedio en la composición (Z). Puesto que el producto (Z.1) intermedio preferiblemente es preparado de cualquier modo en un solvente orgánico, por consiguiente después de la preparación está presente de cualquier modo en una mezcla que, aparte del producto intermedio, contiene solamente solvente orgánico, este es el método de elección.
- La composición (Z) contiene además por lo menos un solvente (Z.2) orgánico especial.
- A una temperatura de 20°C el solvente (Z.2) posee una solubilidad en agua de máximo 38 % en peso (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos). Preferiblemente la solubilidad en agua a una temperatura de 20°C es inferior a 30 % en peso. Un intervalo preferido es de 1 a 30 % en peso.
- De acuerdo con ello, el solvente (Z.2) posee una solubilidad en agua más bien moderada, en particular no es completamente miscible en agua o no posee una solubilidad ilimitada en agua. Un solvente es completamente miscible en agua entonces cuando puede mezclarse en cualquier relación con agua, sin que ocurra una separación, es decir formación de dos fases.
- Son ejemplos de solventes (Z.2) metiletilcetona, metilisobutilcetona, diisobutilcetona, dietiléter, dibutiléter, dipropilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, tolueno, metilacetato, etilacetato, butilacetato, propilencarbonato, ciclohexanona o mezclas de estos solventes. Se prefiere metiletilcetona, que ha 20°C exhibe una solubilidad en agua de 24 % en peso.
- Ningún solvente (Z.2) es con ello un solvente como acetona, N-metil-2-pirrolidona, N-etil-2-pirrolidona, tetrahidrofurano, dioxano, N-formilmorfolina, dimetilformamida o dimetilsulfóxido.
- Mediante la elección del solvente (Z.2) especial con sólo limitada solubilidad en agua, se logra en particular que en la dispersión de la composición (Z) en fase acuosa que ocurre en la etapa (II) del procedimiento, no pueda formarse directamente una solución homogénea. Se asume que la dispersión presente en su lugar hace posible que las reacciones de entrecruzamiento que tienen lugar bajo la etapa (II) (reacciones de adición de grupos amino primarios libres y grupos isocianato con formación de enlaces urea) transcurran en volumen limitado, por lo cual se hace posible finalmente la formación de las micropartículas como se definió anteriormente.
- Los solventes (Z.2) preferidos poseen además de la solubilidad en agua descrita, un punto de ebullición de máximo 120°C, de modo particular preferiblemente de máximo 90°C (a presión normal, es decir 1,013 bar). Esto tiene ventajas en la etapa (III) del procedimiento descrita posteriormente, es decir la eliminación al menos parcial del por lo menos un solvente (Z.2) orgánico de la dispersión, que es preparada en la etapa (II) del procedimiento. Entonces obviamente por uso del solvente (Z.2) preferido en este sentido, este solvente puede ser eliminado por ejemplo por destilación, sin eliminar la cantidad simultáneamente significativa de agua incorporada en la etapa (II) del procedimiento. Con ello se omite por ejemplo la costosa adición adicional de agua para obtener el carácter acuoso de la dispersión (PD).

La proporción del por lo menos un solvente (Z.2) orgánico es de 35 a 85 % en peso, preferiblemente de 40 a 75 % en peso, más preferiblemente de 45 a 70 % en peso, en particular preferiblemente de 47,5 a 65 % en peso y en una forma de realización muy particular de 50 a 60 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de la composición (Z).

5 En el marco de la presente invención se ha mostrado que mediante la combinación focalizada de una cantidad del producto (Z.1) intermedio como se especificó anteriormente en la composición (Z) y la elección del solvente (Z.2) especial de acuerdo con las etapas (II) y (III) descritas a continuación, pueden prepararse dispersiones de poliuretano-poliurea, que contienen partículas de poliuretano-poliurea con el tamaño de partícula necesario, que además exhiben la cantidad requerida de gel.

10 Los componentes (Z.1) y (Z.2) descritos representan preferiblemente por lo menos 90 % en peso de la composición (Z). Preferiblemente los dos componentes representan por lo menos 95 % en peso, en particular por lo menos 97,5 % en peso de la composición (Z). De modo muy particular preferiblemente la composición (Z) consiste en estos dos componentes. En esta relación se alude que en el caso del uso de agentes neutralizantes como se describió anteriormente, en el cálculo de la cantidad de un producto (Z.1) intermedio estos agentes neutralizantes son atribuidos al producto intermedio. Entonces, en este caso el producto (Z.1) intermedio posee de cualquier forma grupos aniónicos, que disminuyen con el uso del agente neutralizante. El catión presente después de la formación de estos grupos aniónicos es en consecuencia así mismo atribuido al producto intermedio.

15 En tanto la composición (Z) contenga, aparte de los componentes (Z.1) y (Z.2), aun otros componentes, se trata al respecto preferiblemente solamente de solventes orgánicos. Preferiblemente los sólidos de la composición (Z) corresponden con ello a la cantidad del producto (Z.1) intermedio en la composición (Z). La composición (Z) posee con ello preferiblemente un contenido de sólidos de 15 a 65 % en peso, preferiblemente de 25 a 60 % en peso, aún más preferiblemente de 30 a 55 % en peso, en particular preferiblemente de 35 a 52,5 % en peso y en una forma de realización muy particular de 40 a 50 % en peso.

Una composición (Z) preferida de modo particular contiene por consiguiente en total por lo menos 90 % en peso de los componentes (Z.1) y (Z.2) y contiene, aparte del producto (Z.1) intermedio, exclusivamente solvente orgánico.

25 Una ventaja de la composición (Z) radica en que puede ser preparada sin el uso de solventes orgánicos dañinos para el medio ambiente y la salud, como N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dioxano, tetrahidrofurano y N-etil-2-pirrolidona. En consecuencia, la composición (Z) contiene preferiblemente menos de 10 % en peso, preferiblemente menos de 5 % en peso, más preferiblemente menos de 2,5 % en peso de solventes orgánicos elegidos de entre el grupo consistente en N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dioxano, tetrahidrofurano y N-etil-2-pirrolidona. Preferiblemente la composición (Z) está completamente libre de estos solventes orgánicos.

En una segunda etapa (II) del procedimiento descrito aquí, se dispersa la composición (Z) en fase acuosa.

35 Es sabido y también resulta de lo ya dicho anteriormente, que con ello en la etapa (II) sucede un desenmascaramiento de los grupos amino primarios enmascarados del producto (Z.1) intermedio. Entonces mediante la transformación de una amina enmascarada en la fase acuosa, se libera el agente de enmascaramiento acumulado de modo reversible, con consumo de agua, y se forman grupos amino primarios libres.

Así mismo, es claro con ello que los grupos amino primarios libres que así surgen reaccionan entonces con grupos isocianato del producto (Z.1) intermedio así mismo presentes o del producto intermedio desenmascarado que surge del producto (Z.1) intermedio, mediante reacción de adición con formación de compuestos de urea.

40 También se sabe que la transformación en la fase acuosa significa que existe básicamente la posibilidad de que grupos isocianato del producto (Z.1) intermedio o del producto intermedio desenmascarado que surge del producto (Z.1) intermedio, reaccionen con el agua con escisión de dióxido de carbono hasta grupos amino primarios libres, los cuales entonces a su vez pueden reaccionar con grupos isocianato aún presentes.

45 Las reacciones y transformaciones mencionadas anteriormente transcurren evidentemente de modo mutuamente paralelo. Finalmente surge al respecto mediante por ejemplo reacción intermolecular e intramolecular o entrecruzamiento, una dispersión que contiene partículas de poliuretano-poliurea con promedio definido de tamaño de partícula y grado definido de entrecruzamiento o cantidad definida de gel.

50 En la etapa (II) del procedimiento descrito aquí se dispersa por consiguiente en agua la composición (Z), en lo cual ocurre un desenmascaramiento de los grupos amino primarios enmascarados del producto (Z.1) intermedio y una reacción de los grupos amino primarios libres así formados con los grupos isocianato del producto (Z.1) intermedio así como los grupos isocianato del producto intermedio desenmascarado que surge del producto (Z.1) intermedio, mediante reacción de adición.

55 La etapa (II) del procedimiento de acuerdo con la invención, es decir la dispersión en fase acuosa, puede ocurrir de por sí de cualquier modo. Es decir, se llega finalmente sólo a que la composición (Z) se mezcla con agua o una fase acuosa. Preferiblemente la composición (Z), la cual puede estar presente después de la preparación por ejemplo a temperatura ambiente, es decir 20 a 25°C, o a temperatura elevada respecto a la temperatura ambiente de por ejemplo 30 a 60°C, puede ser incorporada en agua, mediante lo cual surge una dispersión. El agua colocada previamente está

- al respecto por ejemplo a temperatura ambiente. Puede dispersarse en agua pura (agua desionizada), es decir la fase acuosa consiste solamente en agua, lo cual es preferido. Naturalmente, la fase acuosa puede contener, aparte de agua, también de modo parcial aditivos típicos como emulsificantes y coloides protectores típicos. Por ejemplo en Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie, volumen XIV/1 Makromolekulare Stoffe, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1961, p 411 y siguientes, se encuentra una compilación de emulsificantes y coloides protectores adecuados.
- 5 Es ventajoso cuando en la etapa (II) del procedimiento, es decir en la dispersión de la composición (Z) en fase acuosa, la relación en peso de solvente orgánico y agua es elegida de modo que la dispersión resultante exhibe una relación en peso de agua a solvente orgánico mayor a 1, preferiblemente de 1,05 a 2/1, en particular preferiblemente de 1,1 a 1,5/1.
- 10 En la etapa (III) del procedimiento descrito aquí ocurre la eliminación al menos parcial del por lo menos un solvente (Z.2) orgánico de la dispersión obtenida en la etapa (II). Naturalmente, en la etapa (III) del procedimiento pueden eliminarse también otros solventes, que estuvieron presentes por ejemplo dado el caso en la composición (Z).
- La eliminación del por lo menos un solvente (Z.2) orgánico y dado el caso otros solventes orgánicos puede ocurrir de cualquier modo conocido, por ejemplo mediante destilación al vacío a temperaturas ligeramente elevadas respecto a la temperatura ambiente, de por ejemplo 30 a 60°C.
- 15 La dispersión (PD) de poliuretano-poliurea es acuosa (para la definición básica de "acuoso" véase más abajo).
- Una ventaja particular de la dispersión (PD) de acuerdo con la invención es que puede ser formulada con sólo muy pequeñas cantidades de solventes orgánicos, pero a pesar de ello hace posibles las ventajas de acuerdo con la invención descritas al principio. La dispersión (PD) de acuerdo con la invención contiene preferiblemente menos de 7,5 % en peso, en particular preferiblemente menos de 5 % en peso, de modo muy particular preferiblemente menos de 2,5 % en peso de solvente orgánico (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos).
- 20 La proporción del polímero de poliuretano-poliurea en la dispersión (PD) es preferiblemente 25 a 55 % en peso, preferiblemente 30 a 50 % en peso, más preferiblemente 35 a 45 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la dispersión (determinación análoga a la determinación descrita arriba para el producto (Z.1) intermedio, mediante el contenido de sólidos).
- 25 La proporción de agua en la dispersión (PD) es preferiblemente 45 a 75 % en peso, preferiblemente 50 a 70 % en peso, más preferiblemente 55 a 65 % en peso, referida en cada caso a la cantidad total de la dispersión.
- Es esencial que la dispersión (PD) de acuerdo con la invención consista en por lo menos 90 % en peso, preferiblemente por lo menos 92,5 % en peso, de modo muy particular preferiblemente en por lo menos 95 % en peso y más preferiblemente en por lo menos 97,5 % en peso de las partículas de poliuretano-poliurea y agua (el valor relacionado surge de la suma de las cantidades de las partículas (es decir del polímero, determinada mediante el contenido de sólidos) y la cantidad de agua). Se ha mostrado que, a pesar de esta baja cantidad de otros componentes como en particular solventes orgánicos, las dispersiones de acuerdo con la invención son en cualquier caso muy estables, en particular estables al almacenamiento. De este modo se combinan dos ventajas relevantes. Por un lado se preparan dispersiones que pueden ser usadas en lacas base acuosas y allí conducen a las ventajas técnicas de aplicación descritas al principio y también en los ejemplos subsiguientes. En segundo lugar se alcanza una libertad apropiada de formulación para la fabricación de lacas base acuosas. Es decir que en las lacas base pueden usarse cantidades adicionales de solvente orgánico, que son necesarias por ejemplo para formular de manera apropiada diferentes componentes. Al respecto, entonces no se amenaza el carácter acuoso fundamental de la laca base. Por el contrario, las lacas base a pesar de ello pueden ser formuladas con cantidades comparativamente en bajas de solventes orgánicos, exhiben por consiguiente un perfil ecológico particularmente bueno.
- 30 Todavía más preferido es que la dispersión, aparte del polímero, contenga sólo agua y dado el caso solvente orgánico, por ejemplo en forma de cantidades residuales, que no fueron separadas completamente en la etapa (III) del procedimiento. En consecuencia, el contenido de sólidos de la dispersión (PD) es preferiblemente 25 a 55 %, preferiblemente 30 a 50 %, más preferiblemente 35 a 45 % y coincide todavía más preferiblemente con la cantidad del polímero en la dispersión.
- 35 Una ventaja de la dispersión (PD) radica en que ella puede ser producida sin el uso de solventes orgánicos dañinos para el medio ambiente y la salud, como N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dioxano, tetrahydrofurano y N-etil-2-pirrolidona. En consecuencia, la dispersión (PD) contiene preferiblemente menos de 7,5 % en peso, preferiblemente menos de 5 % en peso, más preferiblemente menos de 2,5 % en peso de solventes orgánicos elegidos de entre el grupo consistente en N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dioxano, tetrahydrofurano y N-etil-2-pirrolidona. Preferiblemente la dispersión (PD) está completamente libre de estos solventes orgánicos.
- 40 El polímero de poliuretano-poliurea presente en la dispersión posee, referido a los sólidos, preferiblemente un número de ácido de 10 a 35 mg de KOH/g, en particular de 15 a 23 mg de KOH/g (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos).
- 45 El polímero de poliuretano-poliurea presente en la dispersión preferiblemente contiene escasamente o no contiene

grupos hidroxilo. El número de OH del polímero es, referido a los sólidos, preferiblemente inferior a 15 mg de KOH/g, en particular inferior a 10 mg de KOH/g, todavía más preferiblemente inferior a 5 mg de KOH/g (para el método de medición, véase la parte de los Ejemplos).

5 Otro objetivo de la presente invención es una laca base acuosa pigmentada (laca base acuosa) que contiene por lo menos una, preferiblemente exactamente una dispersión (PD) acuosa. Todas las formas de realización preferidas mencionadas anteriormente, respecto a la dispersión (PD), son válidas evidentemente también con referencia a la laca base que contiene una dispersión (PD).

10 Se entiende por una laca base un material de recubrimiento intermedio que da color, usado en el lacado de automóviles y en general lacado industrial. Este es aplicado en general sobre una base metálica tratada previamente con un relleno calcinado (curado completo). También lacados viejos, que dado el caso tienen que ser aún tratados previamente (por ejemplo mediante lijado), pueden servir como base. Para proteger una capa de laca base en particular contra la influencia del ambiente, por regla general sobre ésta se aplica por lo menos aún una capa de laca clara adicional. Esto ocurre por regla general en el procedimiento húmedo en húmedo, es decir se aplica la laca clara sin que la capa de laca base esté curada. El curado ocurre entonces finalmente de modo conjunto con la laca clara.

15 La proporción de las dispersiones (PD) de acuerdo con la invención, referida a la totalidad de peso de la laca base acuosa pigmentada, es preferiblemente 2,5 a 60 % en peso, de modo particular preferiblemente 10 a 50 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 15 a 40 % en peso o incluso 10 a 30 % en peso.

20 La proporción de los polímeros de poliuretano-poliurea que provienen de las dispersiones de acuerdo con la invención, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada, es preferiblemente 1 a 30 % en peso, de modo particular preferiblemente 4 a 25 % en peso y de modo muy particular preferiblemente 6 a 20 % en peso o incluso 8 a 15 % en peso.

La determinación o definición de la cantidad de los polímeros de poliuretano-poliurea provenientes de las dispersiones de acuerdo con la invención, sobre la laca base puede ocurrir mediante la determinación de los sólidos de una dispersión (PD) de acuerdo con la invención que debiera ser usada en la laca base.

25 En el caso de una posible especificación sobre lacas base que contienen dispersiones (PD) preferidas, en un intervalo especial de cantidad, es válido lo siguiente. Las dispersiones (PD), que no caen en el grupo preferido, evidentemente pueden estar presentes además en la laca base. El intervalo especial de cantidad es válido entonces sólo para el grupo preferido de dispersiones (PD). Sin embargo, se prefiere que para la cantidad total de las dispersiones (PD) que consisten en dispersiones de los grupos preferidos y dispersiones que no caen en el grupo preferido, así mismo es  
30 válido el intervalo especial de cantidad.

35 Por consiguiente si se realizó una limitación sobre un intervalo de cantidad de 4 a 25 % en peso y un grupo preferido de dispersiones (PD), entonces obviamente es válido este intervalo de cantidad primero sólo para el grupo preferido de dispersiones (PD). Se prefirió entonces que en total de todas las dispersiones originalmente incluidas consistentes en dispersiones de los grupos preferidos y dispersiones que no caen en el grupo preferido, estén presentes así mismo de 4 a 25 % en peso. Por consiguiente si se usa 15 % en peso de dispersiones (PD) de los grupos preferidos, entonces puede usarse máximo 10 % en peso de las dispersiones de los grupos no preferidos.

El principio mencionado es válido en el marco de la presente invención para todos los componentes mencionados de la laca base y sus intervalos de cantidad, por ejemplo los otros pigmentos mencionados abajo o también los otros agentes de entrecruzamiento mencionados abajo, como resinas de melamina.

40 La laca base acuosa de acuerdo con la invención es pigmentada, por consiguiente contiene por lo menos un pigmento. Tales pigmentos de color y pigmentos de efecto son conocidos por los expertos y son descritos por ejemplo en Römpf-Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, páginas 176 y 451. Los conceptos de pigmento y pigmento de color que dan color son así mismo intercambiables como pigmento que da efecto óptico y pigmento de efecto.

45 Los pigmentos de efecto que pueden ser utilizados son por ejemplo pigmentos de efecto metálico en forma de plaquetas como pigmentos de aluminio en forma de hojas, bronce dorados, bronce coloreados al fuego y/o pigmentos de óxido de hierro-aluminio, pigmentos de brillo perlino como brillo de plata, carbonato básico de plomo, oxiclورو de bismuto y/o pigmentos de mica-óxido metálico y/u otros pigmentos de efecto como grafito en forma de plaquetas, óxido de hierro en forma de plaquetas, pigmentos de efecto de varias capas de películas de PVD y/o  
50 pigmentos de polímero de cristal líquido. De modo particular se prefiere en cualquier caso cuando también se usan de manera no obligatoriamente exclusiva, pigmentos de efecto metálico en forma de plaquetas, en particular pigmentos de aluminio en forma de plaquetas.

55 Como pigmentos de color típicos se mencionan en particular pigmentos inorgánicos que dan color como pigmentos blancos como dióxido de titanio, blanco de zinc, sulfuro de zinc o Lithopone; pigmentos negros como hollín, negro de manganeso e hierro o negro de espinela; pigmentos coloreados como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde de cobalto o verde ultramarina, azul de cobalto, azul de ultramarina o azul de manganeso, violeta de ultramarina o violeta de cobalto y manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfoselenuro de cadmio, rojo de molibdato o

rojo de ultramarina; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de titanio y níquel, amarillo de cromo y titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio y zinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

5 La cantidad de los pigmentos puede estar por ejemplo en el intervalo de 1 a 30 % en peso, preferiblemente 1,5 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente 2,0 a 15 % en peso, referida al peso total de la laca base acuosa pigmentada.

10 La laca base de acuerdo con la invención contiene, por el uso de la dispersión (PD) y del polímero allí presente, aglutinantes curables. Se entiende como aglutinante en el marco de la presente invención, de acuerdo con el documento DIN EN ISO 4618 pertinente, la fracción no volátil de un agente de recubrimiento sin pigmentos y materiales de relleno. De acuerdo con ello, son aglutinantes especiales por ejemplo también aditivos típicos de laca, el polímero presente en la dispersión (PD) u otros polímeros utilizables como se describe posteriormente y agentes de entrecruzamiento típicos como se describe posteriormente. Sin embargo, a continuación se usa la expresión, ya en gracia de la mejor claridad, principalmente haciendo referencia a determinados polímeros curables por vía física y dado el caso también térmica, por ejemplo los polímeros en las dispersiones (PD) o también poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos diferentes de ellos y/o polimerizados mixtos de los polímeros mencionados.

15 En el marco de la presente invención, el concepto "curado físico" significa la formación de una película por liberación de solventes, a partir de soluciones de polímero o dispersiones de polímero. Para ello, usualmente no son necesarios agentes de entrecruzamiento.

20 En el marco de la presente invención, el concepto "curado térmico" significa el entrecruzamiento de una capa de laca iniciado por calor, en el cual como aglutinante se usan en la laca ubicada como base, bien sea aglutinantes que autoentrecruzan o también un agente de entrecruzamiento colocado por separado en combinación con un polímero (entrecruzamiento externo). El agente de entrecruzamiento contiene grupos funcionales reactivos, que son complementarios a los grupos funcionales reactivos presentes en los aglutinantes. Mediante la reacción de los grupos, ocurre entonces un entrecruzamiento y con ello finalmente la formación de una película de laca con entrecruzamiento macroscópico.

25 Es claro que los componentes aglutinantes presentes en una laca siempre son curados, al menos parcialmente, por vía física. También se indica que una laca contiene componentes aglutinantes, que son curables por vía térmica, evidentemente con ello no se excluye que en el curado ocurra también un curado físico parcial.

30 La laca base de acuerdo con la invención contiene como aglutinante preferiblemente aún por lo menos un polímero diferente del polímero de poliuretano-poliurea presente en la dispersión (PD), en particular por lo menos un polímero elegido de entre el grupo consistente en poliuretanos, poliésteres, poliacrilatos y/o polimerizados mixtos de los polímeros mencionados, en particular poliésteres y/o poliuretano-poliacrilato. Los poliésteres preferidos son descritos por ejemplo en el documento DE 4009858 A1 en la columna 6, filas 53 a columna 7, fila 61 y columna 10, filas 24 a columna 13, fila. Los polimerizados mixtos de poliuretano-poliacrilato preferidos (poliuretanos con acrilato) y su preparación son descritos por ejemplo en el documento WO 91/15528 A1, página 3, fila 21 a página 20, fila 33 así como en el documento DE 4437535 A1, página 2, fila 27 a página 6, fila 22. Los polímeros descritos como aglutinantes tienen preferiblemente grupos funcionales hidroxilo y poseen en particular preferiblemente un número de OH en el intervalo de 20 a 200 mg de KOH/g, de modo particular preferiblemente de 50 a 150 mg de KOH/g. De modo particular preferiblemente las lacas base de acuerdo con la invención contienen por lo menos un polimerizado mixto de poliuretano-poliacrilato que tiene grupo funcional hidroxilo, aún más preferiblemente por lo menos un polimerizado mixto de poliuretano-poliacrilato que tiene grupo funcional hidroxilo así como por lo menos un poliéster que tiene grupo funcional hidroxilo.

40 La cantidad de los otros polímeros como aglutinantes puede variar ampliamente y está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 20,0 % en peso, preferiblemente 1,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 10,0 % en peso, referido en cada caso al peso total de la laca base de acuerdo con la invención.

45 Además, la laca base de acuerdo con la invención contiene preferiblemente por lo menos un agente de entrecruzamiento típico de por sí conocido. Preferiblemente contiene como agente de entrecruzamiento por lo menos una resina de aminoplasto y/o un poliisocianato bloqueado, preferiblemente una resina de aminoplasto. Entre las resinas de aminoplasto se prefieren en particular resinas de melamina.

50 La proporción de agente de entrecruzamiento, en particular resina de aminoplasto y/o poliisocianatos bloqueados, de modo particular preferiblemente resinas de aminoplasto, entre ellas preferiblemente resinas de melamina, está preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 20,0 % en peso, preferiblemente 1,0 a 15,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 1,5 a 10,0 % en peso, referida en cada caso al peso total de la laca base de acuerdo con la invención.

Preferiblemente el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención contiene además por lo menos un espesante.

55 Como espesantes son adecuados espesantes inorgánicos del grupo de los silicatos en placas como silicatos de litio-aluminio-magnesio. Sin embargo, se conoce que las lacas, cuyo perfil de propiedades reológicas es determinado por el uso principal o predominante de correspondientes espesantes inorgánicos, son dignas de mejoramiento respecto a

su contenido de sólidos, es decir solamente pueden ser formuladas con justamente pequeños contenidos de sólidos de por ejemplo menos de 20 %, sin deteriorar importantes propiedades técnicas de aplicación. Una ventaja particular de las lacas base de acuerdo con la invención radica en que pueden ser formuladas sin o sin grandes cantidades de tales silicatos inorgánicos en placas usados como espesantes. En consecuencia, la proporción de silicatos inorgánicos en placas usados como espesantes, referida al peso total de la laca base, preferiblemente es preferiblemente inferior a 0,5 % en peso, en particular preferiblemente inferior a 0,1 % en peso y aún más preferiblemente inferior a 0,05 % en peso. De modo muy particular preferiblemente la laca base es completamente libre de tales silicatos inorgánicos en placas usados como espesantes.

En lugar de ello, la laca base contiene preferiblemente por lo menos un espesante orgánico, por ejemplo un espesante de copolimerizado de ácido (met)acrílico-(met)acrilato o un espesante de poliuretano. Preferiblemente se usan espesantes asociativos, como por ejemplo los espesantes asociativos de poliuretano de por sí conocidos. Se denominan como espesantes asociativos los polímeros solubles en agua conocidos, que en los extremos de la cadena o en cadenas laterales exhiben grupos fuertemente hidrófobos y/o cuyas cadenas hidrofílicas contienen en el interior bloques o agrupaciones hidrófobos. Por ello, estos polímeros poseen un carácter de tensioactivo y son capaces de formar micelas en fase acuosa. Así como los tensioactivos permanecen con las zonas hidrofílicas en la fase acuosa, mientras las zonas hidrófobas se acumulan en las partículas de dispersiones de polímero, se adsorben sobre la superficie de otras partículas sólidas como pigmentos y/o materiales de relleno y/o forman micelas en la fase acuosa. Finalmente se alcanza un efecto espesante, sin que ocurra un elevado comportamiento de deposición. Los espesantes correspondientes son obtenibles comercialmente, por ejemplo bajo la denominación comercial Adekanol (compañía Adeka Corporation).

La cantidad de espesantes orgánicos está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5,0 % en peso, preferiblemente 0,02 a 3,0 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,05 a 3,0 % en peso, referida en cada caso al peso total de la laca base de acuerdo con la invención.

Además, la laca base de acuerdo con la invención puede contener aun por lo menos otro aditivo. son ejemplos de tales aditivos las sales que pueden descomponerse por vía térmica, libres de residuos o esencialmente libres de residuos, polímeros como aglutinantes curables por vía física, térmica y/o con radiación actínica, diferentes de los polímeros ya mencionados como aglutinantes, otros agentes de entrecruzamiento, solventes orgánicos, diluyentes de reactivos, pigmentos transparentes, materiales de relleno, colorantes solubles dispersomoleculares, nanopartículas, agentes protectores contra la luz, antioxidantes, agentes para airear, emulsificantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, iniciadores para polimerizaciones por radicales, promotores de adherencia, agentes de fluidez, agentes auxiliares que forman película, agentes de control de Sag (SCAs), agentes ignífugos, inhibidores de corrosión, ceras, desecantes, biocidas y agentes que dan opacidad. Tales aditivos son usados en cantidades corrientes y conocidas.

El contenido de sólidos de las lacas base de acuerdo con la invención puede variar dependiendo de los requerimientos del caso individual. En primera línea, el contenido de sólidos está determinado por la viscosidad necesaria para la aplicación, en particular aplicación por atomización. Es de particular ventaja que la laca base de acuerdo con la invención, para sólidos comparativamente elevados, a pesar de ello puede exhibir una viscosidad que permite una aplicación conveniente.

Preferiblemente, el contenido de sólidos de la laca base de acuerdo con la invención está en por lo menos 25 %, preferiblemente por lo menos 30 %, en particular preferiblemente de 30 a 50 %.

Para las condiciones mencionadas, es decir para los contenidos mencionados de sólidos, las lacas base preferidas de acuerdo con la invención exhiben a 23°C y una carga de cizallamiento de 1000 1/s, una viscosidad de 40 a 150 mPa·s, en particular 70 a 85 mPa·s (para más detalles sobre el método de medición, véase la parte de ejemplos). En el marco de la presente invención, una viscosidad en este intervalo para la carga de cizallamiento indicada, es denominada como viscosidad de atomización (viscosidad de procesamiento). De manera conocida se aplican agentes de recubrimiento a viscosidad de atomización, es decir bajo las condiciones entonces presentes (elevada carga de cizallamiento) poseen una viscosidad que en particular no es tan alta, para hacer posible una aplicación efectiva. Esto significa que el ajuste de la viscosidad de atomización es importante para poder aplicar una laca principalmente mediante procedimientos de atomización y para garantizar que sobre el sustrato que va a ser recubierto puede formarse una película de recubrimiento completa y uniforme. Es de particular ventaja que también una laca base de acuerdo con la invención ajustada a la viscosidad de atomización, posea un contenido de sólidos elevados. El intervalo preferido del contenido de sólidos, en particular los límites inferiores, permiten por consiguiente reconocer que la laca base de acuerdo con la invención, en el estado de capacidad de aplicación, exhibe preferiblemente contenidos de sólidos comparativamente altos.

La laca base de acuerdo con la invención es acuosa (para la definición de "acuoso" véase arriba).

La cantidad de agua en la laca base de acuerdo con la invención es preferiblemente de por lo menos 35 % en peso, preferiblemente por lo menos 40 % en peso y aún más preferiblemente de 45 a 60 % en peso.

Todavía es más preferido que la suma porcentual de los sólidos de la laca base y la cantidad de agua en la laca base

- está en por lo menos 70 % en peso, preferiblemente en por lo menos 80 % en peso. Bajo ella están preferiblemente intervalos de 70 a 90 % en peso, en particular 80 a 90 % en peso. En estos datos se indican los sólidos, que tradicionalmente poseen solo la unidad "%", en "% en peso". Puesto que finalmente los sólidos representan también un dato porcentual de peso, se justifica esta forma de presentación. Por consiguiente si por ejemplo una laca base
- 5 tiene un contenido de sólidos de 35 % y un contenido de agua de 50 % en peso, entonces la suma porcentual definida anteriormente de sólidos de la laca base y la cantidad de agua en la laca base, es de 85 % en peso.
- Esto significa que las lacas base de acuerdo con la invención preferidas contienen básicamente componentes que son carga para el medio ambiente, como en particular solventes orgánicos, en una cantidad comparativamente baja de
- 10 por ejemplo menos de 30 % en peso, preferiblemente menos de 20 % en peso. Los intervalos preferidos son de 10 a 30 % en peso, en particular 10 a 20 % en peso.
- Otra ventaja de la laca base de acuerdo con la invención radica en que puede ser fabricada sin el uso de solventes orgánicos dañinos para el medio ambiente y la salud como N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dioxano, tetrahidrofurano y N-etil-2-pirrolidona. En consecuencia, la laca base contiene preferiblemente menos de 10 % en
- 15 peso, preferiblemente menos de 5 % en peso, aún más preferiblemente menos de 2,5 % en peso de solventes orgánicos elegidos de entre el grupo consistente en N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, dioxano, tetrahidrofurano y N-etil-2-pirrolidona. Preferiblemente la laca base está completamente libre de estos solventes orgánicos.
- La fabricación del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede ocurrir usando los procedimientos de mezcla y agregados de mezcla comunes y conocidos para la fabricación de lacas base.
- 20 Es objetivo de la presente invención también un procedimiento para la fabricación de lacados de varias capas, en el cual
- (1) se aplica una laca base acuosa sobre un sustrato,
- (2) a partir de la laca aplicada en la etapa (1) se forma una película de polímero,
- (3) sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación
- (4) se cura la capa de laca base junto con la capa de laca clara,
- 25 el cual se caracteriza porque la laca base acuosa usada en la etapa (1) es una laca base de acuerdo con la invención.
- Todas las realizaciones mencionadas previamente respecto a la laca base de acuerdo con la invención son válidas también para el procedimiento de acuerdo con la invención.
- Dicho procedimiento es usado para la fabricación de lacados de varias capas que dan color, lacados de varias capas que dan efecto y lacados de varias capas que dan color y efecto.
- 30 La aplicación de la laca base acuosa que va a ser usada de acuerdo con la invención ocurre comúnmente sobre sustrato metálico recubierto previamente con un relleno curado.
- Si debiera recubrirse un sustrato metálico, entonces este es recubierto antes de la aplicación del material de relleno, preferiblemente aún con un lacado por electroinmersión.
- 35 La aplicación de la laca base acuosa pigmentada de acuerdo con la invención, sobre un sustrato metálico puede ocurrir en los espesores de capa corrientes en el marco de la industria de los automóviles, en el intervalo de por ejemplo 5 a 100 micrómetros, preferiblemente 5 a 60 micrómetros. Al respecto, por regla general se usan métodos de aplicación por atomización, como por ejemplo atomización con aire a presión, atomización sin aire, rotación elevada, carga por atomización electrostática (ESTA), dado el caso asociada con aplicación por atomización en caliente como por ejemplo atomización en caliente con aire caliente.
- 40 Después de la aplicación de la laca base acuosa pigmentada puede secarse ésta de acuerdo con métodos conocidos. Por ejemplo pueden airearse lacas base (de 1 componente), que son preferidas, a temperatura ambiente por 1 a 60 minutos y después de ello preferiblemente secarse a temperaturas dado el caso ligeramente elevadas de 30 a 90°C. En el marco de la presente invención se entiende por aireación y secado una evaporación de solventes orgánicos y/o agua, mediante lo cual se forma la laca seca, pero aún no curada o todavía no se forma una película de laca
- 45 completamente entrecruzada.
- Entonces se aplica una laca clara común en el mercado, de acuerdo con métodos así mismo corrientes, en los que los espesores de capa a su vez están en los intervalos corrientes, por ejemplo 5 a 100 micrómetros. Se prefieren lacas claras de dos componentes.
- 50 Después de la aplicación de la laca clara, ésta puede ser aireada a temperatura ambiente durante por ejemplo 1 a 60 minutos y dado el caso secada. Entonces se cura la laca clara junto con la laca base aplicada. Al respecto tienen lugar por ejemplo reacciones de entrecruzamiento, en las que sobre un sustrato se fabrica un lacado de varias capas que da color y/o efecto de acuerdo con la invención. El curado ocurre preferiblemente por vía térmica a temperaturas de

60 a 200°C.

5 Todos los espesores de capa indicados en el marco de la presente invención son entendidos como espesores de capa seca. Se trata por consiguiente de espesores de capa de la respectiva capa curada. Se indica también que una laca es aplicada en un determinado espesor de capa, de modo que por ello se entiende que la laca es aplicada de modo que el mencionado espesor de capa resulta después del curado.

Con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención pueden lacarse por consiguiente sustratos metálicos, preferiblemente carrocerías de automóviles o partes de ellas.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención puede ser usado además para el lacado doble en el lacado OEM. Se entiende por ello que un sustrato que fue recubierto con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención, es lacado una segunda vez, así mismo con ayuda del procedimiento de acuerdo con la invención.

La invención se refiere además a lacados de varias capas, que pueden ser producidos de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. Estos lacados de varias capas deberían ser denominados a continuación como lacados de varias capas de acuerdo con la invención.

15 Todas las realizaciones mencionadas previamente respecto a la laca base acuosa de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención, son válidas de modo correspondiente también para dicho lacado de varias capas.

20 Otro aspecto de la invención se refiere al procedimiento de acuerdo con la invención, en el que dicho sustrato de la etapa (1) es un lacado de varias capas, que tiene defectos. Este lacado de varias capas-sustrato, que tiene defectos, es por consiguiente un lacado original, que es restaurado ("reparación de mancha") o sobrelacado completamente (lacado doble).

Según ello, el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado también para la restauración de defectos sobre lacados de varias capas. Como defectos o defectos de película se denominan en general daños de y en el recubrimiento, que mayormente son denominados de acuerdo con su forma o su apariencia. El experto conoce una multiplicidad de posibles tipos de tales defectos de película.

25 Además, la presente invención se refiere al uso de la dispersión (PD) de acuerdo con la invención o la laca base de acuerdo con la invención, para el mejoramiento de las propiedades técnicas de aplicación de lacas base o lacados de varias capas, que fueron producidos usando la laca base. En particular la invención se refiere al uso mencionado para el mejoramiento de las propiedades ópticas de lacados de varias capas, en particular la estabilidad frente a las microperforaciones y escurrimiento así como para el mejoramiento de las propiedades mecánicas, en particular la adherencia y la estabilidad frente a los golpes de piedras.

30 A continuación se aclara la invención mediante ejemplos.

## Ejemplos

### Métodos de determinación

#### 1. Contenido de sólidos

35 En tanto no se indique de otro modo, el contenido de sólidos, en lo sucesivo denominado también como fracción sólida, fue determinado de acuerdo con DIN EN ISO 3251 a 130°C; 60 min, pesaje de 1,0 g. Si en el marco de la presente invención se remite a una norma oficial, ello significa evidentemente la versión vigente de la norma al día de registro o, en caso que en ese momento no exista una versión vigente, la última versión vigente.

#### 2. Contenido de isocianato

40 La determinación del contenido de isocianato, denominado en lo sucesivo también como contenido de NCO, fue realizada mediante adición de un exceso de una solución al 2% de N,N-dibutilamina en xileno, a una solución homogénea de la muestra en acetona/N-etilpirrolidona (1:1 % en volumen) mediante titulación potenciométrica por retroceso del exceso de amina, con un ácido clorhídrico 0,1N siguiendo los documentos DIN EN ISO 3251, DIN EN ISO 11909 y DIN EN ISO 14896. Sobre la cantidad de un polímero (sólidos) en solución, puede calcularse el contenido

#### 3. Número de hidroxilo

45 El número de hidroxilo fue determinado siguiendo a R.-P. Krüger, R. Gnauck y R. Algeier, Plaste und Kautschuk, 20, 274 (1982), mediante anhídrido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina como catalizador en una solución de tetrahidrofurano (THF) / dimetilformamida (DMF) a temperatura ambiente, en el que se hidrolizó completamente el exceso remanente de anhídrido acético después de la acetilación y se realizó titulación potenciométrica por retroceso del ácido acético, con solución alcohólica de hidróxido de potasio. En todos los casos son suficientes tiempos de acetilación de 60 min, para garantizar una transformación completa.

## 4. Número de ácido

El número de ácido fue determinado siguiendo el documento DIN EN ISO 2114 en solución homogénea de tetrahidrofurano (THF) / agua (9 partes en volumen de THF y 1 parte en volumen de agua destilada) con solución etanólica de hidróxido de potasio.

## 5 5. Grado de neutralización

Se calculó el grado de neutralización de un componente x a partir de la cantidad de sustancia de los grupos ácido carboxílico presentes en el componente (determinados mediante el número de ácido) y la cantidad de sustancia del agente neutralizante usado.

## 6. Masa equivalente de amina

- 10 La masa equivalente de amina (solución) sirve para la determinación del contenido de amina de una solución y fue determinado como sigue. Se disolvió en ácido acético glacial a temperatura ambiente la muestra que estaba en investigación, y se tituló contra ácido perclórico 0,1N en ácido acético glacial en presencia de cristal violeta. A partir del peso de la muestra y el consumo de ácido perclórico se obtuvo la masa equivalente de amina (solución), la masa de la solución de amina básica que es necesaria para neutralizar un mol de ácido perclórico.

## 15 7. Grado de enmascaramiento de los grupos amino primarios

El grado de enmascaramiento de los grupos amino primarios fue determinado mediante espectrometría IR con un espectrómetro FT-IR Nexus (compañía Nicolet) con ayuda de una celda IR (d=25m, ventana de KBr) en el máximo de absorción a  $3310\text{ cm}^{-1}$  mediante series de concentración de la amina usada y estandarización al máximo de absorción a  $1166\text{ cm}^{-1}$  (estándar interno) a  $25^{\circ}\text{C}$ .

## 20 8. Contenido de solvente

- 25 Se determinó el contenido de un solvente orgánico en una mezcla, por ejemplo una dispersión acuosa, por medio de cromatografía de gases (Agilent 7890A, columna capilar de sílice de 50m con fase de polietilenglicol o columna capilar de sílice de 50m con fase de polidimetilsiloxano, helio como gas de transporte, inyector de división  $250^{\circ}\text{C}$ , temperatura de horno  $40 - 220^{\circ}\text{C}$ , detector de ionización de llama, temperatura del detector  $275^{\circ}\text{C}$ , estándar interno de n-propilglicol).

## 9. Promedio aritmético de masa molar

- 30 Se determinó el promedio aritmético de masa molar (Mn), en tanto no se indique de otro modo, por medio de un osmómetro de presión de vapor tipo 10.00 (compañía Knauer) en series de concentración en tolueno a  $50^{\circ}\text{C}$  con benzofenona como sustancia de calibración, para la determinación de la constante experimental de calibración del aparato de medición usado, de acuerdo con E. Schröder, G. Müller, K.-F. Arndt, "Leitfaden der Polymercharakterisierung", Akademie-Verlag, Berlín, pp. 47 - 54, 1982.

## 10. Promedio de tamaño de partícula

- 35 En el marco de la presente invención, se determina el promedio de tamaño de partícula (agente volumétrico) de las partículas de poliuretano-poliurea presentes en las dispersiones (PD) de acuerdo con la invención, mediante espectroscopía de correlación de fotones (PCS).

- 40 Concretamente, para la medición se usó un "Malvern Nano S90" (compañía Malvern Instruments) a  $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ . El aparato cubre un intervalo de tamaño de 3 a 3000 nm y fue equipado con un láser de 4mW He-Ne a 633 nm. Las dispersiones (PD) fueron diluidas con agua desionizada, libre de partículas, como medio de dispersión, para ser medidas a continuación en una celda de poliestireno de 1 ml a una intensidad adecuada de dispersión. La evaluación ocurrió por medio de un aparato digital de correlación con ayuda del software de evaluación Zetasizer vers. 6.32 (compañía Malvern Instruments). Se midió cinco veces y las mediciones fueron repetidas en una segunda muestra recientemente preparada. La desviación estándar de una determinación de 5 veces fue  $\leq 4\%$ . La máxima desviación del promedio aritmético del agente volumétrico (media aritmética V) de cinco mediciones individuales fue  $\pm 15\%$ . El promedio indicado de tamaño de partícula (agente volumétrico) es la media aritmética de los promedios de tamaño de partícula (agente volumétrico) de las preparaciones individuales. La comprobación ocurrió con estándares de poliestireno con tamaños de partícula certificados entre 50 a 3000 nm.

- 50 En el ejemplo D3 descrito en más detalle abajo, debido al tamaño de las partículas, no pudo ejecutarse ninguna determinación por medio de espectroscopía de correlación de fotones. En lugar de ello se determinó el valor promedio en volumen del tamaño de partícula (D[4,3]) de acuerdo con ISO 13220 con un aparato de medición de tamaño de partícula del tipo "Mastersizer 2000" (compañía Malvern Instruments) por medio de inflexión de láser. El aparato de medición trabajó con una fuente de luz roja (máx. 4 mW He-Ne, 633 nm) y una azul (máx. 0,3 mW LED, 470 nm) y capturó partículas de las presentes dispersiones en el intervalo de aproximadamente  $0,1\text{ }\mu\text{m}$  a aproximadamente  $2000\text{ }\mu\text{m}$ . Para el ajuste del intervalo adecuado de concentración para la medición se diluyeron las muestras con agua desionizada libre de partículas como medio de dispersión (índice de refracción: 1,33), se ajustó el sombreado de luz

dependiente de las muestras entre 3% y 15% y se midió en la unidad de dispersión "Hydro 2000G" (compañía Malvern Instruments). Al respecto se realizaron en cada caso seis mediciones a velocidades de agitación de 2000 1/min y 3000 1/min y se repitieron las mediciones en una segunda muestra recientemente preparada. El cálculo de la distribución de tamaño ponderada por volumen ocurrió con el software Malvern Instruments (versión 5.60) por medio de aproximación de Fraunhofer. El valor promedio indicado de volumen del tamaño de partícula ( $D[4,3]$ ) es el valor promedio aritmético de los valores promedio de volumen de las preparaciones individuales. Se comprobó el aparato de medición de tamaño de partícula con estándares de tamaño de partícula en el intervalo de 0,2 a 190  $\mu\text{m}$ .

#### 11. Fracción de gel

En el marco de la presente invención la fracción de gel de las partículas de poliuretano-poliurea (partículas de microgel) presentes en las dispersiones (PD) de acuerdo con la invención es determinada gravimétricamente. Al respecto, mediante liofilización se aisló primero de una muestra de una dispersión (PD) acuosa (pesaje de 1,0 g) el polímero presente. Después de la determinación de la temperatura de congelación, la temperatura desde la cual la resistencia eléctrica de la muestra por reducción adicional de la temperatura ya no cambia más, ocurrió el secado principal de la muestra completamente congelada, usualmente en el intervalo de presión del vacío de secado entre 5 mbar y 0,05 mbar, a una temperatura de secado 10°C más baja que la temperatura de congelación. Mediante elevación de la temperatura en etapas de las superficies de almacenamiento calentadas, hasta 25°C se alcanzó una rápida liofilización de los polímeros, en lo cual después de una duración de secado de usualmente 12 horas, la cantidad de polímero aislado (fracción sólida, determinada mediante la liofilización) fue constante y no cambió tampoco por liofilización aún más prolongada. Mediante secado adicional a una temperatura de superficie de almacenamiento de 30°C y presión ambiente reducida al máximo (usualmente entre 0,05 y 0,03 mbar) se alcanzó un secado óptimo del polímero.

A continuación se sinterizó el polímero aislado por un minuto a 130°C en el horno de convección y después se realizó extracción por 24 horas a 25°C en un exceso de tetrahidrofurano (relación de tetrahidrofurano a fracción sólida = 300:1). Entonces se separó la fracción insoluble del polímero aislado (fracción de gel) mediante una frita adecuada, se secó por 4 horas a 50°C en el horno de convección, y a continuación se pesó nuevamente.

Se aseguró además que a la temperatura de sinterización de 130°C y variación de los tiempos de sinterización entre un minuto y 20 minutos, la cantidad determinada de gel de las partículas de microgel es independiente del tiempo de sinterización. También se excluye que en el aislamiento del sólido polimérico, reacciones de entrecruzamiento que ocurren después, eleven la fracción de gel.

La fracción de gel determinada de acuerdo con la invención de esta forma, es denominada también fracción de gel (liofilizada).

De modo paralelo se determinó gravimétricamente una fracción de gel, denominada en lo sucesivo también como fracción de gel (130°C), en lo cual a partir de dispersión acuosa (pesaje de 1,0 g) se aisló una muestra de polímero a 130°C, 60 min (sólidos). Se determinó la masa de los polímeros, para realizar extracción del polímero a continuación de manera análoga al procedimiento descrito anteriormente, por 24 horas a 25°C en un exceso de tetrahidrofurano, separar la fracción insoluble (fracción de gel), secar y pesar nuevamente.

#### 12. Solubilidad en agua

Se determinó la solubilidad de un solvente orgánico en agua a 20°C como sigue. Se añadieron conjuntamente el respectivo solvente orgánico y agua, a un recipiente adecuado de vidrio. Se mezcló y a continuación se dejó equilibrar la mezcla. Al respecto, se eligieron las cantidades de agua y el solvente, de modo que después de alcanzarse el equilibrio surgieron dos fases separadas una de otra. Después de alcanzarse el equilibrio, mediante una jeringa se toma una muestra de la fase acuosa (es decir la fase que contiene más agua que solvente orgánico), se diluye en la relación 1/10 con tetrahidrofurano y mediante cromatografía de gases se determina la cantidad de solvente (para las condiciones véase el punto 8. Contenido de solvente).

En tanto independientemente de las cantidades de agua y el solvente no se formen dos fases, el solvente es miscible en toda relación de peso con agua. Este solvente con ello ilimitadamente soluble en agua (por ejemplo acetona), por ello en ningún caso es un solvente (Z.2).

Dispersiones de poliuretano-poliurea de microgel

#### Ejemplo D1

Preparación de una dispersión de microgel de acuerdo con la invención de una poliesteruretanoúrea, mediante adición de dietilentriaminodicetamina al exceso de un prepolímero de poliuretanos parcialmente neutralizado a base de dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, en metiletacetona y subsiguiente entrecruzamiento mediante grupos amino primarios terminales, después de dispersión en agua

Se preparó una dispersión de microgel de una poliesteruretanoúrea, de la siguiente manera:

a) Preparación de una solución de prepolímero parcialmente neutralizado

En un recipiente de reacción, equipado con agitador, termómetro interno, enfriador de reflujo y calentamiento eléctrico, se disolvieron bajo nitrógeno 559,7 partes en peso de un poliésterpoliol lineal y 27,2 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (compañía GEO Speciality Chemicals) en 344,5 partes en peso de metiletilcetona. El poliésterdiol lineal fue preparado previamente a partir de ácido graso dimerizado (Pripol® 1012, compañía Croda), ácido isoftálico (compañía BP Chemicals) y hexano-1,6-diol (compañía BASF SE) (relación en peso de las sustancias de partida: ácido graso dimérico a ácido isoftálico a hexano-1,6-diol = 54,00:30,02:15,98) y exhibía un número de hidroxilo de 73 mg de KOH / g de fracción sólida, un número de ácido de 3,5 mg de KOH / g de fracción sólida y un promedio aritmético calculado de masa molar de 1379 g/mol y promedio aritmético de masa molar determinado mediante osmometría de presión de vapor de 1350 g/mol. A la solución resultante se añadieron a 30°C consecutivamente 213,2 partes en peso de dicrohexilmetanoo-4,4'-diisocianato (Desmodur® W, compañía Bayer MaterialScience) con contenido de isocianato de 32,0 % en peso y 3,8 partes en peso de dibutilestañodilaurato (compañía Merck). A continuación, bajo agitación se calentó a 80°C. A esta temperatura se agitó adicionalmente hasta que el contenido de isocianato de la solución fue 1,49 % en peso y estuvo constante. Después de ello se añadieron 626,2 partes en peso de metiletilcetona al prepolímero y se enfrió la mezcla de reacción a 40°C. Después de alcanzar 40°C se añadieron gota a gota 11,8 partes en peso de trietilamina (compañía BASF SE) en un periodo de dos minutos y se agitó la carga por otros 5 minutos.

b) Reacción del prepolímero con dietilentriaminodicetimina

A continuación se mezclaron 30,2 partes en peso de una solución 71,9 % en peso de dietilentriaminodicetimina en metilisobutilcetona (relación de grupos isocianato del prepolímero a dietilentriaminodicetimina (con un grupo amino secundario): 5:1 mol/mol, corresponde a dos grupos NCO por grupo amino primario bloqueado) en un periodo de un minuto, en lo cual después de la adición a la solución de prepolímero, momentáneamente la temperatura de reacción subió en 1°C. La solución de dietilentriaminodicetimina en metilisobutilcetona fue preparada previamente mediante circulación azeotrópica de agua de reacción en la reacción de dietilentriamina (compañía BASF SE) con metilisobutilcetona en metilisobutilcetona a 110 - 140°C. Mediante dilución con metilisobutilcetona se ajustó a una masa equivalente de amina (solución) de 124,0 g/eq. Por espectroscopía IR se determinó, mediante absorción residual a 3310 cm<sup>-1</sup> un bloqueo de los grupos amino primarios de 98,5%.

El contenido de sólidos de la solución de polímero que tiene grupos isocianato fue determinado en 45,3 %.

c) Dispersión y destilación al vacío

Después de agitación por 30 minutos a 40°C se dispersó el contenido del reactor, en un periodo de 7 minutos, en 1206 partes en peso de agua desionizada (23°C). De la dispersión resultante se separó metiletilcetona por destilación al vacío a 45°C y se compensaron eventuales pérdidas de solvente y agua con agua desionizada, de modo que resultó un contenido de sólidos de 40 % en peso.

Se obtuvo una dispersión blanca, de baja viscosidad, estable, rica en contenido de sólidos, con partículas entrecruzadas, que también después de 3 meses no exhibía en absoluto deposición. La dispersión de microgel así obtenida exhibía los siguientes índices:

Contenido de sólidos (130°C, 60min, 1g):	40,2 % en peso
Contenido de metiletilcetona (GC):	0,2 % en peso
Contenido de Metilisobutilcetona (GC):	0,1 % en peso
Viscosidad (23°C, viscosímetro de rotación, tasa de cizallamiento = 1000/s):	15 mPa·s
Número de ácido	17,1 mg de KOH / g de contenido de sólidos
Grado de neutralización (calculado)	49 %
pH (23°C)	7,4
Tamaño de partícula (espectroscopía de correlación de fotones, agente volumétrico)	167 nm
Fracción de gel (secado por liofilización)	85,1 % en peso
Fracción de gel (130°C)	87,3 % en peso

**Ejemplo D2**

Preparación de una dispersión de microgel de acuerdo con la invención, de una poliesteruretanoúrea mediante adición de N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiaminodicetimina al exceso de un prepolímero de poliuretano a base de dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato parcialmente neutralizado, en metiletilcetona y subsiguiente entrecruzamiento mediante grupos amino primarios centrales, después de dispersión en agua

Se preparó una dispersión de microgel de una poliesteruretanoúrea de la siguiente forma:

La cantidad preparada en el Ejemplo D1 de acuerdo con la invención de solución de prepolímero parcialmente neutralizado (D1, corte a, 1786,4 partes en peso) fue atemperada a 40°C y a continuación se le mezclaron 35,7 partes en peso de una solución al 77,0 % en peso de N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiaminodicetimina en metilisobutilcetona (relación de grupos isocianato del prepolímero a N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamino dicetimina (con dos grupos amino secundarios): 6:1 mol/mol; corresponde a dos grupos NCO por un grupo amino primario bloqueado) en un periodo de un minuto, en lo cual después de la adición de la solución de prepolímero aumentó momentáneamente la temperatura de reacción en 1°C y también subió la viscosidad. La solución de N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiaminodicetimina en metilisobutilcetona fue preparada previamente mediante circulación azeotrópica de agua de reacción en la reacción de N,N'-bis-(3-aminopropil)-etilendiamina (compañía BASF SE) con metilisobutilcetona en metilisobutilcetona a 110 - 140°C. Mediante dilución con metilisobutilcetona se ajustó a una masa equivalente de amina (solución) de 110,0 g/eq. Por espectroscopía IR se determinó, mediante absorción residual a 3310 cm<sup>-1</sup> un bloqueo de los grupos amino primarios de 99,0%.

El contenido de sólidos de la solución de polímero que tiene grupos isocianato fue determinado en 45,1 %.

Después de agitación por 30 minutos a 40°C se dispersó el contenido del reactor, en un periodo de 7 minutos, en 1214 partes en peso de agua desionizada (23°C). De la dispersión resultante se separó metiletilcetona por destilación al vacío a 45°C y se compensaron eventuales pérdidas de solvente y agua con agua desionizada, de modo que resultó un contenido de sólidos de 40 % en peso.

Se obtuvo una dispersión blanca, de baja viscosidad, estable, rica en contenido de sólidos, con partículas entrecruzadas, que también después de 3 meses no exhibía en absoluto deposición.

La dispersión de microgel así obtenida exhibía los siguientes índices:

Contenido de sólidos (130°C, 60min, 1g):	39,8 % en peso
Contenido de metiletilcetona (GC):	0,2 % en peso
Contenido de metilisobutilcetona (GC):	0,1 % en peso
Viscosidad (23°C, viscosímetro de rotación, tasa de cizallamiento = 1000/s):	35 mPa·s
Número de ácido	17,2 mg KOH / g de contenido de sólidos
Grado de neutralización (calculado)	49 %
pH (23°C)	7,5
Tamaño de partícula (espectroscopía de correlación de fotones, agentes volumétrico)	172 nm
Fracción de gel (secado por liofilización)	96,1 % en peso
Fracción de gel (130°C)	96,8 % en peso

**Ejemplo D3**

Preparación de una dispersión de microgel no de acuerdo con la invención, de una poliesteruretanoúrea mediante adición de dietilentriaminodicetimina al exceso de un prepolímero de poliuretano parcialmente neutralizado a base de dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, en acetona y subsiguiente entrecruzamiento mediante grupos amino primarios terminales, después de la dispersión en agua

5 Se preparó la dispersión de microgel no de acuerdo con la invención de una poliesteruretanoúrea D3 como en el Ejemplo D1 de acuerdo con la invención; únicamente se reemplazó el solvente metiletilcetona para la preparación de una solución de prepolímero neutralizado, por acetona y se limitó la temperatura de reacción de, originalmente, 80°C por uso de metiletilcetona a 58°C por uso de acetona. Se agitó a esta temperatura hasta que el contenido de isocianato de la solución era de 1,49 % en peso como el del Ejemplo D1 y constante, sólo que el tiempo de reacción se prolongó.

10 Después de ello, de manera análoga al Ejemplo D1 se diluyó el prepolímero ahora con acetona, se enfrió a 40°C, se neutralizó parcialmente y a continuación se hizo reaccionar con la cantidad de dietilentriaminodicetimina en metilisobutilcetona indicada en el Ejemplo D1 (relación de grupos isocianato del prepolímero a dietilentriaminodicetimina (con un grupo amino secundario): 5:1 mol/mol, corresponde a dos grupos NCO por grupo amino primario bloqueado), en lo cual se determinó en 45,4 % el contenido de sólidos de la solución de polímero que tiene grupos isocianato, antes de la dispersión en agua. Por eliminación del solvente a 35 - 40°C bajo vacío y compensación de las pérdidas de agua con agua desionizada, se obtuvo una dispersión blanca, de baja viscosidad, rica en sólidos, con partículas entrecruzadas.

15 La dispersión de microgel no es estable y formó en un periodo de dos días un sedimento de 3 % en peso de la masa total del polímero obtenido.

La dispersión obtenida de microgel exhibió los siguientes índices:

Contenido de sólidos (130°C, 60min, 1g):	40,5 % en peso
Contenido de acetona (GC):	0,0 % en peso
Contenido de Metilisobutilcetona (GC):	0,1 % en peso
Viscosidad (23°C, viscosímetro de rotación, tasa de cizallamiento = 1000/s):	13 mPa·s
Número de ácido	17,0 mg KOH / g de contenido de sólidos
Grado de neutralización (calculado)	49 %
pH (23°C)	7,4
Valor de agente volumétrico del tamaño de partícula (D[4,3]) (difracción láser, Fraunhofer)	9,8 µm
Fracción de gel (liofilizado)	87,4 % en peso
Fracción de gel (130°C)	89,9 % en peso

#### Ejemplo D4

20 Preparación de una dispersión de microgel de acuerdo con la invención, de una poliesteruretanoúrea mediante adición de dietilentriaminodicetimina al exceso de un prepolímero parcialmente neutralizado de poliuretanos en metiletilcetona, a base de isoforondiisocianato y subsiguiente entrecruzamiento mediante grupos amino primarios terminales después de la dispersión en agua.

Se preparó una dispersión de microgel de una poliesteruretanoúrea, de la siguiente manera:

a) preparación de una solución de prepolímero parcialmente neutralizado

25 En un recipiente de reacción, equipado con agitador, termómetro interno, enfriador de reflujo y calentamiento eléctrico, se disolvieron bajo nitrógeno 583,0 partes en peso del poliesterpoliol lineal del Ejemplo D1 y 28,4 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (compañía GEO Speciality Chemicals) en 344,3 partes en peso de metiletilcetona.

30 A la solución resultante se añadieron a 30°C sucesivamente 188,2 partes en peso de isoforondiisocianato (Basonat® I, compañía BASF SE) con un contenido de isocianato de 37,75 % en peso y 3,8 partes en peso de dibutilestañodilaurato (compañía Merck). A continuación se calentó a 80°C bajo agitación. A esta temperatura se agitó adicionalmente hasta que el contenido de isocianato de la solución fue de 1,55 % en peso y constante. Después de ello se añadieron 626,0 partes en peso de metiletilcetona al prepolímero y se enfrió la mezcla de reacción a 40°C. Después de alcanzar los 40°C se añadieron gota a gota 12,3 partes en peso de trietilamina (compañía BASF SE) en

un periodo de dos minutos y se agitó la carga por otros 5 minutos.

b) Reacción del prepolímero con dietilentriaminodicetimina

5 A continuación se mezclaron 31,5 partes en peso de una solución al 71,9 % en peso de dietilentriaminodicetimina en metilisobutilcetona, descrita en el Ejemplo D1, corte b, (masa equivalente de amina (solución): 124,0 g/eq; relación de grupos isocianato del prepolímero a dietilentriaminodicetimina (con un grupo amino secundario): 5:1 mol/mol; corresponde a dos grupos NCO por grupo amino primario bloqueado) en un periodo de un minuto, en lo cual después de la adición a la solución de prepolímero, la temperatura de reacción subió momentáneamente en 1°C. Se determinó en 45,1% el contenido de sólidos de la solución de polímero que tiene grupos isocianato.

c) Dispersión y destilación al vacío

10 Después de agitar durante 30 minutos a 40°C se dispersó el contenido del reactor en un periodo de 7 minutos en 1205 partes en peso de agua desionizada (23°C). A partir de la dispersión resultante se separó por destilación bajo vacío metiletilcetona a 45°C y se compensaron eventuales pérdidas de solvente y agua con agua desionizada, de modo que resultó un contenido de sólidos de 40 % en peso.

15 Se obtuvo una dispersión blanca, estable, rica en sólidos, de baja viscosidad, con partículas entrecruzadas, que después de 3 meses no exhibía en absoluto sedimento.

La dispersión obtenida de microgel exhibió los siguientes índices:

Contenido de sólidos (130°C, 60min, 1g):	40,2 % en peso
Contenido de metiletilcetona (GC):	0,2 % en peso
Contenido de metilisobutilcetona (GC):	0,0 % en peso
Viscosidad (23°C, Viscosímetro de rotación, tasa de cizallamiento= 1000/s):	19 mPa·s
Número de ácido	17,3 mg KOH / g contenido de sólidos
Grado de neutralización (calculado)	49 %
pH (23°C)	7,4
Tamaño de partícula (espectroscopía de correlación de fotones, agente volumétrico)	151 nm
Fracción de gel (liofilizado)	84,0 % en peso
Fracción de gel (130°C)	85,2 % en peso

**Ejemplo D5**

20 Preparación de una dispersión de microgel de acuerdo con la invención, de una poliesteruretanoúrea mediante adición de dietilentriaminodicetimina al exceso de un prepolímero parcialmente neutralizado de poliuretanos en metiletilcetona, que se basa en m-tetrametilxilenodiisocianato, y subsiguiente entrecruzamiento mediante grupos amino primarios terminales después de la dispersión en agua

Se preparó una dispersión de microgel de una poliesteruretanoúrea, de la siguiente manera:

a) Preparación de una solución de prepolímero parcialmente neutralizado

25 En un recipiente de reacción, equipado con agitador, termómetro interno, enfriador de reflujo y calentamiento eléctrico, se disolvieron bajo nitrógeno 570,0 partes en peso del poliesterpoliol lineal del Ejemplo D1 y 27,7 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico (compañía GEO Speciality Chemicals) en 344,4 partes en peso metiletilcetona.

30 A la solución resultante se añadieron a 30°C sucesivamente 202,0 partes en peso de m-tetrametilxilenodiisocianato (TMXDI® (Meta) Aliphatic Isocyanate, compañía Cytec) con un contenido de isocianato de 34,40 % en peso y 3,8 partes en peso de dibutilestañodilaurato (compañía Merck). A continuación, bajo agitación se calentó a 80°C. Se agitó

adicionalmente a esta temperatura hasta que el contenido de isocianato de la solución fue 1,51 % en peso y constante. Después de ello se añadieron al prepolímero 626,4 partes en peso de metiletilcetona y se enfrió la mezcla de reacción a 40°C. Después de alcanzar los 40°C se añadieron gota a gota 12,0 partes en peso de trietilamina (compañía BASF SE) en un periodo de dos minutos y se agitó la carga por otros 5 minutos.

5 b) Reacción del prepolímeros con dietilentriaminodicetimina

10 A continuación se mezclaron 30,8 partes en peso de una solución al 71,9 % en peso de dietilentriaminodicetimina en metilisobutilcetona, descrita en el Ejemplo D1, corte b, (masa equivalente de amina (solución): 124,0 g/eq; relación de grupos isocianato del prepolímero a dietilentriaminodicetimina (con un grupo amino secundario): 5:1 mol/mol; corresponde a dos grupos NCO por grupo amino primario bloqueado) en un periodo de un minuto, en lo cual después de la adición a la solución de prepolímero, la temperatura de reacción subió momentáneamente en 1°C. Se determinó en 45,0% el contenido de sólidos de la solución de polímero que tiene grupos isocianato.

c) Dispersión y destilación al vacío

15 Después de agitar durante 30 minutos a 40°C se dispersó el contenido del reactor en un periodo de 7 minutos en 1206 partes en peso de agua desionizada (23°C). A partir de la dispersión resultante se separó por destilación bajo vacío metiletilcetona a 45°C y se compensaron eventuales pérdidas de solvente y agua con agua desionizada, de modo que resultó un contenido de sólidos de 40 % en peso.

Se obtuvo una dispersión blanca, estable, rica en sólidos, de baja viscosidad, con partículas entrecruzadas, que después de 3 meses tampoco exhibía en absoluto sedimento.

La dispersión obtenida de microgel exhibió los siguientes índices:

Contenido de sólidos (130°C, 60min, 1g):	39,6 % en peso
Contenido de metiletilcetona (GC):	0,3 % en peso
Contenido de metilisobutilcetona (GC):	0,1 % en peso
Viscosidad (23°C, Viscosímetro de rotación, tasa de cizallamiento= 1000/s):	15 mPa·s
Número de ácido	17,1 mg KOH / g contenido de sólidos
Grado de neutralización (calculado)	49 %
pH (23°C)	7,4
Tamaño de partícula (espectroscopía de correlación de fotones, agente volumétrico)	156 nm
Fracción de gel (liofilizado)	83,3 % en peso
Fracción de gel (130°C)	83,7 % en peso

20

### Ejemplo D6

25 Preparación de una dispersión de microgel no de acuerdo con la invención, de una poliesteruretanoúrea mediante adición de dietilentriaminodicetimina al exceso de un prepolímero parcialmente neutralizado de poliuretanos en metiletilcetona, que se basa en diciohexilmetano-4,4'-diisocianato a elevada atracción sólida, y subsiguiente entrecruzamiento mediante grupos amino primarios terminales después de la dispersión en agua

30 Se preparó la dispersión de microgel no de acuerdo con la invención de una poliesteruretanoúrea D6 como en el Ejemplo D1 de acuerdo con la invención; sin embargo se redujo la cantidad de metiletilcetona de modo que resultó un contenido de 70,1 % en la solución (Z) de producto intermedio que tiene grupos isocianato con grupos amino primarios (Z.1) enmascarados, antes de la dispersión en agua. Por eliminación del solvente bajo vacío a 45°C y compensación de las pérdidas de agua con agua desionizada se obtuvo una dispersión blanca, rica en contenido de sólidos, de baja viscosidad con partículas entrecruzadas.

Al respecto, la relación de grupos isocianato del prepolímero a dietilentriaminodicetimina (con un grupo amino secundario) permaneció inmodificada en 5:1 mol/mol (corresponde a dos grupos NCO por grupo amino primario bloqueado). También permaneció igual el grado de neutralización (calculado).

- 5 Se obtuvo una dispersión blanca, rica en contenido de sólidos, de baja viscosidad con partículas entrecruzadas grandes, que después de 3 meses exhibió sedimento de aproximadamente 0,2 % en peso de la masa total del polímero obtenido. Por filtración de la dispersión surgieron dificultades por rápida obstrucción del filtro usado.

La dispersión de microgel así obtenida exhibía los siguientes índices:

Contenido de sólidos (130°C, 60min, 1g):	39,8 % en peso
Contenido de metiletilcetona (GC):	0,2 % en peso
Contenido de metilisobutilcetona (GC):	0,1 % en peso
Viscosidad (23°C, Viscosímetro de rotación, tasa de cizallamiento= 1000/s):	14 mPa·s
Número de ácido	17,2 mg KOH / g contenido de sólidos
Grado de neutralización (calculado)	49 %
pH (23°C)	7,4
Tamaño de partícula (espectroscopía de correlación de fotones, agente volumétrico)	2860 nm
Valor de agente volumétrico del tamaño de partícula (D[4,3])	3,8 µm
(Difracción láser, Fraunhofer)	
Fracción de gel (liofilizado)	85,9 % en peso
Fracción de gel (130°C)	87,9 % en peso

Otras dispersiones acuosas a base de poliuretano

- 10 Aparte de las dispersiones D1, D2, D4 y D5 de microgel preparadas de acuerdo con la invención así como las dispersiones D3 y D6 de microgel no de acuerdo con la invención, se prepararon o ensayaron otras dispersiones de poliuretano no de acuerdo con la invención.

#### Ejemplo VD1 comparativo

- 15 Preparación de una dispersión de un poliesteruretano mediante dispersión de una solución de metiletilcetona de un poliesteruretano parcialmente neutralizado a base de dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato

Se preparó una dispersión VD1 estándar de poliuretano a base de dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato de acuerdo con WO 92/15405, página 15, fila 16-20.

La dispersión de poliuretano así obtenida exhibía los siguientes índices:

Contenido de sólidos (130°C, 60min, 1g):	27,0 % en peso
Contenido de metiletilcetona (GC):	0,2 % en peso
Viscosidad (23°C, Viscosímetro de rotación, tasa de cizallamiento= 1000/s):	135 mPa·s
Número de ácido	19,9 mg KOH / g contenido de

	sólidos
pH (23°C)	7,8
Tamaño de partícula (espectroscopía de correlación de fotones, agente volumétrico)	46 nm
Fracción de gel (liofilizado)	-0,7 % en peso
Fracción de gel (130°C)	-0,3 % en peso

### Ejemplo VD2 comparativo

5 Preparación de una dispersión de un poliesteruretano urea mediante dispersión de una solución de metiletilcetona de un prepolímero de poliuretano parcialmente neutralizado a base de dicitohexilmetano-4,4'-diisocianato, con grupos isocianato libres, en agua (sin adición de cetimina u otras aminas)

10 La cantidad de la solución de prepolímero parcialmente neutralizado (D1, sección a, 1786,4 partes en peso) preparada en el Ejemplo D1 de acuerdo con la invención, fue atemperada 40°C y sin adición de dicetimina u otra amina, se la dispersó bajo agitación en un período de 7 minutos en 1193 partes en peso de agua desionizada (23°C). La metiletilcetona fue separada por destilación de la dispersión resultante, a 45°C bajo vacío, y con agua desionizada se compensaron eventuales pérdidas de solvente y agua, de modo que resultó contenido de sólidos de 40 % en peso.

A continuación se atemperó la dispersión por 24 horas 40°C, en lo cual en las primeras horas se observó la formación de dióxido de carbono. Después de 24 horas no pudo notarse ya más generación de dióxido de carbono.

Se obtuvo una dispersión blanca, estable frente a la sedimentación, de baja viscosidad, rica en contenido de sólidos, que no estaba entrecruzada.

15 La determinación de la fracción de gel fue realizada con agua desionizada inmediatamente después de la destilación el vacío y ajuste del contenido de sólidos, como también de una dispersión que a continuación fue atemperada por 24 horas a 40°C. Después de cuatro semanas de atemperación a 40°C se repitió la determinación.

La dispersión de polímero así obtenida exhibía los siguientes índices:

Contenido de sólidos (130°C, 60min, 1g):	39,6 % en peso
Contenido de metiletilcetona (GC):	0,2 % en peso
Viscosidad (23°C, viscosímetro de rotación, tasa de cizallamiento= 1000/s):	45 mPa·s
Número de ácido	17,3 mg KOH / g de contenido de sólidos
Grado de neutralización (calculado)	49%
pH (23°C)	7,6
Tamaño de partícula (espectroscopía de correlación de fotones, agente volumétrico)	172 nm
Fracción de gel (liofilizado)	- 1,2 % en peso
Fracción de gel (130°C)	1,8 % en peso
Fracción de gel (liofilizado) (disp. Después de 24 horas, 40°C)	1,0 % en peso
Fracción de gel (130°C) (disp. después de 24 horas, 40°C)	3,6 % en peso

Fracción de gel (liofilizado) (disp. después de 4 semanas, 40°C) 1,1 % en peso

Fracción de gel (130°C) (disp. después de 4 semanas, 40°C) 2,9 % en peso

### Ejemplo VD3 comparativo

5 Ensayo de la preparación de una dispersión de microgel de una poliesteruretanoúrea en metiletilcetona, mediante adición de dietilentriamina al exceso de un prepolímero de poliuretano parcialmente neutralizado, a base de dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato y dispersión en agua

10 Se mezcló la cantidad preparada de Ejemplo D1 de acuerdo con la invención de solución de prepolímero parcialmente neutralizado (D1, párrafo a, 1786,4 partes en peso) a 40°C, con 8,4 partes en peso de dietilentriamina (compañía BASF SE) (relación de grupos isocianato del prepolímero a dietilentriamina: 5:1 mol/mol; corresponde a dos grupos NCO por grupo amino primario) en un periodo de un minuto, en lo cual después de la adición a la solución de prepolímero, la temperatura de reacción subió momentáneamente en 2°C y se elevó la viscosidad. El contenido de sólidos de la solución de polímero fue determinado en 45,0 %.

Para la dispersión en agua desionizada después de 30 minutos ya no ocurrió, porque después de 21 minutos la carga de reacción y ya estaba completamente gelificada.

### Ejemplo VD4 comparativo

15 Preparación de una dispersión de una poliesteruretanoúrea, mediante adición de etilendiamina al exceso de un prepolímero de poliuretano parcialmente neutralizado que tenía dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato en metiletilcetona y dispersión en agua

20 Se preparó una dispersión de una poliesteruretanoúrea, de la siguiente manera: la cantidad preparada en el Ejemplo D1 de acuerdo con la invención de solución de prepolímero parcialmente neutralizado (D1, párrafo a, 1786,4 partes en peso) fue atemperada 40°C y a continuación se le mezclaron 6,1 partes en peso de etilendiamina (compañía BASF SE) (relación de grupos isocianato del prepolímero a etilendiamina (sin grupos amino secundarios): 4:1 mol/mol; corresponde a dos grupos NCO por grupo amino primario) en un periodo de un minuto, en lo cual después de la adición a la solución de prepolímero, la temperatura de reacción subió momentáneamente en 1°C. El contenido de sólidos de la solución de polímero fue determinado en 45,3 %.

25 Después de agitación por 30 minutos a 40°C se dividió el contenido del reactor y se dispersó la mitad en un periodo de 7 minutos en 601 partes en peso agua desionizada (23°C). La otra mitad permaneció en el reactor y fue agitada por otras 12 horas a 40°C, sin que ocurriera una gelificación de la carga de reacción.

Por destilación bajo vacío a 45 °C se separó la metiletilcetona de la dispersión resultante y con agua desionizada se compensaron eventuales pérdidas de solvente y agua, de modo que resultó un contenido de sólidos de 40 % en peso.

30 Se obtuvo una dispersión blanca, estable, de baja viscosidad, rica en contenido de sólidos con partículas no entrecruzadas, que por consiguiente no exhibía partículas de microgel.

La dispersión así obtenida exhibía los siguientes índices:

Contenido de sólidos (130°C, 60min, 1g):	39,9 % en peso
Contenido de metiletilcetona (GC):	0,2 % en peso
Viscosidad (23°C, viscosímetro de rotación, tasa de cizallamiento= 1000/s):	55 mPa·s
Número de ácido	17,2 mg KOH / g de contenido de sólidos
Grado de neutralización (calculado)	49%
pH (23°C)	7,4
Tamaño de partícula (espectroscopía de correlación de fotones, agente volumétrico)	157 nm

Fracción de gel (liofilizado) - 0,3 % en peso

Fracción de gel (130°C) -1,1 % en peso

Evaluación de las dispersiones de polímero para el uso en lacas azul brillante en base de agua y preparación de otras dispersiones de polímero

5 Para la comparación de aplicación se preparó una dispersión VD1 de poliuretano distribuida en lacas en base de agua (de acuerdo con WO 92/15405, página 15, fila 16-20), que no contenía partículas entrecruzadas.

Así mismo, para propósitos de comparación se fabricó una dispersión VD4 de poliuretano rica en sólidos, que se formó después de la adición de etilendiamina al prepolímero después de la dispersión en agua, que sin embargo no contenía microgeles. Por consiguiente pudo mostrarse que, a pesar del elevado exceso de isocianato, el alargamiento de cadena mediante etilendiamina no era adecuado para entregar partículas entrecruzadas.

10 Se renunció a la preparación de una laca en base de agua con la dispersión VD2 preparada con propósitos de comparación, que fue generada directamente en agua después de la dispersión del prepolímero que tiene grupos isocianato, porque incluso pudo observarse que surge una dispersión estable de partícula fina después de la dispersión y reacción con agua de los grupos isocianato libres, con severa evolución de CO<sub>2</sub>, pero de manera sorprendente esta aproximación no fue adecuada para generar dispersiones de microgel. Después de determinar la fracción de gel  
15 pudieron, si acaso, encontrarse partículas entrecruzadas sólo en muy pequeña extensión.

La reacción de la solución de prepolímero con dietilentriamina desmascarada condujo en el Ejemplo VD3 comparativo, incluso en tiempo más corto, a la gelificación completa de la solución de resina orgánica, a pesar de la elevada dilución aún antes de la dispersión pretendida en agua; sin embargo, de esta forma no pudo prepararse una dispersión de microgel.

20 Se obtuvieron dispersiones de microgel con elevadas cantidades de gel en los ensayos D1, D2, D4 y D5 de acuerdo con la invención así como los ensayos D3 y D6 no de acuerdo con la invención.

Mediante reemplazo del solvente (Z.2) (aquí metilacetona) por un solvente (aquí acetona) diferente de aquel, durante la preparación de un prepolímero (Z.1.1) o una composición (Z), se preparó una dispersión de microgel D3, que contenía partículas muy grandes. Debido a los problemas de estabilidad como consecuencia de las partículas grandes  
25 de microgel, se renuncia a la preparación de una laca en base de agua. La estabilidad al almacenamiento de tales sistemas es insuficiente.

También, en el Ejemplo D6 de preparación pudo obtenerse una dispersión de microgel. Sin embargo, aumentó claramente el tamaño de partícula de las partículas de microgel que surgen para elevado contenido del producto (Z.1) intermedio en la composición (Z) antes de la dispersión (70,1% comparado con 45,3% en el ejemplo D1 de  
30 preparación), lo cual perjudicó la estabilidad a largo plazo de la dispersión. A su vez, debido a la mala estabilidad al almacenamiento, se renuncia a la preparación de lacas base con subsiguiente aplicación.

Para otros análisis de la influencia de la cantidad del producto (Z.1) intermedio en la composición (Z), se prepararon otras dispersiones de microgel. Al respecto, partiendo de la preparación de la dispersión D1 en cada caso se varió sólo la cantidad del producto (Z.1) intermedio en la composición (Z).

35 La tabla I. muestra las dispersiones de microgel producidas, especificadas en virtud del tamaño de partícula. Así mismo, se listan las dispersiones D1 y D6. En gracia de la mejor claridad se cita la dispersión D1 como dispersión Df, la dispersión D6 como dispersión Dk. todas las dispersiones exhiben partículas de polímero allí presentes con una fracción de gel de más de 80 %.

Tabla I.:

Dispersión	Cantidad de (Z.1) en (Z) en % en peso	Promedio de tamaño de partícula en nm (determinado mediante PCS)
Da	20,1	1360
Db	30,0	394
Dc	35,0	266
Dd	40,0	155

Dispersión	Cantidad de (Z.1) en (Z) en % en peso	Promedio de tamaño de partícula en nm (determinado mediante PCS)
De	42,5	162
Df (=D1)	45,3	167
Dg	47,5	158
Dh	50,0	155
Di	55,2	970
(Cont.)		
Dj	60,0	1645
Dk (=D6)	70,1	2860 / 3800 <sup>1</sup>
<sup>1</sup> el valor 3800 nm fue medido mediante difracción láser.		

5 Los resultados muestran que de manera sorprendente no se permite que sea muy alta la cantidad del producto (Z.1) intermedio en la composición (Z) y con ello también el contenido de sólidos de esta composición, para obtener dispersiones de microgel en las cuales las partículas obtenidas de poliuretano-poliurea exhiben promedios de tamaño de partícula en el intervalo aceptable. Así mismo, también para cantidades que se tornan muy pequeñas del producto intermedio, de manera sorprendente los promedios de tamaño de partícula, son más grandes. Para pequeñas cantidades de producto intermedio y con ello elevadas cantidades de solvente orgánico, sin embargo de cualquier forma, debido a las desventajas ecológicas y económicas, no se da ya ningún beneficio.

10 En suma, para cantidades de producto intermedio que se tornan muy elevadas así como que se tornan muy bajas, se muestra que los promedios de tamaño de partícula de la partícula de poliuretano-poliurea, aumentan rápidamente.

Preparación de lacas azul plateadas en base de agua

15 Para la comparación de aplicación, con una dispersión VD1 de poliuretano (de acuerdo con el documento WO 92/15405, página 15, fila 16-20) se preparó una laca BL-V1 estándar en base de agua en lo cual, contrario a todas las lacas en base de agua preparadas de acuerdo con la invención, ésta fue dotada con un espesante de silicato en capas, así también en el documento WO 92/15405, para evitar el escurrimiento vertical de la chapa durante la aplicación y secado.

Así mismo, se formuló una laca en base de agua, libre de silicato en capas, para propósitos de comparación, a base de una dispersión VD4 de poliuretano rica en sólidos, que se formó después de la adición de etilendiamina al prepolímero después de la dispersión en agua, que sin embargo no contenía microgeles.

20 De las dispersiones de microgel D1, D2, D4 y D5 preparadas de acuerdo con la invención se formularon lacas (BL-A1 a BL-A4) en base de agua que, contrario a la laca BL-V1 estándar en base de agua, estaba libre de espesantes de silicato en capas.

A continuación se describe de manera detallada la preparación de las lacas en base de agua.

25 Preparación de una laca BL-V1 azul plateado en base de agua, como Ejemplo comparativo, a base de una dispersión VD1 de poliuretano con partículas de poliuretano, que no están entrecruzadas, y que puede ser aplicada directamente como capa que da color, sobre un material de relleno curado

30 Los componentes listados en la tabla 1 bajo "fase acuosa" son batidos en el orden citado anteriormente hasta dar una mezcla acuosa. En la siguiente etapa, a partir de los componentes citados bajo "fase orgánica" se prepara una mezcla orgánica. La mezcla orgánica es añadida a la mezcla acuosa. A continuación se agita por 10 min y con ayuda de agua desionizada y N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) se ajusta a un valor de pH de 8,1 y una viscosidad de inyección de 73 mPas para una carga de cizallamiento de 1000 s<sup>-1</sup>, medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la compañía Mettler-Toledo) a 23°C.

Tabla 1:

ES 2 741 388 T3

Preparación de una laca BL-V1 azul plateado en base de agua	
Denominación de la laca en base de agua	BL-V1
Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
Solución acuosa de silicato de sodio-litio-magnesio en placas al 3% Laponite® RD (compañía Altana-Bic) y 3% Pluriol® P900 (compañía BASF SE)	24,7
Dispersión VD-1 de poliuretano, preparada de acuerdo con página 15, fila 16-20 del documento WO 92/15405	18
Poliésteres con grupos funcionales hidroxilo; preparados de acuerdo con Ejemplo D, columna 16, Z. 37-59 del documento DE-A-4009858	3,2
Luwipal® 052 (compañía BASF SE), resina de melamina-formaldehído	4,3
TMDD 50% BG (compañía BASF SE), solución al 52% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-diol en butilglicol	1,9
Solución al 10% de N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) en agua	0,8
Butilglicol (compañía BASF SE)	5,7
Poliacrilato con grupo funcional hidroxilo, modificado con poliuretano; preparado de acuerdo con página 7, fila 55 a página 8, fila 23 del documento DE 4437535 A1	4,7
Solución al 10 % en peso de Rheovis® AS 1130 (BASF SE) agente de reología	4
Solución al 50 % en peso de Rheovis® PU 1250 (BASF SE) agente de reología	0,47
Isopropanol (compañía BASF SE)	1,9
Trietilenglicol (compañía BASF SE)	2,4
2-Etilhexanol (compañía BASF SE)	2
Isopar® L (compañía ExxonMobil Chemical), solvente (hidrocarburos isoparafínicos)	1
Pasta de hollín	4,3
Pasta azul	6,9
Pasta roja	0,23
Pasta líquida de pigmento de interferencia	
Iriodin® 9119 Polarweiß SW (compañía Merck), un pigmento de interferencia blanco plateado; mica, recubierta con rutilo (TiO <sub>2</sub> )	1
(Cont.)	
Iriodin® 9225 SQB Rutil Perlblau SW (compañía Merck), un pigmento azul de	0,06

Preparación de una laca BL-V1 azul plateado en base de agua	
Denominación de la laca en base de agua	BL-V1
Componente	Partes en peso
Fase acuosa	
interferencia; mica, recubierta con rutilo (TiO <sub>2</sub> )	
Laca mixta, preparada de acuerdo con columna 11, filas 1-17 del documento EP 1534792 – B1	3,2
Agua desionizada	7,98
Fase orgánica	
Mezcla de dos pigmentos de aluminio comunes en el mercado STAPA Hydrolux 1071 Aluminium u. STAPA Hydrolux VP Nr. 56450/G Aluminium (compañía Eckart Effect Pigments)	0,36
Butilglicol (compañía BASF SE)	0,5
Poliésteres con grupos funcionales hidroxilo; preparados de acuerdo con Ejemplo D, columna 16, filas 37-59 del documento DE-A-4009858	0,3
Solución al 10% de N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) en agua (para el ajuste del valor de pH y viscosidad de inyección)	0,1

Preparación de la pasta de hollín

- 5 La pasta de hollín fue preparada a partir de 57 partes en peso de una dispersión de poliuretano con acrilato preparada de acuerdo con el documento internacional WO 91/15528 de dispersión A aglutinante, 10 partes en peso de hollín Monarch® 1400, 6 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua totalmente desmineralizada), 2 partes en peso de un poliéter común en el mercado (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE) y 25 partes en peso de agua desionizada.

Preparación de la pasta azul

- 10 La pasta azul fue preparada a partir de 59 partes en peso de una dispersión de poliuretano con acrilato preparada de acuerdo con el documento internacional WO 91/15528 dispersión A aglutinante, 25 partes en peso Palomar Blue® 15:1, 1,3 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua totalmente desmineralizada), 0,25 partes en peso de Parmetol® N 20, 4 partes en peso de un poliéter común en el mercado (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE), 2 partes en peso de butilglicol y 10,45 partes en peso agua desionizada.

Preparación de la pasta roja

- 15 La pasta roja fue preparada a partir de 38,4 partes en peso de una dispersión de poliuretano con acrilato preparada de acuerdo con el documento internacional WO 91/15528 dispersión A de aglutinante, 47,1 partes en peso de Bayferrox® 13 BM/P, 0,6 partes en peso de dimetiletanolamina (al 10% en agua totalmente desmineralizada), 4,7 partes en peso de un poliéter común en el mercado (Pluriol® P900 de la compañía BASF SE), 2 partes en peso de butilglicol y 7,2 partes en peso de agua desionizada.
- 20 Preparación de lacas azul plateadas en base de agua de acuerdo con la invención, que contienen microgeles de poliuretano (BL-A1 a BL-A4), que pueden ser aplicadas directamente como capa que da color sobre un material de relleno curado y como Ejemplo comparativo una laca azul plateada en base de agua con partículas de poliuretano, que no están entrecruzadas (BL-V2)

- 25 Se baten los componentes listados en la Tabla 2 bajo “fase acuosa” en el orden indicado hasta dar una mezcla acuosa. En la siguiente etapa se prepara una mezcla orgánica a partir de los componentes listados bajo “fase orgánica”. Se

añade la mezcla orgánica a la mezcla acuosa. Entonces se agita por 10 min y con ayuda de agua desionizada y N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) se ajusta a un valor de pH de 8,1 y una viscosidad de inyección de  $80 \pm 5$  mPas para una carga de cizallamiento de  $1000 \text{ s}^{-1}$ , medida con un viscosímetro de rotación (aparato Rheomat RM 180 de la compañía Mettler-Toledo) a  $23^\circ\text{C}$ .

5

Tabla 2:

Preparación de lacas azul plateadas en base de agua BL-A1 a BL-A4 y BL-B2					
Denominación de la laca en base de agua	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4	BL-V2
Componente	Partes en peso				
Fase acuosa					
Butilglicol	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Poliésteres con grupo funcional hidroxilo, preparados de acuerdo con Ejemplo D, página 10, del documento DE 4009858 C2,	3,200	3,200	3,200	3,200	3,200
Luwipal® 052 (compañía BASF SE), resina de 33elánina-formaldehído	4,300	4,300	4,300	4,300	4,300
Solución al 10% de N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) en agua	0,600	0,600	0,600	0,600	0,600
Poliacrilato modificado con poliuretano con grupo funcional hidroxilo, preparado de acuerdo con Ejemplo D, página 7-8 del Documento DE 4437535 A1.	4,700	4,700	4,700	4,700	4,700
Dispersión PU de D1 microgel de acuerdo con el ejemplo de preparación	12,400				
Dispersión PU de D2 microgel de acuerdo con el ejemplo de preparación		12,525			
Dispersión PU de D4 microgel de acuerdo con el ejemplo de preparación			12,400		
Dispersión PU de D5 microgel de acuerdo con el ejemplo de preparación				12,588	
Dispersión de PU de VD4 acuerdo con el ejemplo de preparación					12,493
Butilglicol	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
Adekanol® UH-756VF (compañía Adeka), una Espesante asociativo de poliuretano	0,150	0,150	0,150	0,150	0,150
Agua desionizada	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Pasta de hollín	4,300	4,300	4,300	4,300	4,300
Pasta azul	6,900	6,900	6,900	6,900	6,900
Pasta roja	0,230	0,230	0,230	0,230	0,230

ES 2 741 388 T3

Preparación de lacas azul plateadas en base de agua BL-A1 a BL-A4 y BL-B2					
Denominación de la laca en base de agua	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4	BL-V2
Componente	Partes en peso				
Agua desionizada	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Tris(2-butoxi)etilfosfato (compañía Solvay)	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
Agua ionizada	9,000	9,000	9,000	9,000	9,000
Pasta líquida de pigmento de interferencia					
Dispersión PU de D1 microgel de acuerdo con el ejemplo de preparación	2,200				
Dispersión PU de D2 microgel de acuerdo con el ejemplo de preparación		2,222			
Dispersión PU de D4 microgel de acuerdo con el ejemplo de preparación			2,200		
Dispersión PU de D5 microgel de acuerdo con el ejemplo de preparación				2,233	
Dispersión PU de VD4 de acuerdo con el ejemplo de preparación					2,217
Iriodin® 9119 Polarweiß SW (compañía Merck), un	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Filtro de interferencia blanco plateado; mica, recubierta con rutilo (TiO <sub>2</sub> )					
(Cont.)					
Iriodin® 9225 SQB Rutil Perlblau SW (compañía Merck), un pigmento de interferencia azul; mica, recubierta con rutilo (TiO <sub>2</sub> )	0,060	0,060	0,060	0,060	0,060
Fase orgánica					
Butilglicol	0,360	0,360	0,360	0,360	0,360

Preparación de lacas azul plateadas en base de agua BL-A1 a BL-A4 y BL-B2					
Denominación de la laca en base de agua	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4	BL-V2
Componente	Partes en peso				
Pigmento de aluminio común en el mercado STAPA Hydrolux 200 (compañía Eckart Effect Pigments) en una mezcla de solventes de nafta tratada con hidrógeno, nafta solvente aromática liviana (petróleo) y Butilglicol	0,360	0,360	0,360	0,360	0,360
Poliésteres con grupo funcional hidroxilo, preparados de acuerdo con el Ejemplo D, página 10, del documento DE 4009858 C2	0,360	0,360	0,360	0,360	0,360
Solución al 10% de N,N-dimetiletanolamina (compañía BASF SE) en agua (para el ajuste del valor de pH y viscosidad de atomización)	0,018	0,018	0,018	0,018	0,018

La preparación de la pasta de hollín, pasta azul y pasta roja usadas ya fue descrita bajo la tabla 1.

Comparación de las lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4 de acuerdo con la invención con las lacas en base de agua BL-V1 y BL-V2 respecto al contenido de sólidos, sólidos volumétricos, valor de pH y viscosidad

- 5 Primero se confrontaron el contenido de sólidos, sólidos volumétricos, valor de pH y viscosidad de las lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4 preparadas de acuerdo con la invención con espesante de silicato en capas, con la laca BL-V1 estándar en base de agua, que contenía un espesante de silicato en capas. Como segunda comparación se consultó la laca en base de agua BL-V2 que contenía la dispersión VD4 de poliuretano-urea, que así mismo estaba libre de espesante de silicato en capas, como laca BL-V1 a base de agua para comparación, en contraste con las lacas en base de agua preparadas de acuerdo con la invención que no contenían dispersión (PD) de acuerdo con la invención. En la tabla 3 se presentan los resultados.

Tabla 3:

Caracterización de las lacas BL-V1 y BL-V2 en base de agua para comparación y las lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4 de acuerdo con la invención, respecto al contenido de sólidos, sólidos volumétricos, valor de pH y viscosidad							
Laca en base de agua	Comparación		De acuerdo con la invención				
	BL-V1	BL-V2	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4	
Dispersión de polímero	VD1	VD4	D1	D2	D4	D5	
Contenido de sólidos en %	17,1	37,6	36,0	35,8	35,4	37,8	
Sólidos volumétricos <sup>1)</sup> en %	14,2	33,9	32,6	32,3	32,0	34,0	
pH (original, 23°C)	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	8,1	
Viscosidad en mPa·s							
	a 1000s <sup>-1</sup>	73	83	81	80	82	82
	a 1s <sup>-1</sup>	3100	400	4300	4600	3900	2100
Contiene Laponite® Solución de espesante de RD <sup>2)</sup>	Sí	No	No	No	No	No	

<sup>1)</sup> Sólidos volumétricos (calculados): los sólidos volumétricos fueron calculados de acuerdo con VdL-RL 08, "Ermittlung des Festkörpervolumens de Korrosionsschutz-Beschichtungsstoffen als Basis für

Caracterización de las lacas BL-V1 y BL-V2 en base de agua para comparación y las lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4 de acuerdo con la invención, respecto al contenido de sólidos, sólidos volumétricos, valor de pH y viscosidad						
Laca en base de agua	Comparación		De acuerdo con la invención			
	BL-V1	BL-V2	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4
Ergiebigkeitsberechnungen", Verband der Lackindustrie e.V., entrega de diciembre de 1999. Los sólidos volumétricos VFK (volumen de sólidos) fueron calculados de acuerdo con la siguiente fórmula con inclusión de las propiedades materiales de los ingredientes relevantes (densidad del solvente, densidad de los sólidos):						
VFK = (densidad (laca húmeda) x fracción sólida (laca húmeda)) / densidad (laca calcinada)						
VFK sólidos volumétricos en %						
Densidad (laca húmeda): densidad calculada de laca húmeda determinada a partir de la densidad de los componentes individuales (densidad del solvente y densidad de los sólidos) en g/cm <sup>3</sup>						
Fracción sólida (laca húmeda) contenido de sólidos (in %) de la laca húmeda determinada de acuerdo con DIN EN ISO 3251 a 130°C, 60min, pesaje de 1,0g.						
Densidad (laca calcinada) densidad de la laca calcinada sobre la chapa en g/cm <sup>3</sup>						
2) Solución de espesante de Laponite® RD: solución acuosa de 3% silicato en capas de sodio-litio-magnesio Laponite® RD (compañía Altana-Bic) y 3% Pluriol® P900 (compañía BASF SE)						

- Los resultados en la tabla 3 muestran que las lacas base de acuerdo con la invención combinan un destacado comportamiento reológico con un muy elevado contenido de sólidos. Mientras para elevada carga de cizallamiento la viscosidad se orienta a la aplicación por inyección, es decir está en intervalos más bien bajos (viscosidad de atomización), a baja carga de cizallamiento (representativa de la laca después de la aplicación sobre el sustrato) la viscosidad es claramente mayor, de modo que existe una estabilidad en particular respecto al escurrimiento. Mientras la laca base BL-V1 tiene un correspondiente perfil reológico ventajoso, sin embargo respecto al contenido de sólidos exhibe claras desventajas, la laca base BL-V2 no posee un comportamiento reológico aceptable (claramente viscosidad muy baja para baja carga de cizallamiento).
- 5
- 10 Ensayo de comparación entre las lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4 de acuerdo con la invención con las lacas en base de agua BL-V1 y BL-V2 respecto a la estabilidad de escurrimiento y burbujas, límite de microperforaciones y número de microperforaciones
- Para la determinación del límite de escurrimiento, de burbujas, de microperforaciones y número de microperforaciones se prepararon lacados de varias capas usando las lacas en base de agua (BL-V1, BL-V2 así como BL-A1 a BL-A4).
- 15 Los lacados de varias capas fueron preparados con las lacas en base de agua de acuerdo con el siguiente procedimiento general:
- En un borde largo, una chapa de acero de las dimensiones 30 cm x 50 cm recubierta con un lacado de material de relleno curado, fue dotada con una tira adhesiva para poder determinar las diferencias de espesores de capa después del recubrimiento. Por vía electrostática se aplicó en forma de cuña la laca en base de agua. La capa resultante de laca en base de agua fue aireada durante un minuto a temperatura ambiente y a continuación se secó durante 10 minutos en el horno de convección a 70°C. Sobre la capa seca de laca en base de agua se aplicó una laca clara de dos componentes ProGloss® (FF99-0345) obtenible comercialmente de la compañía BASF Coatings GmbH. Se aireó la capa resultante de laca clara durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron conjuntamente la laca en base de agua y capa de laca clara en un horno de convección por 20 minutos a 140°C. El espesor de capa de la capa de laca clara curada fue constante en la totalidad de la chapa (± 1 µm) para un espesor de capa de laca clara de 35 a 45 µm.
- 20
- 25
- En el caso de la determinación del límite de burbujas, límite de microperforaciones y número de microperforaciones, se secaron y curaron horizontalmente las chapas en el horno de convección y visualmente se determinó el límite de burbujas y límite de microperforaciones, en lo cual se determinó el espesor resultante de capa de la capa laca base creciente en forma de cuña, desde que ocurrieron por primera vez la burbuja o microperforaciones. Además, en el número de microperforaciones se determinó el número de microperforaciones que ocurrió sobre la chapa recubierta con la longitud de borde de 30 cm x 50 cm.
- 30
- En el caso de la determinación del límite de escurrimiento se usaron chapas perforadas de la misma dimensión de acero, se recubrieron las chapas como se describió anteriormente y se secó y curó la laca aplicada como se describió anteriormente, en lo cual sin embargo en cada caso después de la aplicación de laca en base de agua y laca clara, se ubicaron las chapas verticalmente en el horno.
- 35

El espesor de capa desde el cual ocurrió el escurrimiento, es denominado como límite de escurrimiento y fue determinado visualmente.

La tabla 4 da un resumen de los resultados de la determinación del límite de escurrimiento, límite de burbujas, límite de microperforaciones y el número de microperforaciones:

- 5 Mientras la laca BL-V1 en base de agua contenía un espesante de silicato en capas Laponite® RD, todas las otras lacas en base de agua estaban libres de este componente de espesante.

Mientras las lacas BL-V1 y BL-V2 de comparación en base de agua no exhibían partículas entrecruzadas, las lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4 preparadas de acuerdo con la invención contenían dispersiones (PD) de acuerdo con la invención.

10

Tabla 4:

Resultados de la determinación del límite de escurrimiento, límite de burbujas, límite de microperforaciones y el número de microperforaciones de los lacados de varias capas a base de las lacas BL-A1 a BL-A4 y BL-B1 a BL-B2 en base de agua						
Laca en base de agua	Comparación		De acuerdo con la invención			
	BL-V1	BL-V2	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4
Dispersión de poliuretano	VD1	VD4	D1	D2	D4	D5
Contiene Laponite® Solución de espesante RD <sup>1)</sup>	Sí	No	No	No	No	No
Límite de escurrimiento en $\mu\text{m}$ <sup>2)</sup>	23	8	> 60	> 60	> 60	> 60
Límite de burbujas en $\mu\text{m}$ <sup>3)</sup>	12	14	39	40	35	31
Límite de microperforaciones en $\mu\text{m}$ <sup>4)</sup>	16	13	36	36	36	30
(Cont.)						
Número de microperforaciones <sup>5)</sup>	17	> 100	12	15	14	20
<sup>1)</sup> solución de espesante Laponite® RD: solución acuosa de 3% silicato de sodio-litio-magnesio en capas Laponite® RD (compañía Altana-Bic) y 3% Pluriol® P900 (compañía BASF SE) <sup>2)</sup> límite de escurrimiento en $\mu\text{m}$ : espesor de capa desde el cual ocurre el escurrimiento <sup>3)</sup> límite de burbujas en $\mu\text{m}$ , espesor de capa desde el cual ocurren burbujas <sup>4)</sup> límite de microperforaciones en $\mu\text{m}$ : espesor de capa de la capa de la laca base, desde el cual ocurren microperforaciones después de la aplicación de una cuña de laca base y una capa constante de una laca clara de dos componentes y curado conjunto en el horno de convección a 140°C, 20 min <sup>5)</sup> número de microperforaciones: número de microperforaciones desde el límite de microperforaciones de la chapa recubierta con longitud de borde 30 cm x 50 cm						

Los resultados prueban que el uso de las dispersiones (PD) de acuerdo con la invención en las lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4 para la fabricación de lacados de varias capas, en comparación con el uso de las lacas en base de agua BL-V1 y BL-V2, exhibe claras ventajas respecto a todas las propiedades ópticas evaluadas.

- 15 Ensayos comparativos entre las lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4 de acuerdo con la invención y las lacas en base de agua BL-V1 y BL-V2 respecto a las propiedades de adherencia, sobre la base de resultados de corte en cuadrícula y golpe de piedras

Para la determinación de las propiedades de adherencia, se fabricaron lacados de varias capas con las lacas BL-V1

y BL-V2 de comparación en base de agua y lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4 de acuerdo con la invención, según el siguiente procedimiento general:

Lacado original

5 Como sustrato sirvió una chapa de las dimensiones 10 cm x 20 cm, que exhibía un lacado de material de relleno curado de un relleno común en el mercado, con un espesor de capa con de  $30 \pm 3 \mu\text{m}$ . Para la fabricación de este sustrato se realizó secado intermedio del material de relleno durante un período de 10 minutos a  $80^\circ\text{C}$  y a continuación se calcinó a  $150^\circ\text{C}$  / 14 minutos o de modo alternativo a  $190^\circ\text{C}$  / 30 minutos.

10 Sobre este sustrato calcinado de modo diferencial se aplicó de modo neumático primero en cada caso la laca en base de agua con un espesor objetivo de capa de  $14 \pm 2 \mu\text{m}$ . Después de airear por 1 minuto a temperatura ambiente se realizó secado intermedio de la laca en base de agua durante 10 minutos a  $70^\circ\text{C}$  en el horno de convección. A continuación se aplicó así mismo de modo neumático la laca clara ProGloss® (FF99-0345) de dos componentes obtenible comercialmente de la compañía BASF Coatings GmbH, con un espesor objetivo de capa de  $40 \pm 5 \mu\text{m}$ , y después de airear durante 20 minutos a temperatura ambiente se calcinaron la laca base y laca clara conjuntamente a  $125^\circ\text{C}$  / 20 minutos (lacado original subcalcinado) o de modo alternativo a  $160^\circ\text{C}$  / 30 minutos (lacado original sobrecalcinado) en el horno de convección. Resultaron lacados de varias capas, que fueron fabricados de acuerdo con las condiciones 1 o 2 de fabricación (comparación en la tabla 5.1).

Lacado de reparación

20 Sobre el lacado original (sobrecalcinado y subcalcinado), después del enfriamiento a temperatura ambiente, primero se aplicó de modo neumático nuevamente la laca en base de agua con un espesor objetivo de capa de  $14 \pm 2 \mu\text{m}$  y después de 1 minuto de aireación a temperatura ambiente, se realizó secado intermedio de la laca en base de agua durante 10 minutos a  $70^\circ\text{C}$  en el horno de convección. A continuación se aplicó así mismo de modo neumático la laca clara ProGloss® (FF99-0345) obtenible comercialmente de la compañía BASF Coatings GmbH, con un espesor objetivo de capa de  $40 \pm 5 \mu\text{m}$  y después de aireación a temperatura ambiente por 20 minutos se calcinaron conjuntamente en el horno de convección la laca base y laca clara  $125^\circ\text{C}$  / 20 minutos (lacado de reparación subcalcinado) o de modo alternativo a  $160^\circ\text{C}$  / 30 minutos (lacado de reparación sobrecalcinado).

25 Resultó en cada caso un lacado doble sobrecalcinado o subcalcinado, que en lo sucesivo es denominado como lacado sobrecalcinado o subcalcinado de reparación o también como lacado de varias capas fabricado de acuerdo con las condiciones 3 y 4 de fabricación (comparación en la tabla 5.1).

30 La tabla 5.1 compila una vez más las diferencias de las superestructuras de varias capas individuales, respecto a las condiciones de fabricación, en particular condiciones de calcinación.

Tabla 5.1

Condiciones de fabricación para las superestructuras de varias capas de las chapas 1 a 4								
Condición de fabricación		Superestructura de varias capas						
		Relleno		Laca base/ laca clara		Laca base/ laca clara		
1	Lacado original (subcalcinado)	$150^\circ\text{C}$	14 min	$125^\circ\text{C}$	20 min			
2	Lacado original (sobrecalcinado)	$190^\circ\text{C}$	30 min	$160^\circ\text{C}$	30 min			
3	Lacado de reparación (subcalcinado)	$150^\circ\text{C}$	14 min	$125^\circ\text{C}$	20 min	$125^\circ\text{C}$	20 min	
4	Lacado de reparación (sobrecalcinado)	$190^\circ\text{C}$	30 min	$160^\circ\text{C}$	30 min	$160^\circ\text{C}$	30 min	

Para la evaluación de las propiedades de adherencia de estos lacados de varias capas, fueron sometidos a las pruebas de corte en cuadrícula y de golpe de piedras.

35 La prueba de corte en cuadrícula fue ejecutada de acuerdo con DIN 2409 sobre muestras no cargadas. La evaluación

## ES 2 741 388 T3

de los resultados de la prueba de corte en cuadrícula fue realizada de acuerdo con DIN EN ISO 2409 (notas 0 a 5; 0 = mejor valor, 5 = peor valor).

La prueba de golpe de piedras fue ejecutada de acuerdo con DIN EN ISO 20567-1, procedimiento B. La evaluación de los resultados de la prueba de golpe de piedras ocurrió de acuerdo con DIN EN ISO 20567-1 (valores ≤ 1,5 en orden, valores > 1,5 no en orden).

En la tabla 5.2 se compilaron los resultados de las pruebas de corte en cuadrícula y de golpe de piedras.

Tabla 5.2:

Resultados de la prueba de corte en cuadrícula y de golpe de piedras en lacados original y de reparación subcalcinados y sobrecalcinados, de lacas en base de agua BL-V1 y BL-V2 en comparación con las lacas en base de agua BL-A1 a BL-A4.

10

		Comparación		De acuerdo con la invención			
Laca en base de agua		BL-V1	BL-V2	BL-A1	BL-A2	BL-A3	BL-A4
Dispersión de poliuretano		VD1	VD4	D1	D2	D4	D5
Condición de fabricación	Prueba		*)				
1	Corte en cuadrícula (nota) <sup>1)</sup>	0	Sin capacidad de lacado debido a la formación de escurrimiento	0	0	0	0
1	Prueba de golpe de piedras (nota) <sup>2)</sup>	1,0		1,5	1,0	1,5	1,5
2	Corte en cuadrícula (nota) <sup>1)</sup>	0		0	0	0	0
2	Prueba de golpe de piedras (nota) <sup>2)</sup>	1,5		1,5	1,5	1,5	1,5
3	Corte en cuadrícula (nota) <sup>1)</sup>	0		0	0	0	0
3	Prueba de golpe de piedras (nota) <sup>2)</sup>	1,5		1,5	1,0	1,5	1,5
4	Corte en cuadrícula (nota) <sup>1)</sup>	1		0	0	1	0
4	Prueba de golpe de piedras (nota) <sup>2)</sup>	1,5		1,5	1,5	1,5	1,5

\*) la laca base BL-V2 de comparación no tenía capacidad de lacado debido a la formación de escurrimiento

1) prueba de corte en cuadrícula:

la prueba de corte en cuadrícula fue ejecutada de acuerdo con DIN 2408 sobre muestras no cargadas.

La evaluación de los resultados de la prueba de corte en cuadrícula fue ejecutada de acuerdo con DIN EN ISO 2409 (nota 0 a 5; 0 = mejor valor, 5 = peor valor):

Corte en cuadrícula  $\leq 1$ : iO

Corte en cuadrícula  $> 1$ : niO

- 5 2) Prueba de golpe de piedras en lacados originales y lacados de reparación sub- y sobrecalcinados (véase Tab. 5.1)

Para ello se ejecutó la prueba de golpe de piedras DIN EN ISO 20567-1, procedimiento B.

La evaluación de los resultados de la prueba de golpe de piedras ocurrió de acuerdo con DIN EN ISO 20567-1:

Golpe de piedras  $\leq 1,5$ : iO

Golpe de piedras  $> 1,5$ : niO

- 10 Los resultados confirman que el uso de dispersiones de microgel de poliuretano-poliurea de acuerdo con la invención en lacas en base de agua sin espesante de silicato en capas no involucra ningún problema de adherencia. Más bien se alcanza un nivel de adherencia comparativamente bueno, incluso parcialmente mejorado, que con lacados de varias capas, que fueron fabricados usando la laca BL-V1 estándar en base de agua con espesante de silicato en capas.

- 15 Comparación de las lacas azul plateadas en base de agua BL-A1 y BL-A2 de acuerdo con la invención, con la laca BL-V1 estándar en base de agua que contiene espesante de silicato en capas, que fueron aplicadas directamente como capa que da color sobre un relleno curado, respecto a valores de matiz de color dependientes del ángulo

Para la determinación de los valores de matiz de color dependientes del ángulo, resultantes de las diferentes lacas en base de agua, se fabricaron lacados de varias capas de acuerdo con el siguiente procedimiento general:

- 20 Se recubrió una chapa de acero de las dimensiones 10 x 20 cm recubierta con un KTL estándar (Cathoguard® 500 de la compañía BASF Coatings GmbH), con un material de relleno estándar (SecuBloc mittelgrau de la compañía BASF Coatings GmbH) para un espesor objetivo de capa de 25 - 35  $\mu\text{m}$ . Después de airear por 10 minutos a temperatura ambiente así como secado intermedio del relleno acuoso por un periodo de tiempo de 10 minutos a 70 °C, se calcinó ésta a una temperatura de 160 °C por un intervalo de tiempo de 30 minutos.

- 25 Mediante aplicación doble se aplicaron las lacas en base de agua BL-A1, BL-A2 y BL-V1 sobre los paneles de acero así recubiertos. En la primera etapa, la aplicación ocurrió por vía electrostática a un espesor objetivo de capa de 8 - 11  $\mu\text{m}$ , en la segunda etapa, después de un tiempo de aireación por vía neumática de 3 minutos y 40 segundos a temperatura ambiente, se aplicó con un espesor objetivo de capa de 3 - 5  $\mu\text{m}$ . La capa resultante de laca en base de agua fue a continuación, después de nueva aireación a temperatura ambiente de 4 minutos y 30 segundos, secada en el horno de convección por 5 minutos a 70 °C.

- 30 Sobre la capa seca de laca en base de agua se aplicó una laca clara ProGloss® (FF99-0345) de dos componentes obtenible comercialmente de la compañía BASF Coatings GmbH. La capa resultante de laca clara fue aireada durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación se curaron conjuntamente la capa de laca en base de agua y capa de laca clara, en un horno de convección por 20 minutos a 140°C.

- 35 El espesor de capa de la capa curada de laca clara fue constante sobre la totalidad de la chapa ( $\pm 1 \mu\text{m}$ ), en un espesor de capa de laca clara de 40 a 45  $\mu\text{m}$ .

- 40 Los lacados de varias capas así obtenidos fueron medidos con ayuda de un fotómetro espectral de la compañía X-Rite (X-Rite MA68 Multi-angle Spectrophotometer). Se iluminó la superficie con una fuente de luz y bajo diferentes ángulos se ejecutó una detección espectral en el intervalo visible. A partir de los valores espectrales de medición pueden, mediante inclusión de los valores espectrales estándar así como del espectro de reflexión de la fuente de luz usada, calcularse valores de color en el espacio de color CIE  $L^*a^*b^*$ , en el que  $L^*$  caracteriza la claridad,  $a^*$  caracteriza el valor rojo-verde y  $b^*$  caracteriza el valor amarillo-azul. Este procedimiento es descrito para materiales que contienen hojuelas metálicas, en el documento ASTM E2194-12.

En la Tabla 6 se indican los respectivos valores de matiz de color para las diferentes lacas, en los que como referencia se usaron los valores de BL-V1. Para los valores indicados, se trata de valores CIE  $L^*a^*b^*$ .

- 45 Tab. 6:

Valores de color de lacados de varias capas, que fueron fabricados usando la laca BL-V1 estándar en base de agua (referencia) y las lacas en base de agua BL-A1 y BL-A2.

ES 2 741 388 T3

Laca en base de agua	BL-V1	BL-A1	BL-A2	
De acuerdo con la invención	No	Sí	Sí	
Laponite® RD		Sí	No	No
Microgel de poliuretano		No	Sí	Sí
Valores de color <sup>1)</sup>	Ángulo de medición			
$\Delta L^*$	15°	0	-0,27	-0,41
	25°	0	-0,12	-0,19
	45°	0	0,07	-0,01
	75°	0	0,25	0,10
	110°	0	0,31	0,27
$\Delta a^*$	15°	0	-0,02	0,10
	25°	0	0,00	0,06
	45°	0	0,00	0,05
	75°	0	0,07	0,09
	110°	0	-0,13	0,08
$\Delta b^*$	15°	0	0,07	0,07
	25°	0	0,00	0,00
	45°	0	-0,02	-0,03
	75°	0	-0,07	0,08
	110°	0	-0,06	0,10
<sup>1)</sup> valores de color dependientes del ángulo en el espacio de color CIE L*a*b*: L* = claridad $\Delta L^*$ = separación de color - diferencia entre L* del estándar y L* del objeto de prueba a* = valor rojo-verde $\Delta a^*$ = separación de color - diferencia entre a* del estándar y a* del objeto de prueba b* = valor amarillo-azul $\Delta b^*$ = separación de color - diferencia entre b* del estándar y b* del objeto de prueba En el documento ASTM E2194-12 se describe el procedimiento para materiales que contienen hojuelas de metal				

Los valores de matiz de color de las lacas en base de agua de acuerdo con la invención son casi idénticos con los de la laca estándar en base de agua, las desviaciones están en amplitudes de fluctuación que ocurren en los procesos de lacado. Todos los lacados de varias capas exhiben una impresión visual similar y estaban libres de cualquier imperfección.

5

## REIVINDICACIONES

1. Dispersión (PD) acuosa de poliuretano-poliurea con partículas de poliuretano-poliurea presentes en la dispersión, con un promedio de tamaño de partícula de 40 a 2000 nm y una fracción de gel de por lo menos 50 %, en la que las partículas de poliuretano-poliurea, en cada caso en forma transformada, contienen
- 5 (Z.1.1) por lo menos un prepolímero de poliuretano que tiene grupos isocianato que contiene grupos aniónicos y/o que pueden ser transformados en grupos aniónicos así como
- (Z.1.2) por lo menos una poliamina que contiene dos grupos amino primarios y uno o dos grupos amino secundarios, en la que la dispersión (PD) consiste en por lo menos 90 % en peso de las partículas de poliuretano-poliurea así como agua.
- 10 2. Dispersión acuosa de poliuretano-poliurea de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el prepolímero contiene grupos (Z.1.1) ácido carboxílico.
3. Dispersión acuosa de poliuretano-poliurea de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque la poliamina (Z.1.2) consiste en uno o dos grupos amino secundarios, dos grupos amino primarios así como grupos hidrocarburo alifáticos saturados.
- 15 4. Dispersión acuosa de poliuretano-poliurea de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque la por lo menos una poliamina (Z.1.2) es elegida de entre el grupo consistente en dietilentriamina, 3-(2-aminoetil)aminopropilamina, dipropilentriamina, N1-(2-(4-(2-aminoetil)piperazin-1-il)etil)etano-1,2-diamina, trietilentetramina y N,N'-bis(3-aminopropil)-etilendiamina.
- 20 5. Dispersión acuosa de poliuretano-poliurea de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el prepolímero (Z.1.1) contiene por lo menos un poliesterdiol preparado usando dioles y ácidos dicarboxílicos, en la que en la preparación de los poliesterdioles por lo menos 50 % en peso, preferiblemente 55 a 75 % en peso, de los ácidos dicarboxílicos usados son dímeros de ácidos grasos.
6. Dispersión acuosa de poliuretano-poliurea de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque las partículas de poliuretano-poliurea presentes en la dispersión exhiben un promedio de tamaño de partícula de 110 a
- 25 500 nm y una fracción de gel de por lo menos 80 %.
7. Dispersión acuosa de poliuretano-poliurea de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque contiene 25 a 55 % en peso de polímero de poliuretano-poliurea y 45 a 75 % en peso de agua, en la que la fracción total de polímero de poliuretano-poliurea y agua es por lo menos 95 % en peso.
8. Laca base acuosa pigmentada que contiene una dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 30 9. Laca base acuosa pigmentada de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada porque exhibe un contenido de sólidos de 30 a 50 %.
10. Laca base acuosa pigmentada de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada porque a 23°C y una carga de cizallamiento de 1000 1/s exhibe una viscosidad de 40 a 150 mPa·s.
- 35 11. Laca base acuosa pigmentada de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 10, caracterizada porque la suma porcentual del contenido de sólidos de la laca base y la fracción de agua en la laca base está en por lo menos 70 % en peso.
12. Laca base acuosa pigmentada de acuerdo con las reivindicaciones 8 a 11, caracterizada porque además contiene por lo menos un polímero con grupo funcional hidroxilo, diferente del polímero presente en la dispersión (PD) así como una resina de melamina.
13. Procedimiento para la fabricación de un lacado de varias capas, en el cual
- 40 (1) sobre un sustrato se aplica una laca base acuosa,
- (2) se forma una película de polímero a partir de la laca aplicada en la etapa (1),
- (3) sobre la capa de laca base así obtenida se aplica una laca clara y a continuación
- (4) se cura la capa de laca base junto con la capa de laca clara,
- 45 caracterizado porque la laca base acuosa usada en la etapa (1) es una laca base de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 a 12.
14. Lacado de varias capas, que fue fabricado según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13.
15. Uso de una dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para el mejoramiento de las propiedades

ópticas, en particular la estabilidad contra microperforaciones y burbujas, de capas de laca base en lacados de varias capas.