

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 001**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79	(2006.01)
C08G 18/80	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)
C08G 18/28	(2006.01)
C09D 175/08	(2006.01)
C08K 5/52	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2016 PCT/EP2016/079519**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.06.2017 WO17097668**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2016 E 16805795 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.11.2019 EP 3387037**

54 Título: **Poliisocianatos dispersables en agua**

30 Prioridad:

09.12.2015 EP 15198566

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

24.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROLLER, SEBASTIAN y
LUCAS, FREDERIC**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 769 001 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

Poliisocianatos dispersables en agua

5 La presente invención se refiere a poliisocianatos dispersables en agua mejorados para recubrimientos con propiedades ópticas mejoradas, más particularmente para materiales de recubrimiento de poliuretano de dos componentes.

Los poliisocianatos dispersables en agua ya se conocen desde hace mucho tiempo y se usan con frecuencia como un componente reticulante junto con dispersiones acuosas de polioliol en sistemas de recubrimiento acuoso. Se ha establecido una gran cantidad de constituyentes con un efecto dispersable en agua para tales poliisocianatos.

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

Sin embargo, los poliisocianatos que contienen grupos carboxilato como grupos dispersantes activos, exhiben una estabilidad inadecuada en el almacenamiento y una dispersabilidad insuficiente.

15 El documento EP 198343 A2, por ejemplo, describe poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida y que se hacen dispersables en agua mediante grupos sulfonato y, si es apropiado, grupos poliéter. Divulgado explícitamente como componentes de síntesis que portan grupos sulfonato son los sulfonatos alcoxilados, y los diisocianatos sulfonados, que deben prepararse especialmente.

En el documento WO 01/88006 A1 (= US 6767958) se divulgan poliisocianatos dispersables en agua que portan grupos óxido de polietileno y grupos sulfonato.

20 El documento WO 2009/010469 (= US 2010/0183883) divulga poliisocianatos dispersables en agua que portan grupos sulfonato unidos a un anillo aromático y grupos poliéter. Los poliisocianatos son fácilmente emulsionables y los recubrimientos obtenidos con tales poliisocianatos dispersables en agua exhiben alto brillo.

Los documentos WO 98/56843 y WO 09/71784 divulgan poliisocianatos dispersables en agua con compuestos de fosfato como emulsionantes.

25 Sin embargo, los recubrimientos de poliuretano de dos componentes obtenidos con tales poliisocianatos a menudo carecen de un aspecto brillante.

El documento WO 2014/048634 divulga poliisocianatos dispersables en agua que contienen no solo grupos fosfato sino también polialquilenglicol monofuncional y exhiben no solo alta dureza sino también buen brillo y buenas propiedades de secado.

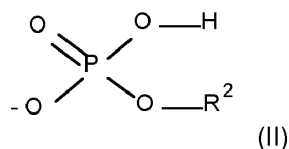
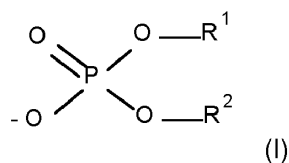
30 Sin embargo, la combinación de facilidad de incorporación de estos poliisocianatos dispersables en agua en dispersiones acuosas de polioliol a baja velocidad de cizallamiento, por ejemplo, mediante incorporación manual, y al mismo tiempo las buenas propiedades ópticas de los recubrimientos obtenidos con estos materiales de recubrimiento es inadecuado.

35 Fue un objeto de la presente invención proporcionar poliisocianatos dispersables en agua que presenten no solo una alta facilidad de incorporación, incluso a baja velocidad de cizallamiento, por ejemplo, mediante incorporación manual, sino también propiedades ópticas mejoradas.

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

(a) al menos un diisocianato o poliisocianato,

(b) al menos un tensoactivo que comprende una amina y una mezcla de compuestos en base a las siguientes fórmulas (I) y (II):



en las que

R¹ y R² independientemente uno del otro son alquilo, cicloalquilo o arilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

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

(c) al menos un polialquilenglicol monofuncional,

(d) opcionalmente al menos un diol o poliol de alta masa molecular,

(e) opcionalmente al menos un diol o poliol de baja masa molecular, y

10 (f) al menos un disolvente (E), que comprende (i) al menos un grupo éster de ácido carboxílico y (ii) un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de 7,8 o menos calculado por la siguiente fórmula $HLB = 20 \cdot (M_n/M)$, en la que M_n significa peso molar de heteroátomos y M significa peso molar de la molécula.

15 Tales poliisocianatos (A) de la invención presentan no solo una alta facilidad de incorporación en dispersiones acuosas de poliol, incluso a baja velocidad de cizallamiento, por ejemplo, mediante incorporación manual, sino también propiedades ópticas mejoradas. Además, proporcionan recubrimientos con buena dureza y alto brillo.

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

20 Los isocianatos monoméricos usados pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, preferiblemente alifáticos o cicloalifáticos, los que se denominan para abreviar en este texto como (ciclo)alifáticos. Los isocianatos alifáticos son particularmente preferentes.

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

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

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

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

30 En principio, también son posibles isocianatos superiores que tienen en promedio más de 2 grupos isocianato. La idoneidad la poseen por ejemplo los triisocianatos, tales como triisocianatononano, éster 2'-isocianatoetilico del ácido 2,6-diisocianato-1-hexanoico, 2,4,6-triisocianatotolueno, triisocianato de trifenilmetano o 2,4,4'-triisocianatodifeniléter, o las mezclas de diisocianatos, triisocianatos y poliisocianatos superiores que se obtienen, por ejemplo, por fosgenación de los condensados de anilina/formaldehído correspondientes y representan poliisocianatos de polifenilo con puente de metileno y los isocianatos con anillos hidrogenados correspondientes.

35 Estos isocianatos monoméricos no contienen ningún producto de reacción sustancial de los grupos isocianato consigo mismos.

40 Los isocianatos monoméricos son preferiblemente isocianatos que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de diisocianatos típicos son los diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de tetrametileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, el diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano), diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianato de tetradecametileno, diisocianato derivado de lisina (por ejemplo, diisocianato de lisina metil éster, diisocianato de lisina etil éster), diisocianato de trimetilhexano o diisocianato de tetrametilhexano, diisocianatos cicloalifáticos como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(iso-cianatometil) ciclohexano (diisocianato de isoforona), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, y también 3 (o 4), 8 (o 9)-bis(isocianatometil)tríciclo-[5.2.1.0^{2,6}] mezclas de isómeros de decano, y también diisocianatos aromáticos tales como tolieno 2,4- o 2,6-diisocianato y las mezclas de isómeros de los mismos, diisocianato de m- o p-xilileno, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y las mezclas de isómeros de los mismos, 1,3- o 1,4-diisocianato de fenileno, 2,4-diisocianato de 1-clorofenileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 4,4'-diisocianato de difenileno, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilbifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano, diisocianato de tetrametilxilileno, 1,4-diisocianatobenceno o 4,4'-diisocianato de difenil éter.

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

También pueden estar presentes mezclas de dichos isocianatos.

El diisocianato de isoforona generalmente está en forma de una mezcla, específicamente una mezcla de los isómeros cis y trans, generalmente en una proporción de aproximadamente 60:40 a 80:20 (p/p), preferiblemente en una proporción de aproximadamente 70:30 a 75:25, y más preferiblemente en una proporción de aproximadamente 75:25.

- 5 El 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano también puede estar en forma de una mezcla de los diferentes isómeros cis y trans.

Para la presente invención, es posible usar no solo aquellos diisocianatos obtenidos mediante la fosgenación de las aminas correspondientes, sino también aquellos preparados sin el uso de fosgeno, es decir, mediante procesos libres de fosgeno. De acuerdo con los documentos EP-A-0 126 299 (US 4 596 678), EP-A-126 300 (US 4 596 679), y EP-A-355 443 (US 5 087 739), por ejemplo, los diisocianatos (ciclo)alifáticos, tales como el 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatos alifáticos isoméricos que tienen 6 átomos de carbono en el radical alquileo, 4,4'-o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, y 1-iso-cianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), por ejemplo, se pueden preparar mediante reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con, por ejemplo, urea y alcoholes para dar ésteres biscarbámicos (ciclo)alifáticos y someter dichos ésteres a escisión térmica en los diisocianatos y alcoholes correspondientes. La síntesis tiene lugar generalmente de manera continua en un proceso de circulación y en presencia, si es apropiado, de ésteres carbámicos no sustituidos en N, carbonatos de dialquilo y otros subproductos reciclados del proceso de reacción. Los diisocianatos obtenidos de esta manera generalmente contienen una fracción muy baja o incluso inconmensurable de compuestos clorados, lo cual es ventajoso, por ejemplo, en aplicaciones en la industria electrónica.

20 En una realización de la presente invención los isocianatos usados tienen un contenido total de cloro hidrolizable de menos de 200 ppm, preferiblemente de menos de 120 ppm, más preferiblemente menos de 80 ppm, muy preferiblemente menos de 50 ppm, en particular menos de 15 ppm, y especialmente menos de 10 ppm. Esto se puede medir, por ejemplo, mediante la especificación ASTM D4663-98. Por supuesto, sin embargo, también se pueden usar los isocianatos monoméricos que tienen un mayor contenido de cloro, de hasta 500 ppm, por ejemplo.

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

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

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

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

35 Los poliisocianatos (a) son preferiblemente los compuestos que siguen:

1) Los poliisocianatos que contienen grupos isocianuratos y derivados de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Se da preferencia particular en este contexto a los isocianatoisocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos correspondientes y en particular a aquellos en base a diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona. Los isocianuratos presentes son, en particular, isocianuratos de tris-isocianatoalquilo y/o trisisocianatocicloalquilo, que constituyen trómeros cíclicos de los diisocianatos, o son mezclas con sus homólogos superiores que contienen más de un anillo de isocianurato. Los isocianatoisocianuratos generalmente tienen un contenido de NCO de 10 % a 30 % en peso, en particular de 15 % a 25 % en peso, y una funcionalidad NCO promedio de 2,6 a 8.

45 2) Los poliisocianatos que contienen grupos uretdiona y que tienen grupos isocianato unidos aromática, alifática y/o cicloalifáticamente, preferiblemente unidos alifática y/o cicloalifáticamente, y en particular aquellos derivados de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Los diisocianatos de uretdiona son productos de la dimerización cíclica de diisocianatos.

50 Los poliisocianatos que contienen grupos uretdiona se obtienen en el contexto de la presente invención como una mezcla con otros poliisocianatos, más particularmente aquellos especificados en 1). Para este propósito, los diisocianatos pueden reaccionar bajo condiciones de reacción bajo las que no solo se forman grupos uretdiona sino también los otros poliisocianatos, o los grupos uretdiona se forman en primer lugar y se hacen reaccionar posteriormente para dar los otros poliisocianatos, o los diisocianatos se hacen reaccionar primero para dar los otros poliisocianatos, que se hacen reaccionar posteriormente para dar productos que contienen grupos uretdiona.

55 3) Los poliisocianatos que contienen grupos biuret y que tienen grupos isocianato unidos aromática, cicloalifática o alifáticamente, preferiblemente unidos cicloalifática o alifáticamente, especialmente tris(6-isocianatohehil)biuret

o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que contienen grupos biuret generalmente tienen un contenido de NCO de 18 % a 22 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,8 a 6.

- 5 4) Los poliisocianatos que contienen grupos uretano y/o alofanato y que tienen grupos isocianato unidos aromática, alifática o cicloalifáticamente, preferiblemente unidos alifática o cicloalifáticamente, tales como los que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante la reacción de cantidades excesivas de diisocianato, tales como diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona, con alcoholes mono o polihídricos (a). Estos poliisocianatos que contienen grupos uretano y/o alofanato generalmente tienen un contenido de NCO de 12 % a 24 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,1 a 4,5. Los poliisocianatos de este tipo que contienen grupos uretano y/o alofanato se pueden preparar sin catalizador o, preferiblemente, en presencia de catalizadores, 10 tales como carboxilatos de amonio o hidróxidos de amonio, por ejemplo, o catalizadores de alofanatización, tales como compuestos de Zn(II), por ejemplo, en cada caso en presencia de alcoholes monohídricos, dihídricos o polihídricos, preferiblemente monohídricos. Los poliisocianatos que contienen grupos uretano y/o alofanato también se pueden preparar en una mezcla con otros poliisocianatos, más particularmente aquellos especificados en 1).
- 15 5) Los poliisocianatos que comprenden grupos oxadiazinatriona, derivados preferiblemente de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Los poliisocianatos de este tipo que comprenden grupos oxadiazinatriona son accesibles a partir de diisocianato y dióxido de carbono.
- 20 6) Los poliisocianatos que comprenden grupos iminooxadiazinadiona, derivados preferiblemente de diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona. Los poliisocianatos de este tipo que comprenden grupos iminooxadiazinadiona se preparan a partir de diisocianatos mediante catalizadores específicos.
- 7) Los poliisocianatos modificados con uretonimina.
- 8) Los poliisocianatos modificados con carbodiimida.
- 9) Los poliisocianatos hiperramificados, del tipo conocido por ejemplo de los documentos DE-A1 10013186 o DE-A1 10013187.
- 25 10) Los prepolímeros de poliuretano-poliisocianato, a partir de di- y/o poliisocianatos con alcoholes.
- 11) Los prepolímeros de poliurea-poliisocianato.
- 30 12) Los poliisocianatos 1)-11), preferiblemente 1), 3), 4) y 6), se pueden convertir, después de su preparación, en poliisocianatos que contienen grupos biuret o grupos uretano/alofanato y que tienen grupos isocianato unidos aromática, cicloalifática o alifáticamente, preferiblemente unidos (ciclo)alifáticamente. La formación de grupos biuret, por ejemplo, se logra mediante la adición de agua, compuestos donadores de agua (por ejemplo, terc-butanol), o mediante reacción con aminas. La formación de grupos uretano y/o alofanato se logra mediante la reacción con alcoholes monohídricos, dihídricos o polihídricos, preferiblemente monohídricos, en presencia, si es apropiado, de catalizadores adecuados. Estos poliisocianatos que contienen grupos biuret o uretano/alofanato generalmente tienen un contenido de NCO de 18 % a 22 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,8 a 35 6.
- 40 13) Los poliisocianatos modificados hidrofílicamente, es decir, poliisocianatos que además de los grupos descritos en 1-12 también comprenden grupos que resultan formalmente de la adición de moléculas que contienen grupos reactivos con NCO y grupos hidrofílicos a los grupos isocianato de las moléculas anteriores. Los últimos grupos son grupos no iónicos tales como óxido de alquilpolietileno y/o grupos iónicos derivados de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o ácido sulfónico, y/o sus sales.
- 45 14) Los poliisocianatos modificados para aplicaciones de doble cuidado, es decir, poliisocianatos que además de los grupos descritos en 1-12 también comprenden grupos que resultan formalmente de la adición de moléculas que contienen grupos reactivos con NCO y grupos reticulables por radiación UV o grupos reticulables por radiación actínica a los grupos isocianato de las moléculas anteriores. Estas moléculas son, por ejemplo, hidroxialquil (met)acrilatos y otros compuestos de hidroxil-vinilo.

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

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

- 50 Ejemplos de clases de compuestos usados para el bloqueo son los fenoles, imidazoles, triazoles, pirazoles, oximas, N-hidroxiimidias, ésteres hidroxibenzoico, aminas secundarias, lactamas, cetonas cíclicas ácidas-CH, ésteres malónicos o acetoacetatos de alquilo.

En una realización preferente de la presente invención el poliisocianato (a) se selecciona del grupo que consiste en isocianuratos, biurets, uretanos y alofanatos, preferiblemente del grupo que consiste en isocianuratos, uretanos y

alofanatos, más preferiblemente del grupo que consiste en isocianuratos y alofanatos; en particular es un poliisocianato que contiene grupos isocianurato.

En una realización particularmente preferente, el poliisocianato (a) abarca poliisocianatos que comprenden grupos isocianurato y se obtienen a partir de hexametileno-1,6-diisocianato.

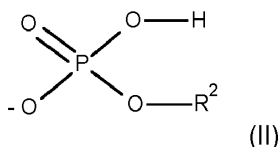
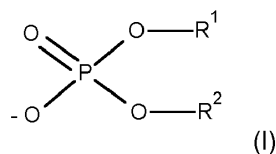
- 5 En lo adelante la realización particularmente preferente, el poliisocianato (a) abarca una mezcla de poliisocianatos que comprende grupos isocianurato y se obtiene a partir de 1,6-diisocianato de hexametileno y a partir de diisocianato de isofoforona.

10 En una realización particularmente preferente, el poliisocianato (a) abarca una mezcla que comprende poliisocianatos de baja viscosidad, preferiblemente poliisocianatos que comprenden grupos isocianurato, que tienen una viscosidad de 600–1.500 mPa·s, más particularmente por debajo de 1.200 mPa·s, uretanos y/o alofanatos de baja viscosidad que tienen una viscosidad de 200–1.600 mPa·s, más particularmente 600–1.500 mPa·s, y/o poliisocianatos que comprenden grupos iminoxadiazinadiona.

En esta memoria descriptiva se especifica la viscosidad a 23 °C de acuerdo con DIN EN ISO 3219/A.3, en un sistema de cono/placa a una velocidad de cizallamiento de 250 s⁻¹, a menos que se indique lo contrario.

- 15 Componente (b)

La composición de acuerdo con la invención particularmente ventajosa contiene una mezcla de compuestos basados en las siguientes fórmulas (I) y (II):



- 20 R¹ y R² son como se definieron anteriormente para las fórmulas (I) y (II).

R¹ y R² independientemente uno del otro son alquilo, cicloalquilo o arilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos.

Las definiciones en la presente memoria son como sigue:

25 alquilo C₁ – C₁₈ sustituido, si es apropiado, por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos es por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, α,α-dimetilbencilo, benzhidrido, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil) etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonitilo, 2-etoxicarbonitilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di(metoxicarbonil)etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octiloxietilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, 2-metoxiisopropilo, 2-etoxietilo, butiltiomietilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo o 6-etoxihexilo,

40 arilo C₆ – C₁₂ sustituido, si es apropiado, por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos es por ejemplo fenilo, toliilo, xililo, α-naftilo, β-naftilo, 4-bifenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, iso-propilfenilo, terc-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromofenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo o etoximetilfenilo, y

45 cicloalquilo C₅ – C₁₂ sustituido, si es apropiado, por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos es por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo y un sistema bicíclico saturado o insaturado tal como norbornilo o norbornenilo, por ejemplo.

Preferiblemente R^1 y R^2 independientemente uno de otro puede ser alquilo no sustituido o arilo no sustituido, más preferiblemente metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, fenilo o naftilo, muy preferiblemente fenilo, metilo, etilo, n-butilo, y 2-etilhexilo, y más particularmente etilo, n-butilo, y 2-etilhexilo.

5 Los compuestos (b) son preferiblemente mono metil fosfato, di metil fosfato, mono etil fosfato, di etil fosfato, mono n-butil fosfato, di n-butil fosfato, mono 2-etilhexil fosfato, di 2-etilhexil fosfato y sus mezclas.

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

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

Las moléculas iniciadoras adecuadas para preparar alcoholes de poliéter con óxido de polialquileno monohídricos son compuestos de tiol, compuestos monohidroxilados de fórmula general



15 o monoaminas secundarias de fórmula general



en las que

20 R^5 , R^6 y R^7 cada uno independientemente del otro son alquilo $C_1 - C_{20}$, alquilo $C_2 - C_{20}$ no interrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y/o por uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, o arilo $C_6 - C_{12}$, cicloalquilo $C_5 - C_{12}$ o un heterociclo de cinco a seis miembros que contiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, o R^6 y R^7 juntos forman un anillo insaturado, saturado o aromático que está no interrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y/o por uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, siendo posible que los radicales indicados sean sustituidos en cada caso por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

25 Preferiblemente R^5 , R^6 , y R^7 independientemente uno del otro son alquilo $C_1 - C_4$, es decir, metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo o terc-butilo; más preferiblemente R^5 , R^6 , y R^7 son metilo.

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

40 Ejemplos de poliéteres preparados a partir de aminas son la serie Jeffamine® M, que representan óxidos de polialquileno terminados con metilo con una función amino, tales como M-600 (XTJ-505), que tiene una relación óxido de propileno (PO)/óxido de etileno (EO) de aproximadamente 9:1 y una masa molar de aproximadamente 600, M-1000 (XTJ-506): Relación PO/EO 3:19, masa molar de aproximadamente 1.000, M-2005 (XTJ-507): Relación PO/EO 29:6, masa molar de aproximadamente 2.000, o M-2070: Relación PO/EO 10:31, masa molar de aproximadamente 2.000.

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

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

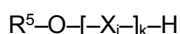
50 Los alcoholes de poliéter preferentes son aquellos que se basan en alcoholes de poliéter con óxido de alquileno en cuya preparación se usaron como moléculas iniciadoras alcoholes alifáticos o cicloalifáticos saturados del tipo mencionado anteriormente. Se da preferencia muy particular a aquellos basados en alcoholes de poliéter con óxido de polialquileno preparados usando alcoholes alifáticos saturados que tienen 1 a 4 átomos de carbono en el radical alquilo. Se da preferencia particular a los alcoholes de poliéter con óxido de polialquileno preparados a partir de metanol.

Los alcoholes de poliéter con óxido de polialquileno monohídricos tienen en promedio en general de al menos dos unidades de óxido de alquileno, preferiblemente al menos 5 unidades de óxido de alquileno, por molécula, más preferiblemente al menos 7, y muy preferiblemente al menos 8 unidades de óxido de alquileno, más particularmente unidades de óxido de etileno.

- 5 Los alcoholes de poliéter con óxido de polialquileno monohídricos tienen en promedio en general hasta 50 unidades de óxido de alquileno por molécula, preferiblemente hasta 30, más preferiblemente hasta 13, y muy preferiblemente hasta 11 unidades de óxido de alquileno, más particularmente unidades de óxido de etileno.

- 10 El peso molar de los alcoholes de poliéter con óxido de polialquileno monohídricos es preferiblemente de hasta 4.000, más preferiblemente no superior a 2.000 g/mol, muy preferiblemente no inferior a 250 y más particularmente 500 ± 200 g/mol.

Los alcoholes de poliéter preferentes son, por lo tanto, compuestos de fórmula



en la que

R^5 es como se definió anteriormente,

- 15 k es un número entero de 5 a 30, preferiblemente de 7 a 13, y más preferiblemente de 8 a 11, y

cada X_i para $i = 1$ a k se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste

en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ y $-CHPh-CH_2-O-$, preferiblemente a partir del grupo que consiste en $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ y $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, y más preferiblemente $-CH_2-CH_2-O-$

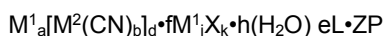
- 20 en las que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

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

- 25 Los alcoholes de poliéter con óxido de polialquileno también se pueden preparar con la ayuda de compuestos de cianuro multimetálicos, frecuentemente también denominados catalizadores DMC, que se conocen desde hace mucho tiempo y se describen ampliamente en la literatura, como por ejemplo en los documentos US 3,278,457 y en US 5,783,513.

- 30 Los catalizadores DMC se preparan típicamente mediante la reacción de una sal metálica con un compuesto de cianometalato. Para mejorar las propiedades de los catalizadores DMC, es habitual agregar ligandos orgánicos durante y/o después de la reacción. Una descripción de la preparación de los catalizadores DMC se encuentra, por ejemplo, en el documento US-A 3,278,457.

Los catalizadores DMC típicos tienen la siguiente fórmula general:



en la que

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

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

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

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

- 45 Y es un anión que es diferente de X y se selecciona del grupo que comprende haluro, sulfato, sulfato de hidrógeno, disulfato, sulfito, sulfonato ($=RSO_3^-$ con R=alquilo C1-C20, arilo, alquilarilo C1-C20), carbonato, hidrógeno carbonato, cianuro, tiocianato, isocianato, isotiocianato, cianato, carboxilato, oxalato, nitrato, nitrito, fosfato, hidrógeno fosfato, dihidrógeno fosfato, difosfato, borato, tetraborato, perclorato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y tetrafenilborato,

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

P es un aditivo orgánico seleccionado del grupo que comprende poliéteres, poliésteres, policarbonatos, ésteres de polialquilenglicol sorbitano, éteres de polialquilenglicol glicidilo, poli(acrilamida-co-acrílico), ácido poliacrílico, poli(ácido acrilamida-co-maleico), poli(acrilnitrilo), polialquil acrilatos, polialquil metacrilatos, polivinil metil éter, polivinil etil éter, polivinil acetato, polivinil alcohol, poli-N-vinilpirrolidona, poli(ácido N-vinilpirrolidona-co-acrílico), polivinil metil cetona, poli(4-vinilfenol), poli(ácido acrílico-co-estireno), polímeros de oxazolona, polialquileniminas, copolímero de ácido maleico y anhídrido maleico, hidroxietilcelulosa, poliacetatos, compuestos iónicos de superficie e interfase activa, ácido o sales biliares, ésteres o amidas de los mismos, ésteres carboxílicos de alcoholes polihídricos y glucósidos,

y

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

con

a, b, d, g, n, j, k, y r, y también s y t, siendo seleccionados para garantizar la electroneutralidad,

M³ es un hidrógeno o un metal alcalino o alcalinotérreo, y

M⁴ son iones de metales alcalinos o un ion amonio (NH₄⁺) o un ion alquilamonio (R₄N⁺, R₃NH⁺, R₂NH₂⁺, RNH₃⁺ con R = alquilo C1-C20).

En una realización particularmente preferente de la invención M¹ es Zn²⁺ y M² es Co³⁺ o Co²⁺.

Los metales M¹ y M² son similares particularmente cuando son cobalto, manganeso o hierro.

Los residuos del catalizador pueden permanecer en el producto obtenido o se pueden neutralizar usando un ácido, preferiblemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido acético, y las sales se pueden eliminar posteriormente preferiblemente por medio, por ejemplo, de lavado o de intercambiadores de iones. Si es apropiado, puede tener lugar una neutralización parcial y el producto se puede usar adicionalmente sin eliminación adicional de las sales.

El componente de síntesis opcional (d) abarca dioles o polioles de alta masa molecular, por lo que se entiende un peso molecular promedio en número de al menos 400, preferiblemente de 400 a 6.000.

Los compuestos en cuestión son más particularmente polioles poliéster dihídricos o polihídricos y polioles poliéter, se prefieren los polioles dihídricos.

Los polioles poliéster adecuados incluyen, en particular, los productos de reacción convencionales de alcoholes polihídricos con ácidos carboxílicos polibásicos, con el empleo del componente alcohólico en exceso. Los ácidos carboxílicos polibásicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática, heterocíclica o etilénicamente insaturada y, si es apropiado, también pueden portar sustituyentes de átomos de halógeno. En lugar de los ácidos carboxílicos polibásicos, también es posible que sus anhídridos se esterifiquen. Entre los ejemplos de ácidos carboxílicos de partida polibásicos adecuados se incluyen los siguientes: ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido tetracloroftálico, anhídrido endometilenotetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maleico, anhídrido maleico o ácido fumárico.

Los alcoholes polihídricos para su uso en exceso incluyen los siguientes: etano-1,2-diol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, buteno-1,4-diol, butino-1,4-diol, pentano-1,5-diol y sus isómeros de posición, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2-metil-1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, trimetiloletano, hexano-1,2,6-triol, butano-1,2,4-triol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol que tiene una masa molar de 378 a 900, preferiblemente de 378 a 678, poli-1,2-propilenglicol o poli-1,3-propanodiol con una masa molar de 134 a 1178, preferiblemente de 134 a 888, polyTHF que tiene una masa molar de 162 a 2.000, preferiblemente entre 378 y 1458, con preferencia particular de 378 a 678.

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

Otros polioles poliéster adecuados son los aductos de lactonas o mezclas de lactona con alcoholes dihídricos que se usan como moléculas iniciadoras. Ejemplos de lactonas preferentes son ε-caprolactona, β-propiolactona, γ-butirolactona o metil-ε-caprolactona.

Las moléculas iniciadoras adecuadas son más particularmente los alcoholes dihídricos de baja masa molecular ya especificados como componentes de síntesis para los polioles poliéster.

También son adecuados, por supuesto, los poliésteres formados a partir de ácidos hidroxicarboxílicos como componentes de síntesis. Los componentes de síntesis (d) adecuados como poliésteres son, además, también policarbonatos, del tipo que se puede obtener, por ejemplo, a partir de fosgeno o carbonato de difenilo y, en exceso, los alcoholes dihidricos de baja masa molecular especificados como componentes de síntesis para los polioles poliéster.

Los componentes de síntesis adecuados (d) con idoneidad de polioli poliéster incluyen, preferiblemente, dioles poliéster, del tipo que se puede obtener, por ejemplo, mediante unión catalizada por trifluoruro de boro de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano, óxido de estireno o epiclorhidrina a sí mismo o uno al otro, o por reacción de adición de estos compuestos, individualmente o en una mezcla, con componentes iniciadores que contienen átomos de hidrógeno reactivos, tal como agua, alcoholes polifuncionales o aminas tales como etano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 1,2- o 2,2-bis(4-hidroxifenil)-propano, o anilina. Además, los poliéster-1,3-dioles cuyos ejemplos son trimetilolpropano que está alcoxilado en un grupo OH y cuya cadena de óxido de alquileo está terminada en un radical alquilo que comprende de 1 a 18 átomos de C, son componentes de síntesis (d) empleados con preferencia.

Los componentes opcionales de síntesis (e) pueden ser alcoholes dihidricos o polihidricos de baja masa molecular, entre los cuales se prefieren los alcoholes dihidricos. La masa molecular baja aquí indica un peso molecular promedio en número de 62 a 399.

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

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

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

(c) al menos 0,3 % en peso, preferiblemente al menos 0,5, más preferiblemente al menos 1,0, y muy preferiblemente al menos 1,2 % en peso, y también hasta 25 % en peso, preferiblemente hasta 20, más preferiblemente hasta 15, y muy preferiblemente hasta 10 % en peso, en base a grupos reactivos con isocianato en (c),

(d) 0 a 15 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso, más preferiblemente 0 a 5 % en peso, y muy preferiblemente 0 % en peso, en base a grupos reactivos con isocianato en (d), y

(e) 0 a 15 % en peso, preferiblemente 0 a 10 % en peso, más preferiblemente 0 a 5 % en peso, y muy preferiblemente 0 % en peso, en base a grupos reactivos con isocianato en (e).

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

Si el compuesto (b) se incorpora al poliisocianato o no no es relevante para la presente invención. Sin desear limitarse a una teoría, se supone que al menos una parte del compuesto (b) de fórmula (II) se incorpora en el poliisocianato (A) mediante reacción de al menos un grupo de oxígeno aniónico libre o un grupo hidroxilo. Se supone además que los compuestos de fórmula (II) permanecen en la fase acuosa. Para simplificar, el compuesto (b) se denomina como "incorporado" en el poliisocianato (A) a lo largo de la descripción, independientemente de su estado real de unión.

En general la viscosidad de los poliisocianatos emulsionables en agua de la invención es inferior a 10.000 mPa*s, preferiblemente por debajo de 9.000 mPa*s, más preferiblemente por debajo de 8.000 mPa*s, muy preferiblemente por debajo de 7.000 mPa*s, y más particularmente entre 800 y 6.000 mPa*s.

El compuesto (b) en los poliisocianatos (A) de la invención se neutraliza frecuentemente al menos parcialmente con al menos una base (B).

Las bases en cuestión pueden ser sales básicas de metales alcalinos, alcalinotérreos o de amonio, más particularmente las sales de sodio, potasio, cesio, magnesio, calcio y bario, especialmente sales de sodio, potasio y calcio, en forma de hidróxidos, óxidos, hidrogenocarbonatos o carbonatos, preferiblemente en forma de hidróxidos.

- 5 Sin embargo, los compuestos preferentes (B) son amoniaco o aminas, preferiblemente aminas terciarias. Las aminas terciarias en cuestión son preferiblemente aquellas que están exclusivamente sustituidas con alquilo y/o sustituidas con cicloalquilo.

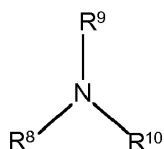
Ejemplos de tales aminas son trimetilamina, trietilamina, tri-n-butilamina, etildiisopropilamina, dimetilbencilamina, dimetilfenilamina, trietanolamina, ciclopentildimetilamina, ciclopentildietilamina, ciclohexildimetilamina y ciclohexildietilamina.

- 10 También se conciben, aunque son menos preferentes, las aminas heterocíclicas, tales como piridina, imidazol, morfolina N-alquilada, piperidina, piperazina o pirrolidona.

En términos generales, la base (B) se usa para neutralizar del 10 al 100 % en moles de los grupos ácidos presentes en (A), preferiblemente del 20 al 100 % en moles, más preferiblemente del 40 al 100 % en moles, muy preferiblemente del 50 al 100 % en moles, y más particularmente del 70 al 100 % en moles.

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

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



- 20 en la que R⁸, R⁹ y R¹⁰ representan una cadena de hidrocarburo, ventajosamente seleccionada de cicloalquilo o alquilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

- 25 También es posible que los grupos R⁸, R⁹ y R¹⁰ formen estructuras cíclicas. Así, R⁸ y R⁹ o R⁹ y R¹⁰ o R⁸ y R¹⁰, juntos pueden formar una estructura cíclica formada preferiblemente de tres a seis átomos de carbono y que opcionalmente contiene al menos un heteroátomo seleccionado preferiblemente de oxígeno o azufre. La N-etilmorfolina, la N-metilmorfolina y la 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina son ejemplos de estructuras cíclicas de este tipo.

Ventajosamente, en la fórmula (III) mencionada anteriormente, R⁸, R⁹ y R¹⁰ representan, independientemente, un alquilo C₁ – C₁₈ sustituido, si es apropiado, por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos o arilo C₆ – C₁₂ sustituido, si es apropiado, por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos.

- 30 La N, N-dimetilciclohexilamina, dimetilciclohexilamina, etildiisopropilamina, dimetilbutilamina, dimetilbencilamina, trietilamina, etc. son ejemplos de aminas que pueden ser adecuadas dentro del ámbito de la invención. Una amina muy preferente es la trietilamina.

- 35 Los poliisocianatos (A) generalmente se preparan mediante la mezcla y la reacción de los componentes de síntesis en cualquier orden. Se da preferencia a la introducción del diisocianato o poliisocianato (a) inicialmente, agregando los componentes de síntesis (b) y/o (c) juntos o en sucesión, y permitiendo que la reacción tenga lugar hasta que los grupos reactivos en (b) y (c) se conviertan. Posteriormente, si se desea, se pueden agregar los compuestos (d) y/o (e).

- 40 También es concebible un régimen de reacción en el que los diisocianatos monoméricos se hacen reaccionar entre sí como componentes (a) en presencia de los compuestos (b) y/o (c). Un régimen de reacción de este tipo se describe en el documento WO 2008/116764, incorporada completamente como referencia como parte del contenido de la presente divulgación.

La reacción se lleva a cabo en general a una temperatura entre 40 °C y 170 °C, preferiblemente entre 45 °C y 160 °C, más preferiblemente entre 50 y 150 °C, y muy preferiblemente entre 60 y 140 °C.

- 45 La reacción puede acelerarse agregando los catalizadores típicos (C) que catalizan la reacción de los grupos isocianato con los grupos reactivos de isocianato. En principio, todos los catalizadores que se usan típicamente en la química del poliuretano son adecuados para este propósito.

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

5 de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, tales como acetato de estaño(II), octoato de estaño(II), etilhexoato de estaño(II) y laurato de estaño(II), por ejemplo, y los compuestos de dialquilestaño(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo, diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dioctilestaño. También son posibles los complejos metálicos tales como acetilacetatos de hierro, de titanio, de aluminio, de circonio, de manganeso, de níquel y de cobalto. Otros catalizadores metálicos son descritos por Blank y otros en Progress in Organic Coatings, 1999, vol. 35, páginas 19-29.

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

15 Otros compuestos organometálicos ácidos de Lewis preferentes son el dioctoato de zinc(II), acetilacetato de circonio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de circonio.

Los catalizadores de bismuto y cobalto, las sales de cerio tales como los octoatos de cerio y las sales de cesio también se pueden usar como catalizadores.

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

Los compuestos organometálicos ácidos de Lewis preferentes son el diacetato de dimetilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño, acetilacetato de circonio y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de circonio.

25 Adicionalmente, los catalizadores de bismuto y los catalizadores de cobalto y también las sales de cesio, se pueden usar como catalizadores. Las sales de cesio adecuadas son aquellos compuestos en los que se usan los siguientes aniones: F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, I⁻, IO₃⁻, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₂²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, H₂PO₂⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻, (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_nH_{2n-3}O₂)⁻, y (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻, donde n representa los números 1 a 20.

30 En este contexto se prefieren los carboxilatos de cesio y bismuto en los que el anión se ajusta a las fórmulas (C_nH_{2n-1}O₂)⁻ y también (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻ con n siendo 1 a 20. Las sales de cesio particularmente preferentes contienen aniones monocarboxilato de fórmula general (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, donde n representa los números 1 a 20. Particularmente dignos de mención en este contexto son el formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

35 El poliisocianato dispersable en agua (A), comprende como componente (f) al menos un disolvente (E), que comprende (i) al menos uno, preferiblemente exactamente un grupo éster de ácido carboxílico y (ii) un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de 7,8 o menos, preferiblemente 7,7 o menos.

El valor HLB se calcula mediante la siguiente fórmula $HLB = 20 * (M_h/M)$, en la que M_h significa peso molar de heteroátomos y M significa peso molar de la molécula.

40 El valor HLB de una molécula es un valor en el rango de 0 a 20. Cuanto mayor es el valor de HLB, más hidrofílica es la molécula. Un valor de HLB de 0 corresponde a una molécula completamente lipofílica/hidrofóbica, y un valor de 20 corresponde a una molécula completamente de hidrofílica/hidrofóbica.

Los valores de HLB de los disolventes seleccionados son como sigue:

Disolvente	Valor de HLB
carbonato de propileno	9,3
diacetato de propilenglicol	9,4
acetato de metoxipropilo	8,3
acetato de 3-metoxi-butilo	7,9
propionato de etoxietilo	7,9
acetato de butildiglicol	7,7
acetato de butilglicol	7,3
acetato de butilo	7,0

Un heteroátomo es cualquier átomo que no sea carbono o hidrógeno. Los heteroátomos típicos son nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo, cloro, bromo y yodo.

5 En una realización de la presente invención, la reacción se puede llevar a cabo en al menos un disolvente (E). Después de la reacción, este al menos un disolvente no se elimina, sino que se usa directamente el poliisocianato con el disolvente.

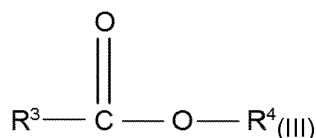
La presente invención proporciona además la adición de al menos un disolvente (E) a la mezcla de reacción después del final de la reacción y antes de la dispersión en el aglutinante.

10 El compuesto (f) está presente en una cantidad de preferiblemente 0,1 – 60 % en peso, particularmente preferente 0,1 – 50 % en peso, especialmente preferente 0,1 – 40 % en peso, en base al peso total del componente a), (b), (c), (d), (e) y (f).

15 Los ésteres de ácido carboxílico son, por ejemplo, acetato de n-butilo, acetato de n-pentilo (acetato de amilo), acetato de 2-etilhexilo, acetato de terc-butilo, acetato de isobutilo, propionato de n-propilo, acetato de metilamilo, propionato de n-butilo, isobutirato de isobutilo, propionato de n-pentilo y también los monoacetil y diacetil ésteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripilenglicol, por ejemplo, acetato de butilglicol y acetato de butildiglicol.

Adicionalmente son concebibles acetatos de monoalquil éter poli(C₂ a C₃) alquilenglicol (C₁ a C₄) tales como, por ejemplo, ésteres acéticos de mono o dipropilenglicol monometil éter.

Se da preferencia al menos a un disolvente (E), que se basa en las siguientes fórmulas (III),



20 R³ y R⁴ independientemente uno del otro son alquilo, cicloalquilo o arilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados sea sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos y comprende un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de 7,8 o menos, preferiblemente 7,7 o menos.

Las definiciones en la presente memoria son de la siguiente manera:

25 alquilo C₁ – C₁₈ sustituido, si es apropiado, por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos es por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, α, α-dimetilbencilo, benzhidrido, p-tolilmetilo, 1-(p-butilfenil)etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonetilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di(metoxicarbonil)etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octiloxietilo, clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, 2-metoxiisopropilo, 2-etoxietilo, butiltiometilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo, butilglicol, butildiglicol o 6-etoxihexilo,

30 arilo C₆ – C₁₂ sustituido, si es apropiado, por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos es por ejemplo fenilo, toloilo, xililo, α-naftilo, β-naftilo, 4-bifenililo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, iso-propilfenilo, terc-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromofenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo o etoximetilfenilo, y

45 cicloalquilo C₅ – C₁₂ sustituido, si es apropiado, por arilo, alquilo, ariloxi, alquilo, heteroátomos y/o heterociclos es por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo y un sistema bicíclico saturado o insaturado tal como norbornilo o norbornenilo, por ejemplo.

50 Preferiblemente R¹ y R² independientemente uno de otro puede ser alquilo no sustituido o arilo no sustituido, más preferiblemente metilo, etilo, isopropilo, terc-butilo, hexilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, fenilo, butilglicol, butildiglicol o naftilo, muy preferiblemente fenilo, metilo, etilo, n-butilo, butilglicol, butildiglicol y 2-etilhexilo, y más particularmente metilo, etilo, n-butilo, butilglicol, butildiglicol y 2-etilhexilo.

Particularmente preferente R³ es alquilo, alquiloxi o alcoxialquilo y R⁴ es alquilo o alcoxialquilo.

Se da preferencia particular al acetato de n-butilo, acetato de n-pentilo (acetato de amilo), acetato de 2-etilhexilo, acetato de terc-butilo, acetato de isobutilo, propionato de n-propilo, acetato de metilamilo, propionato de n-butilo, isobutirato de isobutilo, propionato de n-pentil, acetato de butildiglicol y acetato de butilglicol.

5 Se da preferencia muy particular al acetato de butildiglicol, acetato de butilglicol y acetato de butilo.

La mezcla se puede mezclar además, opcionalmente, con un diisocianato adicional o, preferiblemente, poliisocianato (F), que en principio puede ser el mismo diisocianato o poliisocianato que se expone anteriormente en (a), pero que también puede ser diferente de dicho componente (a).

10 En base a los grupos isocianato, el componente (F) se puede usar en una cantidad de 0 a veinte veces la cantidad de poliisocianato (A), preferiblemente de 0 a diez veces la cantidad.

15 La mezcla se puede mezclar además, opcionalmente, con uno o más disolventes adicionales, por ejemplo ésteres, especialmente diacetato de etilenglicol, diacetato de propilenglicol, acetato de metoxietilo, acetato de metoxipropilo, acetato de 3-metoxibutilo, propionato de etoxietilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, ésteres de acetato de oxohexilo, acetato de etildi (etilenglicol), acetato de metildi(propilenglicol), ésteres dibásicos (ésteres alquílicos de ácido alcanoilcarboxílico), especialmente ésteres de ácido carbónico, por ejemplo, carbonato de propileno o carbonato de etileno, o ésteres cíclicos o lactonas, por ejemplo gamma-butirolactona o dialquiloligo (alquilenglicoles), preferiblemente dimetiloligo(alquilenglicoles), por ejemplo di(propilenglicol) dimetiléter (Proglyde® DMM) o cetonas, por ejemplo metil-etil-cetona o metil-isobutil-cetona.

20 La presente invención proporciona una composición de recubrimiento acuosa que comprende al menos un poliisocianato (A) dispersable en agua y al menos un componente de poliol acuoso (D) como aglutinante y la preparación de materiales de recubrimiento de poliuretano de dos componentes o adhesivos a base de dispersión acuosa. Para esta preparación, los poliisocianatos (A) se mezclan con un componente de poliol acuoso (D), preferiblemente introduciéndolo en éste. Esto generalmente se hace con agitación suave a vigorosa, para dispersar los poliisocianatos. Una ventaja de los poliisocianatos de la invención es que son fácilmente dispersables en las
25 soluciones acuosas o dispersiones de polioles como aglutinantes.

El procedimiento de preparación de la composición de recubrimiento acuosa comprende mezclar un poliisocianato (A) con al menos un componente de poliol acuoso (D) a una velocidad de cizallamiento máxima de 10 a 1.000 s⁻¹, preferiblemente de 10 a 500 s⁻¹, más preferiblemente de 10 a 250 s⁻¹.

30 La mezcla de un poliisocianato (A) con al menos un componente de poliol acuoso (D) se realiza preferiblemente mediante incorporación manual, por ejemplo, mediante agitación manual usando una espátula o cuchara, o mediante agitación suave hasta agitación vigorosa a mano."

35 Los poliisocianatos dispersables (A) de la invención se pueden mezclar opcionalmente con poliisocianatos adicionales que no se han modificado para la dispersibilidad, por ejemplo, los poliisocianatos enumerados en (a) y, después de la mezcla, se pueden hacer reaccionar con los aglutinantes. En este caso se debe tener cuidado al señalar que los poliisocianatos (A) de la invención deben estar equipados con los componentes dispersantes activos (b) y (c) de manera que sean suficientemente dispersables para dispersar los poliisocianatos en sus totalidad (poliisocianato (A) y poliisocianatos que no se han modificado por dispersabilidad).

40 La preparación de composiciones de recubrimiento a partir de poliisocianatos emulsionables en agua que contienen grupos isocianurato y se preparan de acuerdo con la invención se realiza por reacción con soluciones acuosas, emulsiones o dispersiones de polioles: poliacrilato-ol, poliéster-ol, poliuretano-ol, poliéter-ol, y dispersiones de policarbonato-ol, y también sus híbridos y/o mezclas de los polioles indicados. Híbridos significa copolímeros de injerto y otros productos de reacción química que incluyen restos moleculares unidos químicamente que tienen grupos diferentes (o similares) de los indicados. Se da preferencia a las dispersiones de poliacrilato-poliol, dispersiones de poliéster-poliol, dispersiones de poliéter-poliol, dispersiones de poliuretano-poliol, dispersiones de policarbonato-poliol y sus híbridos.
45

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

- Los poliácridato-oles para aplicaciones acuosas se describen por ejemplo en los documentos EP 358979 (US 5075370), EP 557844 (US 6376602), EP 1141066 (US 6528573) o 496210 (US 5304400). Un ejemplo de una emulsión de poliácridato secundario disponible comercialmente es Bayhydrol® A 145 (un producto de Covestro). Ejemplos de una emulsión primaria de poliácridato son Bayhydrol® VP LS 2318 (un producto de Covestro) y los productos Luhydran® de BASF AG.
- Otros ejemplos son Macrynal® VSM 6299w/42WA de Cytec y los productos Setalux® AQ de Nuplex Resins, tales como Setalux® 6510 AQ-42, Setalux® 6511 AQ-47, Setalux® 6520 AQ-45, Setalux® 6801 AQ-24, Setalux® 6802 AQ-24 y Joncryl® de BASF Resins.
- Los poliácridato-oles también pueden tener una estructura heterogénea, como es el caso de las estructuras núcleo-cubierta.
- Los poliéster-oles para aplicaciones acuosas se describen por ejemplo en los documentos EP 537568 (US 5344873), EP 610450 (US 6319981, resina de policondensación), y EP 751197 (US 5741849, mezcla de poliéster-poliuretano). Los poliéster-oles para aplicaciones acuosas son, por ejemplo, productos WorléePol de Worlee-Chemie GmbH, productos Necowel® de Ashland-Sudchemie-Kernfest GmbH y Setalux® 6306 SS-60 de Nuplex Resins.
- Las dispersiones de poliuretano-poliol para aplicaciones acuosas se describen por ejemplo en el documento EP 469389 (US 559805). Se comercializan, por ejemplo, bajo la marca Daotan® de DSM NV.
- Los poliéter-oles para aplicaciones acuosas se describen por ejemplo en el documento EP 758007.
- Los híbridos y las mezclas de los diversos polioles se describen por ejemplo en los documentos EP 424705 (US 417998), EP 496205 (US 5387642), EP 542085 (5308912, mezcla de poliácridato/poliéter), EP 542105 (US 5331039), EP 543228 (US 5336711, híbridos de poliéster/poliácridato), EP 578940 (US 5349041, poliéster/uretano/carbonato), EP 758007 (US 5750613, mezcla de poliácridato-poliéter), EP 751197 (US 5741849), EP 1141065 (US 6590028).
- Los poliésteres/poliácridatos se describen por ejemplo en el documento EP 678536 (US 5654391). Un ejemplo de una emulsión secundaria de poliéster/poliácridato es Bayhydrol® VP LS 2139/2 (un producto de Bayer MaterialScience).
- Para incorporar los poliisocianatos emulsionables en agua de la invención, generalmente es suficiente distribuir el poliisocianato obtenido de la invención en la dispersión acuosa del poliol. La generación de la emulsión generalmente requiere una velocidad de cizallamiento máxima de 10 a 1.000 s⁻¹, preferiblemente de 10 a 500 s⁻¹, más preferiblemente de 10 a 250 s⁻¹. La velocidad de cizallamiento se define de acuerdo con DIN 1342-1.
- Los poliisocianatos emulsionables en agua de la invención que comprenden al menos uno de dicho disolvente (E) se pueden mezclar ventajosamente a baja velocidad de cizallamiento, por ejemplo mediante incorporación manual, con la dispersión acuosa del poliol. Adicionalmente, las propiedades ópticas de los recubrimientos obtenidos con estos materiales de recubrimiento se mejoran, cuando se mezclan a baja velocidad de cizallamiento, por ejemplo, mediante incorporación manual.
- Las dispersiones generalmente tienen un contenido de sólidos de 10 % a 85 %, preferiblemente de 20 % a 70 % en peso y una viscosidad de 10 a 1.500 mPa·s.
- Para la preparación de una composición de recubrimiento, el poliisocianato (A) y también, opcionalmente, (F) y aglutinantes se mezclan entre sí en una relación molar de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato de 0,1:1 a 10:1, preferiblemente 0,2:1 a 5:1, más preferiblemente 0,3:1 a 3:1, y muy preferiblemente 0,5:1 a 2,5:1, también es posible, si es apropiado, que se mezclen más componentes de recubrimiento típicos y la composición final se aplica al sustrato.
- En una realización de la invención, cuando se usa una dispersión primaria (poliácridato), la relación de NCO a grupos reactivos con NCO es de 5:1 a 1:5, preferiblemente de 2:1 a 1:2, y más preferiblemente aproximadamente 1:1.
- En otra realización de la invención, cuando se usa una dispersión secundaria (poliácridato), la relación de NCO a grupos reactivos con NCO es de 0,8:1 a 2:1, más particularmente de 1,2:1 a 1,7:1.
- El curado se lleva a cabo típicamente hasta que los materiales curados se puedan manipular más. Las propiedades asociadas con esto son, por ejemplo, secado de polvo, secado con flujo de aire horizontal, resistencia al bloqueo o capacidad de embalaje.
- En una realización preferente, el curado tiene lugar a temperatura ambiente en no más de 12 horas, preferiblemente hasta 8 horas, más preferiblemente hasta 6 horas y muy preferiblemente hasta 4 horas.
- En otra versión preferente, el curado tiene lugar, por ejemplo, durante media hora a temperaturas de hasta 80 °C. Después de enfriar, puede ser necesario además un curado posterior a temperatura ambiente.
- El recubrimiento de los sustratos se lleva a cabo de acuerdo con los procedimientos típicos conocidos por el trabajador experto, que implican aplicar al menos una composición de recubrimiento a un grosor deseado al sustrato que se va

a recubrir y eliminar cualquier componente volátil que pueda estar presente en la composición de recubrimiento, si es apropiado con calentamiento. Si se desea, esta operación puede repetirse una o más veces. La aplicación al sustrato puede tener lugar de una manera conocida, como por ejemplo mediante pulverización, alisado, recubrimiento con cuchilla, cepillado, laminado, recubrimiento con rodillo, vertido, estratificación, moldeo por inyección o coextrusión.

- 5 El grosor de una película de este tipo a curar puede ser de 0,1 μm hasta varios mm, preferiblemente de 1 a 2.000 μm , más preferiblemente de 5 a 200 μm , muy preferiblemente de 10 a 60 μm (en base al material de recubrimiento en el estado en el que se ha eliminado el disolvente del material de recubrimiento).

La presente invención también proporciona sustratos recubiertos con un sistema de pintura multicapa de la invención.

- 10 Los materiales de recubrimiento de poliuretano de este tipo son especialmente adecuados para aplicaciones que requieren un nivel particularmente alto de confiabilidad de la aplicación, resistencia a la intemperie externa, cualidades ópticas, resistencia al disolvente, resistencia química y resistencia al agua.

- 15 Las composiciones de recubrimiento y formulaciones de recubrimiento resultantes son adecuadas para recubrir sustratos tales como madera, chapa de madera, papel, cartón, cartulina, textil, película, cuero, material no tejido, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, tales como molduras de cemento, losas de fibra-cemento o metales, cada uno de los cuales puede haber sido opcionalmente cubierto previamente y/o tratado previamente, más particularmente para superficies plásticas.

- 20 Las composiciones de recubrimiento de este tipo son adecuadas como o en recubrimientos interiores o exteriores, es decir, aplicaciones de este tipo que implican exposición a la luz del día, preferiblemente de partes de edificios, recubrimientos en vehículos (grandes), trenes y aviones, y aplicaciones industriales, recubrimientos decorativos, puentes, edificios, torres de electricidad, tanques, recipientes, cañerías, centrales eléctricas, plantas químicas, barcos, grúas, postes, tablestacas, válvulas, tuberías, accesorios, bridas, acoplamientos, salones, techos y acero estructural, muebles, ventanas, puertas, pisos de madera, recubrimiento de latas y recubrimiento de bobinas, para recubrimientos de pisos, como en el caso de niveles de aparcamiento, o en hospitales, recubrimientos de madera para aplicaciones de muebles y pisos, y en acabados de automóviles como OEM y aplicación de refinado.

- 25 Las composiciones de recubrimiento de este tipo se usan preferiblemente a temperaturas entre la temperatura ambiente y 80 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente a 60 $^{\circ}\text{C}$, más preferiblemente a 40 $^{\circ}\text{C}$. Los artículos en cuestión aquí son preferiblemente aquellos que no se pueden curar a altas temperaturas, tales como máquinas grandes, aviones, vehículos de gran volumen y aplicaciones de refinado.

- 30 Muy preferiblemente las composiciones de recubrimiento y formulaciones de recubrimiento resultantes se usan para recubrimientos de equipos agrícolas, de construcción y de movimiento de tierras, por ejemplo maquinaria agrícola, tractores, excavadoras, grúas, para recubrimientos de madera para muebles, preferiblemente piezas de cocina, y pisos, preferiblemente para recubrimientos de parquet laterales, recubrimientos de hormigón y recubrimientos plásticos, y para recubrimientos en aplicaciones automotrices y de transporte.

- 35 Las composiciones de recubrimiento de la invención se emplean más particularmente como materiales de capa transparente, capa base y capa superior, imprimadores y agentes de superficie.

Las composiciones de poliisocianato de este tipo se pueden usar como agentes de curado para producir materiales de recubrimiento, adhesivos y selladores.

- 40 Del mismo modo, la presente invención proporciona, por consiguiente, materiales de recubrimiento, adhesivos, y selladores que comprenden al menos una composición de poliisocianato de la invención y también sustratos que se recubren, unen o sellan con ellos.

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

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención.

- 45 Es una ventaja de los poliisocianatos dispersables en agua (A) de la invención que sean miscibles con dispersiones acuosas de polioliol a baja velocidad de cizallamiento a altas concentraciones de componentes (a), (b) y (c), lo que da como resultado un VOC reducido en las composiciones de recubrimiento resultantes.

Ejemplos

Poliisocianato A

- 50 El poliisocianato se preparó mediante trimerización de algunos de los grupos isocianato de 1,6-diisocianatohexano (HDI) y conteniendo grupos isocianurato, dicho poliisocianato estando compuesto sustancialmente por tris(6-isocianatohexil) isocianurato y sus homólogos superiores, con un contenido de NCO del 22,2 % y una viscosidad a 23 $^{\circ}\text{C}$ de 2.800 mPa*s (disponible comercialmente como BASONAT® HI100 en BASF SE, Ludwigshafen, Alemania)

Compuesto hidrofílico B1

5 El óxido de polietileno monofuncional se preparó a partir de metanol y con catalizador de hidróxido de potasio, con un número de OH promedio de 160 mg de KOH/g, medido de acuerdo con DIN 53 240, correspondiente a un peso molecular de 350 g/mol. Los residuos del catalizador todavía presentes se neutralizaron posteriormente con ácido acético y el producto se desalinizó. En el curso de este procedimiento, también se eliminó el acetato de potasio formado.

Compuesto hidrofílico B2

Mezcla de fosfato de butilo y fosfato de dibutilo (relación molar 1,3/1,0) neutralizada con trietilamina.

Ejemplo 1

10 Se hicieron reaccionar 250 g de poliisocianato A, 8,8 g de compuesto hidrofílico B1 y 16 g del compuesto hidrofílico B2 a 90 °C durante 3 horas. El producto obtenido tuvo un contenido de NCO de 19,3 % y una viscosidad de 3.700 mPas a 23 °C.

Formulación y propiedades de recubrimiento

Formulación

15 Bajo agitación a 1.000 rpm con un agitador de laboratorio, a 532,7 g de Bayhydrol A 145 (disponible de Bayer MaterialScience/Covestro, contenido de sólidos: 45 %, contenido de OH: 3,3 % calculado en base a sólidos) se añadió posteriormente 22,05 g de Borch Gen HMP (promotor de adhesión), 3,36 g de Borch Gol 3739 (antes Baysilone 3739, agente humectante del sustrato), 35,0 g de agua desionizada y 8,4 g de una mezcla de dimetiletanolamina:agua 1:1 (se ajustó a pH = 8,2–8,5), seguido de 98,49 g de agua desionizada. La mezcla se agitó durante 45 minutos, y se dejó
20 reposar sin agitar durante 1 día, para dar 700 g de componente de dispersión formulado con un contenido de sólidos de 35,0 %.

25 El poliisocianato del ejemplo anterior se diluyó hasta un contenido de sólidos de 70 % u 80 % respectivamente con disolvente. La mezcla se realizó a 1.200–1.300 rpm con un agitador de laboratorio durante 5 minutos. Después de desgasificar con nitrógeno, el isocianato diluido se dejó reposar sin agitar durante 1 día, para dar el componente de poliisocianato.

30 El componente de dispersión y el componente de poliisocianato se mezclaron en un índice de 150, *es decir* de manera que en el barniz los grupos hidroxilo e isocianato tuvieran una relación estequiométrica de 1:1,5. A 25 g del componente de dispersión se añadieron 8,13 g (en el caso del uso de una solución de poliisocianato al 70 %) o 6,69 g (en el caso del uso de una solución de poliisocianato al 80 %), respectivamente, del componente de poliisocianato. Después de la adición y de esperar 30 segundos, la mezcla se agitó a mano durante 30 segundos con una espátula de madera. Para ajustar la viscosidad se añadió 1,8 g (en el caso del uso de una solución de poliisocianato al 70 %) o 1,7 g (en el caso del uso de una solución de poliisocianato al 80 %) de agua desionizada, respectivamente, para dar el sistema de recubrimiento de dos componentes basado en agua.

Para evaluar la miscibilidad manual, se usaron dos procedimientos:

35 a. películas: las películas se prepararon sobre vidrio a través de una barra de extracción a 180 µ de espesor de capa húmeda; las películas se evaluaron visualmente en términos de apariencia, transparencia, existencia de coágulo y, de ser así, a qué diámetro

b. capas más gruesas: El barniz se fundió sobre una placa de vidrio. La placa de vidrio se colocó en un ángulo de 5° y la evaluación también se realizó visualmente: apariencia óptica, coágulo y, de ser así, a qué diámetro.

40 Graduaciones para ambos procedimientos:

clara	= mejor puntaje
brumosa	= segundo mejor puntaje
ligeramente turbia	= tercer mejor puntaje
turbia	= cuarto mejor puntaje
coágulo	= peor puntaje

Tabla 1: Evaluación de películas (cf., anteriormente, procedimiento a)

Ejemplo o ejemplo comparativo (CE), respectivamente	Disolvente	Solución al 70 % del poliisocianato	Solución al 80 % del poliisocianato
CE1	Butoxyl® ^[1]	ligeramente turbia	ligeramente turbia
CE2	carbonato de propileno	ligeramente turbia	ligeramente turbia
CE3	MPA ^[2]	turbia	turbia
CE4	Proglyde® DMM ^[3]	ligeramente turbia	turbia
CE5	PGDA ^[4]	brumosa	ligeramente turbia
CE6	BGA ^[5] : DMM 1:1	turbia	turbia
CE7	EEP ^[6]	ligeramente turbia	ligeramente turbia
Ejemplo 1	BDGA ^[7]	clara	clara
Ejemplo 2	BGA ^[5]	clara	clara
Ejemplo 3	acetato de butilo	brumosa	clara

Tabla 2: Evaluación de capas más gruesas (cf., anteriormente, procedimiento b)

Ejemplo o ejemplo comparativo (CE), respectivamente	Disolvente	Solución al 70 % del poliisocianato	Solución al 80 % del poliisocianato
CE1	Butoxyl® ^[1]	turbia	turbia
CE1	carbonato de propileno	turbia	turbia
CE3	MPA ^[2]	turbia	turbia
CE4	Proglyde DMM ^[3]	turbia	turbia
CE5	PGDA ^[4]	ligeramente turbia	turbia
CE6	BGA ^[5] : DMM 1:1	ligeramente turbia	ligeramente turbia
CE7	EEP ^[6]	turbia	turbia
Ejemplo 1	BDGA ^[7]	brumosa	brumosa
Ejemplo 2	BGA ^[5]	brumosa	brumosa
Ejemplo 3	acetato de butilo	ligeramente turbia	brumoso
[1]Acetato de 3-metoxibutilo (de Celanese) [2]Acetato de metoxipropilo [3]Mezcla de isómeros de di(propilenglicol) dimetiléter (de Dow Chemical) [4]Diacetato de propilenglicol [5]Acetato de butilglicol [6]Propionato de o-etil-3-etoxi [7]Acetato de butildiglicol			

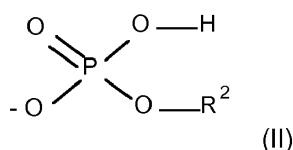
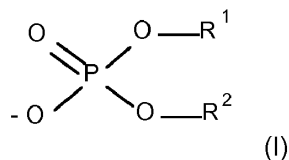
- 5 En los Ejemplos 1 a 3, los poliisocianatos emulsionables en agua se mezclaron a mano con la dispersión acuosa del polioliol y muestran propiedades ópticas mejoradas.

REIVINDICACIONES

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

(a) al menos un diisocianato o poliisocianato,

5 (b) al menos un tensoactivo que comprende una amina y una mezcla de compuestos basados en las siguientes fórmulas (I) y (II):



en las que

10 R¹ y R² independientemente uno del otro son alquilo, cicloalquilo o arilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

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

(c) al menos un polialquilenglicol monofuncional,

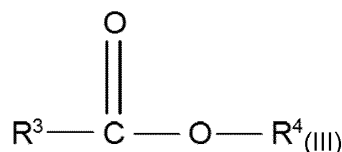
15 (d) opcionalmente al menos un diol o poliol de alta masa molecular,

(e) opcionalmente al menos un diol o poliol de baja masa molecular, y

(f) al menos un disolvente (E)

20 que comprende (i) al menos un grupo éster de ácido carboxílico y (ii) un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de 7,8 o menos calculado por la siguiente fórmula $\text{HLB} = 20 * (M_h/M)$, en la que M_h significa peso molar de los heteroátomos y M significa peso molar de la molécula.

2. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el disolvente (E) se basa en la siguiente fórmula (III),



en la que

25 R³ y R⁴ independientemente uno del otro son alquilo, cicloalquilo, alcoxi o arilo, siendo posible que cada uno de los radicales indicados sea sustituido por arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos

y comprende un valor de equilibrio hidrofílico-lipofílico (HLB) de 7,8 o menos calculado por la siguiente fórmula $\text{HLB} = 20 * (M_h/M)$, en la que M_h significa peso molar de los heteroátomos y M significa peso molar de la molécula.

30 3. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con la reivindicación 2, en el que en la fórmula (III) R³ es alquilo, alquiloxi o alcóxialquilo y R⁴ es alquilo o alcóxialquilo.

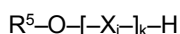
4. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el compuesto (f) está presente en una cantidad de 0,1 – 60 % en peso, en base al peso total del componente (a), (b), (c), (d), (e) y (f).

35 5. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente (E) es acetato de butilidiglicol, acetato de butilglicol o acetato de butilo.

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

5 7. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en el componente (b) R¹ y R² independientemente uno del otro se seleccionan del grupo que consiste en fenilo, metilo, etilo, n-butilo y 2-etilhexilo.

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



10 en la que

R⁵ es alquilo C₁ – C₂₀, alquilo C₂ – C₂₀ no interrumpido o interrumpido por uno o más átomos de oxígeno y/o azufre y/o por uno o más grupos imino sustituidos o no sustituidos, o es arilo C₆ – C₁₂, cicloalquilo C₅ – C₁₂ o un heterociclo de cinco o seis miembros que contiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, siendo posible que cada uno de los radicales indicados esté sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos,

15

k es un número entero de 5 a 30, y

cada X_i para i = 1 a k se puede seleccionar independientemente del grupo que consiste en –CH₂–CH₂–O–, –CH₂–CH(CH₃)–O–, –CH(CH₃)–CH₂–O–, –CH₂–C(CH₃)₂–O–, –C(CH₃)₂–CH₂–O–, –CH₂–CHVin–O–, –CHVin–CH₂–O–, –CH₂–CHPh–O– y –CHPh–CH₂–O–,

20 en las que Ph es fenilo y Vin es vinilo.

9. El poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con la reivindicación 8, en el que k es un número entero de 7 a 13.

10. Una composición de recubrimiento acuosa que comprende al menos un poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y al menos un componente de polioli acuoso (D).

25 11. Una composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el componente de polioli acuoso (D) se selecciona del grupo que consiste en dispersiones de poliacrilato–polioli, dispersiones de poliéster–polioli, dispersiones de poliéter–polioli, dispersiones de poliuretano–polioli, dispersiones de policarbonato–polioli y sus híbridos.

30 12. Un procedimiento de preparación de composiciones de recubrimiento acuosas, que comprende la mezcla de un poliisocianato (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9 con al menos un componente de polioli acuoso (D) a una velocidad de cizallamiento máxima de 10 a 1.000 s.⁻¹.

35 13. El uso de una composición de recubrimiento que comprende al menos un poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 11 para recubrir madera, chapa de madera, papel, cartón, cartulina, textil, película, cuero, material no tejido, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, molduras de cemento, losas de fibrocemento o metales, cada uno de los cuales puede haber sido opcionalmente recubierto previamente o tratado previamente.

40 14. El uso de una composición de recubrimiento que comprende al menos un poliisocianato dispersable en agua (A) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para recubrimientos de equipos agrícolas, de construcción y de movimiento de tierras, como maquinaria agrícola, tractores, excavadoras, grúas, para recubrimientos de madera para muebles, preferiblemente piezas de cocina, y pisos, preferiblemente para recubrimientos de parquet laterales, recubrimientos de hormigón y recubrimientos plásticos, y para recubrimientos en aplicaciones automotrices y de transporte.

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