

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 633**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/66** (2006.01)  
**C08G 18/75** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/10** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/34** (2006.01)  
**C08G 18/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2016 PCT/EP2016/052536**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.08.2016 WO16124753**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2016 E 16703142 (6)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020 EP 3253812**

54 Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano**

30 Prioridad:

**06.02.2015 WO PCT/EP2015/052555**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**18.02.2021**

73 Titular/es:

**TAMINCO (100.0%)  
Panterschipstraat 207  
9000 Gent, BE**

72 Inventor/es:

**BLAISDELL, JEFFREY;  
SCHMIDT, MICHAEL y  
GERNON, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 806 633 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

Dispersiones acuosas de poliuretano

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano usando al menos una N-(alquil C4)pirrolidona como diluyente de prepolímero, un agente dispersante y un agente coalescente, en donde dichas dispersiones acuosas de poliuretano son muy útiles para la fabricación de películas y recubrimientos. La invención se refiere además a dichas películas y a dichos recubrimientos a base de poliuretano y a un procedimiento para su fabricación. La invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de dichas dispersiones acuosas de poliuretano.

**Antecedentes de la invención**

10 Son conocidas las dispersiones acuosas de poliuretano (las DAP) y se han desarrollado principalmente debido a la evolución de la legislación hacia la reducción de la concentración de los COV (compuestos orgánicos volátiles) y la creación de productos compatibles con el medio ambiente. Las DAP a base de agua o en suspensión acuosa han adquirido mayor importancia en diversas aplicaciones debido en gran parte a propiedades como la adhesión a diversos sustratos, la resistencia a productos químicos, disolventes y agua, resistencia a la abrasión y flexibilidad. Las DAP a  
15 base de agua presentan muy buenas propiedades mecánicas y químicas y se ajustan a las restricciones reglamentarias para las pinturas brutas que contienen un bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (COV).

Algunos esfuerzos se han dirigido también al desarrollo de dispersiones acuosas de poliuretano sustancialmente exentas de disolvente como se describe especialmente en la Publicación de la Solicitud de Patente de EE. UU. número 2011/0306724 A1. Dichas dispersiones acuosas de poliuretano exentas de disolvente se caracterizan por la ausencia  
20 sustancial de emisión de materiales orgánicos volátiles.

Las dispersiones acuosas de poliuretano (las DAP) se usan, así, en la producción de diversos productos de poliuretano útiles, por ejemplo, adhesivos, materiales de sellado y recubrimientos para diversos sustratos incluidos géneros textiles, plástico, madera, fibras de vidrio, metales y similares. La resistencia química, la resistencia a la abrasión, la tenacidad, la resistencia a la tracción, la elasticidad y la durabilidad están entre las propiedades que son muy deseables  
25 en estos recubrimientos. Sus principales ventajas son la versatilidad de los sistemas de poliuretano (PU) y su eficacia en la producción de recubrimientos «personalizados» para una gran variedad de aplicaciones exigentes. Esto resulta de una gran variedad de materias primas que pueden combinarse de diferentes maneras durante la síntesis.

Se han desarrollado diversos procedimientos para la síntesis de las DAP. Todos estos tienen en común una primera etapa en la que se forma un polímero de peso molecular medio (es decir, un prepolímero) por la reacción de dioles o  
30 poliols adecuados, en particular poliéter, poliéster o policarbonato poliols con un exceso molar de diisocianatos o poliisocianatos. Es necesario estabilizar dicho prepolímero para permitir su dispersión en agua. Hay dos modos de estabilización, el primero consiste en polímeros estabilizados mediante emulsionantes externos y con el segundo se consigue la estabilización incluyendo centros hidrófilos en el polímero. Dichos centros hidrófilos pueden ser de alguno de los tres tipos: grupos no iónicos, catiónicos y aniónicos. Estos grupos hidrófilos satisfacen la función como  
35 emulsionantes internos y hacen posible producir emulsiones estables a base de agua. Así, las DAP a base de agua se clasifican en sistemas aniónicos, catiónicos y no iónicos.

En la Patente de EE. UU. número 4,237,264 a Noll et al. y en la Patente de EE. UU. número 4,238,378 a Markusch et al., se describe especialmente que para aplicaciones de recubrimiento, los polímeros de poliuretano pueden dispersarse de manera estable en agua incorporando dichos grupos hidrófilos o grupos potencialmente hidrófilos a su  
40 cadena principal.

La producción industrial de las DAP es hoy en día una tecnología bien establecida. Hay dos rutas principales de síntesis para producir las DAP: el procedimiento de la acetona y el procedimiento del prepolímero.

Jansson R. C. describió en el Folleto de información técnica número 0127. Enero de 2004. Páginas 1 (11) a 11 (11)) que el procedimiento de mezcla de prepolímeros es un procedimiento versátil y sencillo para las preparaciones para  
45 las DAP, permitiendo de ese modo una gran variación en las formulaciones de PU. Teniendo esto en cuenta, la selección y las cantidades relativas de los componentes constitucionales de poliuretano (PU) (es decir, isocianato, componente de polioli, extendedores de cadena, emulsionantes, en particular emulsionantes internos, disolventes orgánicos, agua, etc.) en la formulación de la DAP son, de ese modo, importantes para las propiedades de recubrimiento objetivo. Esto también lo describen Clausson A. et al. en *Paint and coatings industry*, enero de 2007,  
50 vol. 23, edición 1, pág. 30.

Se ha usado con frecuencia N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente orgánico en la preparación de las DAP. Sin embargo, ahora se sabe que la NMP produce toxicidad reproductiva (se considera que es reprotóxica) y que está catalogada en la UE como «reprotóxica de categoría 2» desde el 1 de diciembre de 2010. Las formulaciones con un contenido >0.3 % de NMP deben catalogarse como tales. Por consiguiente, el uso del disolvente está restringido a  
55 usuarios profesionales. La NMP figura en la lista REACH «Substance of very high concern» (sustancias extremadamente preocupantes) (SEP) y se espera que figure, tarde o temprano, bajo autorización o restricción.

A pesar de los esfuerzos que se han dirigido hacia el desarrollo de dispersiones acuosas de poliuretano sustancialmente exentas de disolvente, como se mencionó anteriormente, se mantiene la ventaja de llevar a cabo el procedimiento de mezcla del prepolímero en presencia de disolventes orgánicos o diluyentes no reactivos con el primer objetivo de controlar la viscosidad del prepolímero. Se sabe que dicho disolvente orgánico se mantiene como codisolvente en la dispersión, afectando de ese modo a las propiedades finales de las dispersiones acuosas y de los artículos de poliuretano, en particular los artículos recubiertos hechos de ahí. Así, la selección del disolvente orgánico está regida por las propiedades objetivo de las dispersiones acuosas de poliuretano y los artículos hechos de ahí y por la legislación medioambiental.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de disolventes orgánicos compatibles con el medio ambiente que sean especialmente adecuados para el uso en sistemas de poliuretano (PU) que tengan mejor versatilidad, por lo que dichos disolventes orgánicos puedan servir para múltiples propósitos al mismo tiempo, en particular (1) actuar como diluyente de prepolímero en dispersiones acuosas de poliuretano (es decir, controlando la viscosidad del prepolímero), (2) actuar como agente dispersante (es decir, proporcionando una estabilidad mejorada de la DAP) y (3) actuar como agente coalescente ayudando, de ese modo, en la formación de películas y recubrimientos lisos y uniformes. Hay, así, una continua necesidad de dispersiones acuosas de poliuretano mejoradas que comprendan dichos disolventes orgánicos, presentes en cantidades mínimas que puedan proporcionar productos que sean estables tanto de manera química como coloidal, que contengan cantidades mínimas de entidades dispersibles en agua internas y/o externas, que no emitan COV, en particular las DAP con mejor capacidad para coalescer a películas o recubrimientos, según lo cual dichas películas y dichos recubrimientos obtenidos presentan mejores propiedades mecánicas, en particular resistencia a la tracción y alargamiento, mejor resistencia al desgarro y mejor resistencia al agua y mejores propiedades de resistencia química.

### Sumario de la invención

Los autores han encontrado ahora sorprendentemente que es posible proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano que satisfaga las necesidades ya mencionadas.

Es, así, un objeto de la presente invención proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano que comprenda:

A. al menos un prepolímero de poliuretano terminado con isocianato [prepolímero (P), de ahora en adelante] preparado por reacción en presencia de al menos una pirrolidona [(b-pirrolidona, de ahora en adelante) seleccionada del grupo que consiste en: N-n-butilpirrolidona, N-isobutilpirrolidona, N-sec-butilpirrolidona y N-terc-butilpirrolidona, una mezcla (M) que comprende:

(a) al menos un compuesto (a) de poliisocianato,

(b) al menos un compuesto (b) de poliol, con un peso molecular, P<sub>m</sub>, de 200 a 8000 y una funcionalidad hidroxilo de 1.5 a 6,

(c) al menos un componente activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo [componente (WD<sub>H</sub>), de ahora en adelante] y que comprende:

i. x mmol/kg de al menos un compuesto activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo aniónico o un grupo potencialmente hidrófilo aniónico [compuesto (WD<sub>HA</sub>), de ahora en adelante] y/o

ii. y mmol/kg de al menos un compuesto activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo no iónico o un grupo potencialmente hidrófilo y no iónico [compuesto (WD<sub>HN</sub>) de ahora en adelante],

en donde

$$\frac{200x + 70y}{x + y} < x + y < \frac{560x + 248y}{x + y}$$

y al menos o x o y es diferente de 0 y todas las cantidades expresadas en mmol/kg se basan en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M),

B. opcionalmente, al menos un compuesto reactivo con isocianato [compuesto (I) de ahora en adelante], diferente del compuesto (b) de poliol y diferente del componente (WD<sub>H</sub>) que tiene grupos reactivos elegidos entre grupos hidroxilo alcohólicos o grupos amino primarios o secundarios y

C. agua

Es un objeto más de la presente invención proporcionar un método para producir dicha dispersión acuosa de poliuretano.

También es un objeto más de la presente invención proporcionar películas o recubrimientos obtenidos a partir de dicha dispersión acuosa de poliuretano.

Es también un objeto más de la presente invención proporcionar una serie de usos de la b-pirrolidona.

La dispersión acuosa de poliuretano

5 Dentro del contexto de la presente invención, la expresión «al menos una pirrolidona (b-pirrolidona, de ahora en adelante)» indica una b-pirrolidona o más de una.

Como se ha indicado, el prepolímero (P) en la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención se prepara haciendo reaccionar una mezcla (M) en presencia de al menos una b-pirrolidona. La b-pirrolidona más preferida es la N-n-butilpirrolidona.

10 La b-pirrolidona de la presente invención, como se detalló anteriormente, se conoce por su uso como disolvente no reprotóxico como se describe especialmente en la Patente Internacional WO 2013/107822, cuyo contenido completo se incorpora en la presente memoria por referencia.

15 Los autores han encontrado ahora que la b-pirrolidona de la presente invención, en particular la N-n-butilpirrolidona, tiene la ventaja significativa de una toxicidad drásticamente reducida de la dispersión acuosa de poliuretano según la invención y también, así, de las películas o los recubrimientos de poliuretano derivados.

20 En la Patente Internacional WO 2005/090430 A1 y en la Patente Alemana DE 10 2007 028890 A1 se describe el uso de N-(ciclo)-alquilpirrolidonas con radicales (ciclo)alquilo que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, en particular N-etilpirrolidona (NEP), como disolventes en procedimientos para preparar dispersiones de poliuretano. Sin embargo, según el anexo VI de CLP [es decir, el Reglamento sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias y mezclas. Este Reglamento adapta la legislación previa de la UE sobre clasificación, envasado y etiquetado de sustancias químicas al GHS (Sistema de clasificación y etiquetado de productos químicos mundialmente armonizado, por sus siglas en inglés)], la NEP también se clasifica como reprotóxica.

25 En la Patente Internacional WO 2005/090430 A1 y en la Patente Alemana DE 10 2007 028890 A1 se indica que el uso de N-(ciclo)-alquilpirrolidonas con radicales (ciclo)alquilo que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, en particular N-etilpirrolidona (NEP), presenta un efecto beneficioso sobre las propiedades de la dispersión resultante de poliuretano. Sin embargo, en estos documentos no se describe ningún resultado experimental que demuestre que se obtuvo en realidad el efecto beneficioso alegado. Por el contrario, la NEP, por ejemplo, no permite la formación de un verdadero sistema de dispersión de poliuretano no iónico, sino que se forma en su lugar un gel coagulado, como se ilustra en la sección de ejemplo a continuación. Además, en la Patente Internacional WO 2005/090430 A1 y en la Patente Alemana DE 10 2007 028890 A1 no se mencionan en absoluto las funciones multipropósito de las N-(ciclo)alquilpirrolidonas con radicales (ciclo)alquilo de 2 a 6 átomos de carbono, siendo un diluyente, un agente dispersante y un agente coalescente para sistemas de PU.

30 Los autores han encontrado ahora sorprendentemente que la selección específica de la b-pirrolidona, como se detalló anteriormente, conlleva la ventaja de que dicha b-pirrolidona puede servir para múltiples funciones y proporciona al mismo tiempo: (1) mejor control de la viscosidad en el prepolímero (P), como se detalló anteriormente (2) mejor capacidad de dispersión de la dispersión acuosa de poliuretano y (3) mejor capacidad de la dispersión acuosa de poliuretano para coalescer formando una película o un recubrimiento.

35 En una realización preferida de la presente invención, el porcentaje en peso de la b-pirrolidona, como se detalló anteriormente, respecto al peso total de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) y la b-pirrolidona es generalmente menor que el 50 % en peso, preferiblemente menor que el 40 % en peso, más preferiblemente menor que el 30 % en peso, incluso más preferiblemente menor que el 25 % en peso.

40 Se entiende además que el porcentaje en peso de la b-pirrolidona, respecto al peso total de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) y la b-pirrolidona es generalmente mayor que el 1 % en peso, preferiblemente mayor que el 4 % en peso, más preferiblemente mayor que el 6 % en peso, incluso más preferiblemente mayor que el 8 % en peso.

Se obtuvieron buenos resultados cuando el porcentaje en peso de la b-pirrolidona, respecto al peso total de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) y la b-pirrolidona estaba entre el 8 % en peso y el 25 % en peso.

La b-pirrolidona, como se detalló anteriormente, se mezcla generalmente en la mezcla (M) de la presente invención y se transporta por la fase acuosa como parte de la dispersión acuosa de poliuretano.

50 Ventajosamente, el porcentaje en peso de la b-pirrolidona, respecto al peso total de la dispersión acuosa de poliuretano es menor que el 20 % en peso, preferiblemente menor que el 12 % en peso, más preferiblemente menor que el 8 % en peso.

Así, los autores han encontrado sorprendentemente que la b-pirrolidona de la presente invención puede usarse como

un buen diluyente para hacer la viscosidad de la mezcla (M), como se detalló anteriormente, lo suficientemente baja para conseguir excelentes propiedades de procesamiento en la fabricación del prepolímero (P) al tiempo que se mejoran las propiedades toxicológicas del prepolímero (P) y la dispersión acuosa final de poliuretano.

5 Según algunas realizaciones de la presente invención, el prepolímero (P) se prepara haciendo reaccionar la mezcla (M), como se detalló anteriormente, con la única presencia de la b-pirrolidona como disolvente orgánico. Teniendo esto en cuenta, la mezcla (M) está, así, sustancialmente exenta de disolvente orgánico adicional.

Para el fin de la presente invención, el término «disolvente adicional» indica cualquier disolvente diferente de la b-pirrolidona y diferente de los ingredientes de la mezcla (M).

10 Para el fin de la presente invención, la expresión «sustancialmente exento de disolvente orgánico adicional» significa que el contenido de disolvente orgánico adicional, respecto al peso total de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) es menor que el 0.01 % en peso, en particular menor que el 0.005 % en peso, específicamente menor que el 0.001 % en peso, más específicamente menor que el 0.0005 % en peso, incluso más específicamente menor que el 0.0001 % en peso.

15 Según otras realizaciones de la presente invención, la b-pirrolidona se usa junto con un disolvente adicional en la fabricación del prepolímero (P), en donde dicho disolvente adicional está presente en una cantidad de a lo sumo el 20 % en peso, preferiblemente a lo sumo el 15 % en peso y más preferiblemente a lo sumo el 10 % en peso, respecto al peso total de la b-pirrolidona.

20 Los ejemplos no limitantes de disolventes adicionales adecuados pueden incluir, entre otros, acetona, metil etil cetona, propilenglicol, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monobutil éter, propilenglicol butil éter, dipropilenglicol butil éter, dipropilenglicol metil éter, propilenglicol metil éter y acetato de propilenglicol metil éter.

Como se ha indicado, la mezcla (M) de la presente invención comprende al menos un compuesto (a) de poliisocianato.

En el contexto de la presente invención la expresión «al menos un compuesto (a) de poliisocianato» indica uno o más compuestos (a) de poliisocianato.

25 Para el fin de la presente invención, la expresión «compuesto (a) de poliisocianato» se refiere a cualquier poliisocianato usado comúnmente en la fabricación de dispersiones acuosas de poliuretano.

Dicho compuesto (a) de poliisocianato puede incluir especialmente diisocianatos y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos. Se prefieren en particular los diisocianatos cicloalifáticos.

30 Ejemplos no limitantes de diisocianatos alifáticos adecuados pueden incluir, entre otros, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (1,6-diisocianatohexano); diisocianato de octametileno; diisocianato de decametileno; diisocianato de dodecametileno; diisocianato de tetradecametileno; diisocianato de trimetilhexano; diisocianato de tetrametilhexano y mezclas de los mismos.

Los diisocianatos alifáticos preferidos incluyen diisocianato de trimetilhexano y diisocianato de hexametileno.

35 Ejemplos no limitantes de diisocianatos cicloalifáticos adecuados pueden incluir, entre otros, diisocianato de isoforona (IPDI); 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) (H12MDI); 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano; 2,2-bis(4-isocianatociclohexil)propano; 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano; 2,4-diisocianato-1-metilciclohexano; 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano y mezclas de los mismos.

Diisocianatos cicloalifáticos preferidos incluyen diisocianato de isoforona (IPDI); 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) (H12MDI); se prefieren en particular IPDI y H12MDI.

40 Ejemplos no limitantes de diisocianatos aralifáticos adecuados pueden incluir, entre otros, diisocianato de m-tetrametilxilileno (m-TMXDI); diisocianato de p-tetrametilxilileno y mezclas de los mismos.

Un diisocianato aralifático preferido es especialmente el diisocianato de m-tetrametilxilileno (m-TMXDI).

45 Ejemplos no limitantes de diisocianatos aromáticos adecuados pueden incluir, entre otros, diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno y las mezclas de isómeros de los mismos; diisocianato de m- o p-xilileno; 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo) y las mezclas de isómeros de los mismos; diisocianato de 1,3- y 1,4-fenileno; diisocianato de 1,5-naftileno; 4,4'-diisocianato de difenileno; 1,4-diisocianatobenceno; 4,4'-diisocianato de difenil éter; 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilbifenilo, 4,4'-diisocianato de 3-metildifenilmetano y mezclas de los mismos.

Diisocianatos aromáticos preferidos incluyen diisocianato de 2,4- y 2,6-tolileno y 2,4'-diisocianatodifenilmetano y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI, diisocianato de 4,4'-metilendifenilo).

50 Ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados pueden incluir, entre otros, polifenil polimetileno poliisocianatos (PMDI, MDI polimérico) y PMDI modificado con poliéter; mezclas de PMDI y diisocianatos de tolueno; isocianatos

multifuncionales modificados como especialmente poliisocianatos que contienen ésteres, ureas, biurets, alofanatos, carbodiimidas y/o uretoniminas.

Como se ha indicado, la mezcla (M) de la presente invención comprende al menos un compuesto (b) de poliol con un peso molecular, Pm, de 200 g/mol a 8000 g/mol y una funcionalidad hidroxilo de 1.5 a 6.

- 5 En el contexto de la presente invención la expresión «al menos un compuesto (b) de poliol con un peso molecular, Pm, de 200 g/mol a 8000 g/mol y una funcionalidad hidroxilo de 1.5 a 6» indica uno o más compuestos (b) de poliol con un peso molecular, Pm, de 200 g/mol a 8000 g/mol y una funcionalidad hidroxilo de 1.5 a 6.

El compuesto (b) de poliol tiene preferiblemente un peso molecular, Pm, de 400 g/mol a 6000 g/mol, más preferiblemente de 400 g/mol a 4000 g/mol e incluso más preferiblemente de 400 g/mol a 3500 g/mol.

- 10 El compuesto (b) de poliol tiene preferiblemente una funcionalidad hidroxilo de 1.5 a 3.5 y más preferiblemente una funcionalidad hidroxilo de 1.9 a 2.1.

- 15 Ejemplos no limitantes del compuesto (b) de poliol que pueden usarse convenientemente para la preparación del prepolímero (P) de la presente invención pueden incluir, por ejemplo, poliéster polioles, poliacrilato polioles, poliuretano polioles, policaprolactona polioles, policarbonato polioles, poliéter polioles, poliéster poliacrilato polioles y poliuretano poliacrilato polioles, poliuretano poliéster polioles, poliuretano poliéter polioles, poliuretano policarbonato polioles, poliéster policarbonato polioles, convencionales, y mezclas de los mismos.

- 20 Entre los poliéter polioles se pueden mencionar los productos de poliadición de óxido de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorohidrina y los productos de coadición y de injerto de los mismos, así como los poliéter polioles obtenidos por condensación de alcoholes polihídricos o mezclas de los mismos y por alcoxilación de alcoholes polihídricos, aminas y aminoalcoholes.

- 25 Los poliéter polioles a base de óxido de propileno y opcionalmente óxido de etileno con un peso molecular entre 200 y 6000, una funcionalidad hidroxilo promedio entre 1.5 y 3.5, preferiblemente entre 1.9 y 2.1 y un contenido de oxipropileno entre el 10 % y el 100 %, más preferiblemente entre el 75 % y el 100 % son ejemplos de compuestos (b) de poliol adecuados. La producción de estos polioles y la manera de controlar sus pesos equivalentes promedio y sus funcionalidades son conocidas en la técnica.

- 30 Entre los poliéster polioles pueden mencionarse los policondensados de alcoholes polihídricos y poli(ácidos carboxílicos), incluyendo también los poliéster polioles a base de aceite natural como especialmente aceite de ricino. En vez de los poli(ácidos carboxílicos) libres también es posible usar los correspondientes anhídridos policarboxílicos o los correspondientes ésteres policarboxílicos de alcoholes inferiores o mezclas de los mismos, para preparar los poliéster polioles. Los poli(ácidos carboxílicos) pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y pueden ser opcionalmente sustituidos, por átomos de halógeno, por ejemplo, y/o insaturados. Son ejemplos ácido subérico, azelaico, ftálico e isoftálico, anhídrido ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, tetracloroftálico, endometileno tetrahidroftálico, glutárico y maleico, ácido fumárico, ácidos grasos dimeros y ácidos grasos. Se da preferencia a ácidos dicarboxílicos de la fórmula general  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ , donde y es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20, siendo ejemplos los ácidos succínico, adípico, sebácico y dodecano-dicarboxílico.

- 40 Ejemplos de alcoholes polihídricos adecuados son: etilenglicol, bis(hidroximetil)ciclohexanos, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol y también dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicoles. Se da preferencia a alcoholes de la fórmula general  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_x-\text{OH}$ , donde x es un número de 1 a 20, preferiblemente un número par de 2 a 20.

Son ejemplos de dichos alcoholes: etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol y 1,12-dodecanodiol.

Los poliéster polioles Piothane® comercialmente disponibles de Pioneer Resins son ejemplos típicos de poliéster polioles adecuados para la invención.

- 45 Entre los policarbonato polioles se pueden mencionar los productos de reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno, con dioles. Son ejemplos de dichos dioles: etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol, 1,3-dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, pero también dioles modificados con lactona como especialmente ε-caprolactona.

- 50 También se pueden mencionar los productos de reacción de copolímeros de caprolactona con polilactida, poliéter, poliéster, glicol hidrófilo y policarbonato.

Los polioles Capa™ comercialmente disponibles de Perstorp son ejemplos típicos de polioles de policaprolactona y dioles de copolímeros de policaprolactona y policarbonato adecuados para la invención. En particular, el éster de

copolímero de policaprolactona/policarbonato CAPA™7203 comercialmente disponible es un poliéster polioli adecuado.

5 Los autores han encontrado que el uso de la b-pirrolidona, en particular N-n-butilpirrolidona, que también actúa como un buen agente dispersante, permite la reducción significativa del contenido de entidades dispersibles en agua (es decir, componente c) en la mezcla (M)) en la preparación del prepolímero (P) de la presente invención.

Teniendo esto en cuenta, debido a la presencia de la b-pirrolidona en la mezcla (M) para la preparación del prepolímero (P) comprendido en la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención, al menos un componente activador dispersible en agua que tenga al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo [componente (WD<sub>H</sub>), de ahora en adelante] comprende:

10 i. x mmol/kg de al menos un compuesto activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo aniónico o un grupo hidrófilo potencialmente aniónico [compuesto (WD<sub>HA</sub>), de ahora en adelante] y/o

ii. y mmol/kg de al menos un compuesto activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo no iónico o un grupo potencialmente hidrófilo y no iónico [compuesto (WD<sub>HN</sub>), de ahora en adelante],

en donde

$$15 \quad \frac{200x + 70y}{x + y} < x + y < \frac{560x + 248y}{x + y}$$

preferiblemente

$$\frac{240x + 90y}{x + y} < x + y < \frac{400x + 200y}{x + y}$$

y al menos o x o y es diferente de 0 y todas las cantidades expresadas en mmol/kg se basan en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M).

20 En el contexto de la presente invención, la expresión «al menos un componente activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo [componente (WD<sub>H</sub>), de ahora en adelante]» indica uno o más componentes (WD<sub>H</sub>). Se entiende que lo mismo se aplica a las expresiones «compuesto (WD<sub>HA</sub>)» y «compuesto (WD<sub>HN</sub>)».

25 También se entiende, además, que para los fines de la presente invención, grupo potencialmente hidrófilo se refiere a un grupo que puede convertirse en un grupo hidrófilo. En particular, los grupos potencialmente hidrófilos aniónicos son grupos que pueden convertirse, si se desea, en grupos hidrófilos aniónicos, respectivamente, mediante neutralización con un agente neutralizante, como se analizará en detalle a continuación.

30 Los grupos hidrófilos o los grupos potencialmente hidrófilos del componente (WD<sub>H</sub>) reaccionan con el compuesto (a) de poliisocianato mucho más lentamente que los grupos funcionales (grupos GF) del componente (WD<sub>H</sub>) que se usan para crear la cadena principal polimérica del prepolímero (P).

Los compuestos (WD<sub>HA</sub>) adecuados pueden seleccionarse de compuestos que tienen la fórmula general (HA):

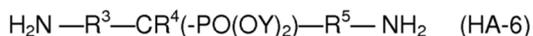
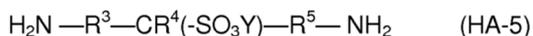
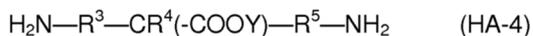
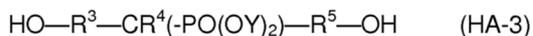
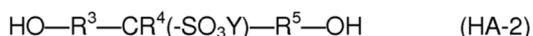
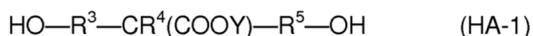
GF-R<sup>1</sup>-AG      fórmula (HA)

35 en donde GF es al menos un grupo funcional, en donde dicho grupo funcional se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: —OH, —SH, —NH<sub>2</sub> o —NHR<sup>2</sup>, en donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo o arilo, preferiblemente R<sup>2</sup> es seleccionado del grupo que consiste en: metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo, R<sup>1</sup> es un radical alifático, cicloalifático o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono y AG es al menos un grupo aniónico o potencialmente aniónico en donde dicho grupo aniónico o potencialmente aniónico se selecciona del grupo que consiste en: -COOY, -SO<sub>3</sub>Y y -PO(OY)<sub>2</sub> en donde cada Y, iguales o diferentes entre sí, se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno, sal de amonio, metal alcalino, metal alcalinotérreo.

40 Los compuestos (WD<sub>HA</sub>) típicos que tienen la fórmula general (HA), como se definió anteriormente, especialmente incluidos: ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, ácido tioláctico, ácido mercaptosuccínico, glicina, ácido iminodiacético, sarcosina, alanina, β-alanina, leucina, isoleucina, ácido aminobutírico, ácido hidroxiaacético, ácido hidroxipiválico, ácido láctico, ácido hidroxisuccínico, ácido hidroxidecanoico, ácido dimetilolpropiónico, ácido hidroxidodecanoico, ácido dimetilolbutírico, ácido 12-hidroxisteárico, ácido etilendiaminotriacético, ácido hidroxihexadecanoico, ácido aminonaftalenocarboxílico, ácido hidroxietanosulfónico, taurina, ácido mercaptopropanosulfónico, ácido hidroxipropanosulfónico, ácido mercaptoetanosulfónico, ácido aminometanosulfónico, ácido aminopropanosulfónico y también sus sales de metal alcalino, de metal alcalinotérreo o

de amonio.

Los compuestos (WD<sub>HA</sub>) preferidos se seleccionan de los que tienen las fórmulas (HA-1) a (HA-6):



- 5 en donde cada R<sup>3</sup> y R<sup>5</sup>, iguales o diferentes entre sí, es una unidad alcanodiilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>, cada R<sup>4</sup>, iguales o diferentes entre sí, es una unidad alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> e Y tiene el mismo significado que se definió anteriormente.

Los compuestos (WD<sub>HA</sub>) más preferidos son los que tienen la fórmula (HA-1), como se especificó anteriormente, en donde Y es un hidrógeno.

Compuestos (WD<sub>HA</sub>) incluso más preferidos son el ácido dimetilolbutírico (DMBA) y el ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

- 10 El compuesto (WD<sub>HA</sub>) más preferido es el ácido dimetilolpropiónico (DMPA).

Los compuestos (WD<sub>HN</sub>) adecuados pueden seleccionarse de compuestos que tienen la fórmula general (HN):



- 15 en donde GF es al menos un grupo funcional, en donde dicho grupo funcional se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: —OH, —SH, —NH<sub>2</sub> o —NHR<sup>2</sup>, en donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo o arilo, preferiblemente R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en: metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo, R<sup>1</sup> es un radical alifático, cicloalifático o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es una cadena de poli(óxido de alquileo) que tiene de 5 a 100, preferiblemente de 10 a 80, unidades óxido de alquileo repetidas, que puede estar constituida en cierta medida por al menos el 40 %, preferiblemente al menos el 65 %, de unidades óxido de etileno repetidas y que además de dichas unidades óxido de etileno repetidas puede estar
- 20 constituida por unidades de óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno, Z es oxígeno o -NR<sup>6</sup>-, en donde R<sup>6</sup> es H, un grupo alquilo o arilo, preferiblemente R<sup>6</sup> se selecciona del grupo que consiste en: metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo y R' es un radical hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un radical alquilo no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

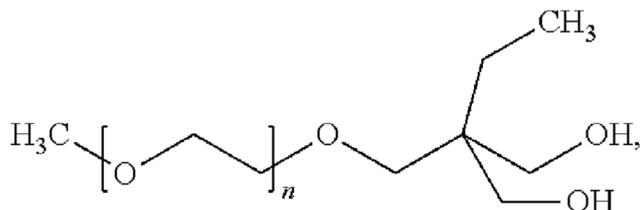
- 25 Los compuestos (WD<sub>HN</sub>) típicos que tienen la fórmula general (HN), como se definió anteriormente, se describen especialmente en la Patente de EE. UU. número 3,905,929 y la Patente de EE. UU. número 3,920,598, cuyo contenido completo se incorpora en la presente memoria por referencia.

Son compuestos (WD<sub>HN</sub>) preferidos los que tienen la fórmula general (HN-1), como se define a continuación,



- 30 en donde R<sup>7</sup> es un radical hidrocarbonado trivalente que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, X y R' tienen el mismo significado que se definió anteriormente.

Compuestos (WD<sub>HN</sub>) incluso más preferidos son los que tienen la fórmula general (HN-1'):



en donde n es un número entero de 10 a 25, preferiblemente n es un número entero de 16 a 22.

- 35 Según algunas realizaciones preferidas de la presente invención, el componente (WD<sub>H</sub>) presente en la mezcla (M)

comprende, consiste esencialmente en:

i. x mmol/kg del compuesto (WD<sub>HA</sub>) y/o

ii. y mmol/kg del compuesto (WD<sub>HN</sub>)

en donde

$$\frac{240x + 90y}{x + y} < x + y < \frac{400x + 200y}{x + y}$$

5 y más preferiblemente,

$$\frac{240x + 90y}{x + y} < x + y < \frac{350x + 150y}{x + y}$$

y al menos o x o y es diferente de 0 y todas las cantidades expresadas en mmol/kg se basan en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M).

10 Para el fin de la presente invención, la expresión «consiste esencialmente en» indica que cualquier compuesto adicional diferente del compuesto (WD<sub>HA</sub>), como se detalló anteriormente, y el compuesto (WD<sub>HN</sub>), como se detalló anteriormente, está presente en una cantidad de a lo sumo el 1 % en peso, basado en el peso total del componente (WD<sub>H</sub>).

15 Según una realización particular de la presente invención, el componente (WD<sub>H</sub>) presente en la mezcla (M) comprende, preferiblemente consiste en, el compuesto (WD<sub>HA</sub>), como se detalló anteriormente, y está presente en una cantidad molar, basada en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M), de 200 mmol/kg a 560 mmol/kg, preferiblemente de 240 mmol/kg a 400 mmol/kg, más preferiblemente de 240 mmol/kg a 350 mmol/kg.

20 Según otra realización particular de la presente invención, el componente (WD<sub>H</sub>) presente en la mezcla (M) comprende, preferiblemente consiste en, el compuesto (WD<sub>HN</sub>), como se detalló anteriormente, y está presente en una cantidad molar, basada en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M), de 70 mmol/kg a 248 mmol/kg, preferiblemente de 90 mmol/kg a 200 mmol/kg y más preferiblemente de 90 mmol/kg a 150 mmol/kg.

Como se mencionó anteriormente, los grupos hidrófilos aniónicos pueden formarse por neutralización de los correspondientes grupos hidrófilos aniónicos potenciales con al menos un agente neutralizante.

En el contexto de esta invención, el término «agentes neutralizantes» indica todos los tipos de agentes que son útiles para convertir dichos grupos hidrófilos aniónicos potenciales en los correspondientes grupos hidrófilos aniónicos.

25 Ejemplos no limitantes de agentes neutralizantes adecuados para convertir el grupo hidrófilo aniónico potencial en el correspondiente grupo hidrófilo aniónico, en particular grupos ácidos neutralizantes como los grupos ácido carboxílico y ácido sulfónico, incluyen bases inorgánicas de metales alcalinos como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio e hidróxido de litio; amoníaco, aminas primarias, aminas secundarias o aminas terciarias. Se prefieren especialmente las aminas terciarias.

30 Los agentes neutralizantes adecuados que tienen grupos amino terciarios básicos se describen especialmente en la Solicitud de Patente de EE. UU. US 2011/0306724 A1, cuyo contenido completo se incorpora en la presente memoria como referencia.

35 Entre las aminas terciarias adecuadas para uso como agentes neutralizantes pueden mencionarse: trietilamina, trimetilamina, triisopropilamina, tributilamina, N, N-dimetil-ciclohexilamina, N, N-dimetil-etanolamina, N, N-dietil-etanolamina, trietanolamina, N-metil-dietanolamina, dimetilaminopropanol y 2-(metoxietil)dimetilamina. Se prefieren en particular la trietilamina y la N, N-dimetil-etanolamina.

40 Dicha neutralización puede realizarse antes, durante o después de la preparación del prepolímero (P), como se detalló anteriormente. Cuando se añade después de la preparación del prepolímero (P), el agente neutralizante puede añadirse directamente después de la formación del prepolímero (P), pero previamente a la dispersión de dicho prepolímero (P) en agua o después de la dispersión de dicho prepolímero (P) en agua, así, durante la producción de dispersión de poliuretano.

Realizar la etapa de neutralización después de la formación del prepolímero (P), pero previamente a la dispersión de dicho prepolímero (P) en agua proporciona ventajosamente una mejor dispersibilidad del prepolímero (P) en agua comparado con la adición del agente neutralizante al agua en la etapa de dispersión.

45 La estequiometría de la mezcla (M) de la presente invención es tal que el compuesto (a) de poliisocianato está presente

en exceso.

5 Según una realización preferida de la presente invención, la cantidad molar del compuesto (a) de poliisocianato se elige de manera que la cantidad molar de los grupos isocianato (grupos NCO) del compuesto (a) de poliisocianato respecto a la cantidad molar de los grupos isocianato reactivos de todos los compuestos inicialmente presentes en la mezcla (M) es de 1.05 a 3, preferiblemente de 1.3 a 2.5, más preferiblemente de 1.5 a 2.0.

Se entiende además que los grupos isocianato reactivos incluyen los grupos funcionales (GF) del componente (WD<sub>H</sub>), como se mencionó anteriormente, que son diferentes de los grupos hidrófilos o los grupos potencialmente hidrófilos del componente (WD<sub>H</sub>), que pueden reaccionar con los grupos isocianato del compuesto (a) de poliisocianato.

10 En una realización ventajosa de la presente invención, el prepolímero (P) preparado haciendo reaccionar la mezcla (M) en presencia de la b-pirrolidona, comprende grupos NCO no reaccionados en una cantidad de a lo sumo el 15 % en peso (% p), preferiblemente a lo sumo el 10 % p, más preferiblemente a lo sumo el 8 % p, respecto al peso total del prepolímero (P).

15 Como se ha indicado, la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención puede comprender además opcionalmente al menos un compuesto reactivo con isocianato [compuesto (I)] de ahora en adelante], diferente del compuesto (b) de polioliol y diferente del componente (WD<sub>H</sub>) que tiene grupos reactivos que se eligen entre grupos hidroxilo alcohólicos o grupos amino primarios o secundarios.

Cuando está presente, se puede añadir compuesto (I) antes, durante (por ejemplo, como compuesto de la mezcla (M)) o después de la preparación del prepolímero (P) de la presente invención.

20 En una realización de la presente invención, el compuesto (I) se añade inmediatamente después de la preparación del prepolímero (P) formándose de ese modo un polímero de poliuretano [polímero (PU), de ahora en adelante] en donde dicho polímero (PU) se dispersa en agua.

En una realización preferida de la presente invención, el compuesto (I) se añade después de dispersar el prepolímero (P), como se mencionó anteriormente, en agua. Así, el compuesto (I) se añade durante la producción de la dispersión acuosa de poliuretano.

25 En el contexto de la presente invención la mención «al menos un compuesto reactivo con isocianato [compuesto (I)] de ahora en adelante]» indica uno o más componentes (I).

Dicho compuesto (I) puede usarse para la reticulación o extensión de cadena del prepolímero (P), como se detalló anteriormente.

30 Cualquier extendedor de cadena y/o agente de reticulación, diferente del compuesto (b) de polioliol y el componente (WD<sub>H</sub>), conocido para el experto en la técnica para la fabricación de poliuretanos puede usarse en esta invención.

Según una realización ventajosa de la presente invención, la dispersión acuosa de poliuretano comprende el compuesto (I) en una cantidad molar de a lo sumo el 10 %, preferiblemente a lo sumo el 8 %, más preferiblemente de a lo sumo el 5 %, respecto a la cantidad molar total del compuesto (b) de polioliol y el componente (WD<sub>H</sub>).

35 Según una realización preferida de la presente invención, la dispersión acuosa de poliuretano comprende el compuesto (I), cuando se añade después de la preparación del prepolímero (P), en una cantidad molar que se elige de manera que la cantidad molar de los grupos isocianato reactivos en el compuesto (I) respecto a la cantidad molar de los grupos NCO no reaccionados en el prepolímero (P) sea de 3 : 1 a 1 : 3, preferiblemente de 2 : 1 a 1 : 2, más preferiblemente de 1.5 : 1 a 1 : 1.5.

40 En general, el compuesto (I) se selecciona del grupo que consiste en dioles con un peso molecular, P<sub>m</sub>, de 60 g/mol a 200 g/mol, alcoholes polifuncionales, aminas que tienen al menos 2 grupos amino primarios y/o secundarios, monoalcoholes que tienen al menos un grupo amino primario y/o secundario.

Entre los dioles con un peso molecular, P<sub>m</sub>, de 60 g/mol a 200 g/mol pueden mencionarse especialmente: 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, hexanodiol, metilpropanodiol, butiletilpropanodiol, hidroquinona bis(2-hidroxietil) éter, 2,2'-(fenilimino)dietanol y dietanol-para-toluidinopentaeritritol.

45 Entre los alcoholes polifuncionales pueden mencionarse especialmente: trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloleto, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, glicerol, alcoholes de azúcar, como sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomalt.

50 Entre las aminas que tienen al menos 2 grupos amino primarios y/o secundarios pueden mencionarse las diaminas como etilendiaminas, propilendiaminas, butilendiaminas, diaminohexanos, piperazina, 2,5-dimetilpiperazina, hidrazina, hidrato de hidrazina, amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforonadiamina, IPDA), 4,4'-diaminododiclohexilmetano, aminoetiletanolamina, 1,4-diamino-ciclohexano; triaminas como dietilentriamina o 1,8-diamino-4-aminometiloctano; aminas superiores como trietilentetramina, tetraetilenpentamina; aminas poliméricas como polietilenaminas. Se prefieren especialmente diaminas, en particular etilendiamina, hidrazina o hidrato de

hidrazina (es decir, una concentración de hidrazina del 64 % en agua) y triaminas, en particular dietilentriamina, y mezclas de los mismos.

5 En general, las aminas que tienen al menos 2 grupos amino primarios y/o secundarios reaccionan más rápidamente con isocianatos que los alcoholes o el agua. Por lo tanto, el prepolímero (P) se dispersa primero ventajosamente en agua y después se somete a extensión de cadena o reticulación por adición de dichas aminas. Dichas aminas se mezclan ventajosamente con agua.

Entre los monoalcoholes que tienen al menos un grupo amino primario y/o secundario se pueden mencionar monoetanolamina y aminometilpropanol.

10 Según ciertas realizaciones de la presente invención, la dispersión acuosa de poliuretano puede comprender además al menos un compuesto reactivo monofuncional de isocianato.

Ejemplos no limitantes de compuestos reactivos monofuncionales de isocianato adecuados pueden incluir metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, terc-butanol, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, 1,3-propanodiol monometil éter, n-hexanol, n-heptanol, n-octanol, n-decanol, n-dodecanol (alcohol laurílico) y 2-etilhexanol.

15 Cuando está presente, el compuesto reactivo monofuncional de isocianato puede añadirse antes, durante o después de la preparación del prepolímero (P), como se detalló anteriormente. Cuando se añade después de la preparación del prepolímero (P), el compuesto reactivo monofuncional de isocianato puede añadirse directamente después de la formación del prepolímero (P), pero previamente a la dispersión de dicho prepolímero (P) en agua o después de la dispersión de dicho prepolímero (P) en agua, así, durante la producción de la dispersión acuosa de poliuretano.

20 Cuando está presente, el compuesto reactivo monofuncional de isocianato está presente en una cantidad molar de a lo sumo el 1 %, preferiblemente a lo sumo el 0.5 %, más preferiblemente de a lo sumo el 0.02 %, respecto a la cantidad molar de los grupos isocianato (grupos NCO) del compuesto (a) de poliisocianato inicialmente presente en la mezcla (M).

25 Según algunas realizaciones de la presente invención, la dispersión acuosa de poliuretano comprende además otros ingredientes como pigmentos orgánicos e inorgánicos, tintes, agentes de nivelación, reguladores de la viscosidad, ceras naturales y sintéticas, inhibidores de transferencia del color, agentes antiespumantes, matificantes, tensioactivos, detergentes, blanqueadores ópticos y similares. Esos otros ingredientes se añaden en cantidades pequeñas, conocidas para los expertos en la técnica, para proporcionar propiedades específicas a la dispersión acuosa de poliuretano y/o la película y los recubrimientos obtenidos de la misma, como especialmente resistencia al moho, antiespumante, reticulación para resistencia química y resistencia al calor, retardo a la llama, conductividad, estabilidad a la luz y/o buen flujo y buena nivelación durante la aplicación.

30 Los autores han encontrado sorprendentemente que la dispersión acuosa de poliuretano a base de b-pirrolidona de la presente invención presenta buenas propiedades de dispersión en húmedo como viscosidad, contenido de sólidos, pH, aspecto, estabilidad por envejecimiento térmico y es eficaz en la proporción de películas lisas con propiedades de película mejoradas, en particular propiedades de película seca y recubrimientos con propiedades mejoradas como aumento de la dureza superficial cuando se mide mediante dureza Koning, con propiedades mecánicas mejoradas, en particular resistencia a la tracción y alargamiento y/o buena resistencia al agua.

35 En general, la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención tiene un contenido de sólidos totales del 10 % al 75 %, preferiblemente del 20 % al 65 %, más preferiblemente del 30 % al 50 % en peso.

40 Se entiende además que el contenido de sólidos totales puede ajustarse basándose en el uso final deseado, por ejemplo, la dispersión acuosa de poliuretano puede diluirse previamente al uso final.

La dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención tiene ventajosamente una viscosidad Brookfield menor que 7000 mPa-s, preferiblemente menor que 4000 mPa-s, más preferiblemente menor que 1000 mPa-s, cuando se mide a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) usando un Brookfield RV o RVT y un husillo apropiado.

45 Fabricación de la dispersión acuosa de poliuretano

La dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención puede prepararse por diversos métodos conocidos para los expertos en la técnica. La fabricación de la dispersión acuosa de poliuretano es también un aspecto de la presente invención.

50 En una realización de la presente invención, un método para la fabricación de una dispersión acuosa de poliuretano comprende la dispersión de al menos un prepolímero de poliuretano terminado con isocianato [prepolímero (P)], como se definió anteriormente, en agua.

En una realización preferida de la presente invención, el prepolímero (P), como se definió anteriormente, para uso en el método para la preparación de la dispersión acuosa de poliuretano se neutraliza con el agente neutralizante, como

se detalló anteriormente, previamente a la dispersión en agua.

Como se mencionó anteriormente, el compuesto (I) se añade preferiblemente después de la dispersión del prepolímero (P) en agua.

5 Si se desea, el prepolímero (P) puede reaccionar primero con al menos un compuesto (I), como se definió anteriormente, y/o el compuesto reactivo monofuncional de isocianato formándose de ese modo un polímero de poliuretano (polímero (PU)) en donde dicho polímero (PU) se dispersa después en agua.

En otra realización de la presente invención, un método para la fabricación de una dispersión acuosa de poliuretano comprende la dispersión del polímero (PU), como se definió anteriormente, en agua.

10 Otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la preparación del prepolímero (P), como se definió anteriormente, para uso en el método para la preparación de la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención, que comprende hacer reaccionar en presencia de la b-pirrolidona, como se definió anteriormente, la mezcla (M) que comprende:

(a) al menos un compuesto (a) de poliisocianato, como se definió anteriormente,

15 (b) al menos un compuesto (b) de poliol, con un peso molecular, P<sub>m</sub>, de 200 a 8000 y una funcionalidad hidroxilo de 1.5 a 6, como se definió anteriormente,

(c) al menos un componente (WD<sub>H</sub>), como se definió anteriormente que comprende:

i. x mmol/kg de al menos un compuesto (WD<sub>HA</sub>), como se definió anteriormente, y/o

ii. y mmol/kg de al menos un compuesto (WD<sub>HN</sub>), como se definió anteriormente,

en donde

$$\frac{200x + 70y}{x + y} < x + y < \frac{560x + 248y}{x + y}$$

20 y al menos o x o y es diferente de 0 y todas las cantidades expresadas en mmol/kg se basan en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M),

(d) opcionalmente, al menos un compuesto (I), como se definió anteriormente, y

(e) opcionalmente, al menos un compuesto reactivo monofuncional de isocianato, como se definió anteriormente.

25 Se entiende además que todas las definiciones y las preferencias como se describió anteriormente se aplican igualmente a esta realización y a todas las realizaciones adicionales, como se describe a continuación.

30 El prepolímero (P) puede prepararse por diversos métodos que implican la mezcla íntima de los componentes constituyentes de la mezcla (M), como se definió anteriormente, con cualquier componente opcional, como se detalló anteriormente, en presencia de la b-pirrolidona, como se definió anteriormente, por ejemplo usando un aparato de polimerización adecuado, incluyendo tanques con agitación. Típicamente, la mezcla del compuesto (a) de poliisocianato, como se detalló anteriormente, el compuesto (b) de poliol, como se detalló anteriormente, el componente (WD<sub>H</sub>), como se detalló anteriormente, opcionalmente, el compuesto (I), como se detalló anteriormente, opcionalmente, el compuesto reactivo monofuncional de isocianato se lleva a cabo en presencia de la b-pirrolidona, como se definió anteriormente, usando material de vidrio con eje mezclador de teflón o tanques reactores comerciales de acero inoxidable con ejes y palas mezcladores de acero inoxidable.

35 En general, la mezcla de los componentes constituyentes de la mezcla (M) con cualquier componente opcional, como se detalló anteriormente, en presencia de la b-pirrolidona, como se definió anteriormente, se lleva a cabo a temperaturas de reacción de 20 °C a 180 °C, preferiblemente de 50 °C a 150 °C; más preferiblemente de 70 °C a 120 °C.

40 Se entiende además que el experto en la técnica llevará a cabo dicha mezcla según una práctica general como aplicar especialmente periodos de tiempo óptimos para añadir y mezclar en presencia de la b-pirrolidona, como se definió anteriormente, el compuesto (a) de poliisocianato, como se detalló anteriormente, el compuesto (b) de poliol, como se detalló anteriormente, el componente (WD<sub>H</sub>), como se detalló anteriormente, opcionalmente, el compuesto (I), como se detalló anteriormente, opcionalmente, el compuesto reactivo monofuncional de isocianato, como se detalló anteriormente.

45 En una realización ventajosa de la presente invención, la reacción del compuesto (a) de poliisocianato, como se detalló anteriormente, con el compuesto (b) de poliol, como se detalló anteriormente, el componente (WD<sub>H</sub>), como se detalló anteriormente, opcionalmente, el compuesto (I), como se detalló anteriormente, y opcionalmente, el compuesto

reactivo monofuncional de isocianato, como se detalló anteriormente, puede acelerarse usando catalizadores convencionales, comúnmente conocidos para el experto en la técnica en la química del poliuretano.

5 Ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados que pueden mencionarse especialmente son compuestos de estaño divalente y tetravalente, más en particular los dicarboxilatos de estaño divalente y los dicarboxilatos o dialcoxilatos de dialquilestaño, incluidos especialmente dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, maleato de dibutilestaño, octoato de estaño (II), fenolato de estaño (II) o incluso los acetatos de acetilo de estaño divalente o tetravalente; pueden usarse aminas terciarias o amidinas altamente eficaces como catalizadores, opcionalmente junto con los compuestos de estaño mencionados anteriormente. Las aminas terciarias adecuadas pueden ser compuestos tanto acíclicos como, en particular, cíclicos, incluidos especialmente 10 tetrametilbutanodiamina, bis(dimetilaminoetil) éter, 1,4-diazabicyclooctano (DABCO), 1,8-diazabicyclo-(5.4.0)-undeceno, 2,2'-dimorfolinodietil éter o dimetilpiperazina o mezclas de los mismos; un catalizador de organobismuto como los catalizadores Coscat® 83 comercialmente disponibles de CasChem Company. Otros catalizadores de bismuto comercialmente disponibles son Coscat® 16, Coscat® 28, Coscat® Z-22 (CasChem Company).

Películas (F) y recubrimientos (C)

15 La dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención puede usarse además después ventajosamente para formar: (1) una película, (2) un recubrimiento o (3) para tratar la superficie del sustrato o al menos parte de la superficie del sustrato.

Así, otro objeto de la invención es un método para fabricar una película [película (F), en la presente memoria a continuación] que comprende usar la dispersión acuosa de poliuretano, como se detalló anteriormente.

20 Otro objeto más de la invención es un método para fabricar un recubrimiento [recubrimiento (C), en la presente memoria a continuación] que comprende usar la dispersión acuosa de poliuretano, como se detalló anteriormente.

Los inventores han encontrado sorprendentemente que la b-pirrolidona, como se definió anteriormente, ya comprendida en la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención actúa como un excelente agente de coalescencia que ayuda de ese modo a la dispersión acuosa de poliuretano en la formación de películas (F) o 25 recubrimientos (C) con una tendencia reducida a desgarrarse y/o a que se formen agujeros y/o con un aspecto superficial mejorado (por ejemplo, con una menor cantidad de defectos superficiales) y/o con una mayor lisura y/o con mejores propiedades mecánicas, en particular la resistencia a la tracción y la alargamiento y/o buena permeabilidad al agua.

30 Según algunas realizaciones, la b-pirrolidona, como se definió anteriormente, se añade adicionalmente a la dispersión acuosa de poliuretano de la presente invención después de que se ha preparado dicha dispersión acuosa de poliuretano de manera que se logra la coalescencia deseada en la formación de películas (F) o recubrimientos (C).

Sin embargo, los autores han encontrado que solo se requiere conseguir cantidades muy reducidas de la b-pirrolidona, como se definió anteriormente, para conseguir la coalescencia deseada de las películas (F) o los recubrimientos (C).

35 Se conocen técnicas para fabricar películas y recubrimientos en la técnica. Un método típico implica usar una abertura de 10 milipulgadas en húmedo bajo una barra sólida de acero para extender la dispersión líquida de manera uniforme por una superficie plana.

Para el fin de la presente invención, el término «película (F)» tiene su significado habitual y generalmente abarca láminas sustancialmente bidimensionales con un espesor sustancialmente menor que la anchura y la longitud.

40 Así, otro aspecto de la presente invención es una película (F) procedente de la dispersión acuosa de poliuretano, como se detalló anteriormente.

En una realización ventajosa de la presente invención, la dispersión acuosa de poliuretano se aplica a una superficie o al menos parte de la superficie de un sustrato, formándose de ese modo una superficie recubierta.

45 Pueden usarse técnicas de recubrimiento convencionales como pintado, pulverizado, recubrimiento por flujo o recubrimiento por transferencia, recubrimiento con rodillo, cepillado, extensión por inmersión, recubrimiento de cortina y similares.

Entre los sustratos adecuados se pueden mencionar: madera, chapa de madera, papel, cartón, cartulina, textil, cuero, no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción de minerales y metales recubiertos o no.

### Ejemplos

50 La invención se describirá ahora en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo fin es meramente ilustrativo y sin limitar el alcance de la invención.

En los ejemplos se usan las siguientes abreviaturas:

H12MDI: 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato)

IPDI: diisocianato de isoforona

Poliéster Piothane® 3000HA: Un poliéster polioli obtenido con la denominación comercial «Piothane® 3000HA» de Specialty Resin, una división de Panolam Industries International Inc.

- 5 Poliéster Piothane® 1000HA: Un poliéster polioli obtenido con la denominación comercial «Piothane® 1000HA» de Specialty Resin, una división de Panolam Industries International Inc.

Poliéster Piothane® 500BA: Un poliéster polioli obtenido con la denominación comercial «Piothane® 500BA» de Specialty Resin, una división de Panolam Industries International Inc.

TMP: trimetilolpropano

- 10 CAPA™ 7203: Un éster de copolímero de policaprolactona/policarbonato obtenido con la denominación comercial «CAPA™ 7203» de Perstorp.

DMPA: ácido dimetilolpropiónico

YMER™ N120: Un compuesto (WD<sub>HN</sub>) que tiene la fórmula general (HN-1') y n es 19 obtenido con la denominación comercial «YMER™ N120» de Perstorp.

- 15 DABCO® T-9: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano obtenido con la denominación comercial «DABCO® T-9» de Air Products.

DABCO® T-12: Un catalizador de dilaurato de dibutilestano obtenido con la denominación comercial «DABCO® T-12» de Air Products.

DEE FO® PI-40: Un desespumante para sistemas acuosos obtenido con la denominación comercial «DEE FO® PI-40» de Munzing Chemie GmbH.

- 20 CosCat® 83: Un catalizador de organobismuto obtenido con la denominación comercial «CosCat® 83» de CasChem Company.

Óxido de etileno Metolat® 780: Un tensioactivo obtenido con la denominación comercial «Metolat® 780» de Munzing Chemie GmbH.

TEA: trimetilamina

- 25 Fluidificante BYK® 348: Un aditivo fluidificante de poliéter siloxano obtenido con la denominación comercial «BYK® 348» de BYK-Chemie USA.

Métodos de ensayo

Propiedades de dispersión en húmedo

- 30 Las propiedades de dispersión en húmedo se determinan midiendo la viscosidad Brookfield, el pH, el contenido en sólidos totales, el aspecto, la estabilidad por envejecimiento térmico, el tamaño de partícula promedio y la coalescencia.

La viscosidad Brookfield: medición de la viscosidad Brookfield usando un Brookfield RV o RVT, a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y usando un husillo apropiado.

- 35 Coalescencia: la determinación de la coalescencia se hace por observación visual de la eliminación de «grietas» y fracturas de la película en el secado al aire de una película húmeda de 254 micrómetros (10 milipulgadas en húmedo) en tarjetas Lanetta con una humedad relativa del 50 % y una temperatura de 21.1 °C (70 °F).

Contenido en sólidos totales: determinación por un método termogravimétrico usando un horno de convección de aire caliente forzado a la temperatura de 150 °C y determinando la pérdida de peso de muestras de dispersión en húmedo cuando se exponen durante dos horas.

- 40 Aspecto: la determinación del aspecto se hizo por observación visual de la dispersión en húmedo.

Estabilidad por envejecimiento térmico: se llevó a cabo la estabilidad por envejecimiento térmico por exposición de la dispersión acuosa de poliuretano a 49 °C en un frasco de vidrio sellado y tapado durante 7 días.

Tamaño promedio de partícula: se midió el tamaño promedio de partícula por análisis de centrifugación con discos CPS.

- 45 Desarrollo de dureza König con secado al aire

5 Se determinó el desarrollo de dureza König con secado al aire aplicando dos capas de deposición con varilla 52 de cada recubrimiento a paneles de acero Q. Después de aplicar la primera capa, se secó dicha primera capa durante 30 minutos a una temperatura apropiada. Después se aplicó la segunda capa y se secó a 21 °C hasta una humedad relativa del 40 %. Se registró la medición de la dureza König en segundos durante 1 a 5 días. Después de secado al aire durante 5 días, se volvieron a calentar los paneles durante 3 minutos a 150 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, se midió la dureza König en segundos.

Propiedades de resistencia al agua

10 Se determinó la resistencia a las manchas de agua aplicando una deposición de 254 micrómetros en húmedo (10 milipulgadas en húmedo) en tarjetas Lanetta usando barras Byrd que se secaron después a 21 °C hasta una humedad relativa del 40 % durante aproximadamente 24 horas. Se aplicaron bolas remojadas en agua a dichas superficies de película cubiertas con un frasco de vidrio.

Propiedades de la película seca

15 Se determinaron las propiedades de la película en seco aplicando un recubrimiento de 254 micrómetros en húmedo (10 milipulgadas en húmedo) en una película de Mylar usando barras Byrd. Las películas recubiertas se secaron al aire durante la noche. Las películas recubiertas se secaron después en horno además a 150 °C durante 3 minutos. Se registraron el módulo, la tensión a la rotura, la alargamiento a la rotura usando una máquina para ensayos de tracción Shimadzo (velocidad de corredera = 1.02 cm (0.4 pulgadas) por minuto; separación de la abrazadera = 7.6 cm (3 pulgadas), anchura de la muestra = 2.5 cm (1 pulgada)) según el método de ensayo patrón ASTM D2370-98 para propiedades de tracción de los recubrimientos orgánicos.

20 Sistemas de dispersión acuosa de poliuretano incluyendo grupos hidrófilos aniónicos o grupos potencialmente hidrófilos aniónicos [compuesto (WD<sub>HA</sub>)]

Ejemplo 1 (E1)

Componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) del ejemplo 1:

- 62.32 g de H12MDI (0.475 equivalentes)
- 25 - 251.01 g de poliéster Piothane® 3000HA (0.158 equivalentes)
- 10.63 g de DMPA (0.158 equivalentes o 245 mmol/kg basado en el peso de H12MDI, poliéster Piothane® 3000HA y DMPA).

30 A un tanque reactor con ejes y hojas de mezcla de acero inoxidable se añadieron 62.32 g de H12MDI, 251.01 g de poliéster Piothane® 3000HA, 10.63 g de DMPA y 57.17 g de N-n-butilpirrolidona. Al inicio de la mezcla, se calentó la mezcla a 80 °C y se añadieron 0.030 g de catalizador de octoato estannoso DABCO® T-9. Se llevó a cabo la reacción a un contenido residual de poliisocianato (es decir, contenido de grupos NCO) del 1.70 %. Se enfrió la mezcla de reacción (prepolímero (P)) hasta 78 °C y se midió la viscosidad Brookfield a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #4 (véase la tabla 1). A la mezcla de reacción a 78 °C se añadieron 7.94 g de agente neutralizante TEA. A una caldera de dispersión separada se añadieron 454.91 g de agua a una temperatura de 23 °C a 24 °C y se añadieron 0.16 g de desespumante DEE FO® PI-40 y se agitó. Se añadieron 329.67 g de la mezcla de reacción (es decir, el prepolímero (P) con TEA) al agua en el tanque de dispersión separado, permitiendo la incorporación y la dispersión de la mezcla de reacción en el agua durante un periodo de 7 minutos.

La mezcla de reacción se dispersó fácilmente. Empezó siendo blanca opaca y se aclaró a semitransparente u opaca.

40 A la dispersión se añadieron 5.50 g de hidrato de hidrazina al 64 % diluido con agua a un contenido de hidrazina del 35 %. Se mezclaron durante 4 minutos después de la adición del hidrato de hidrazina.

45 La dispersión resultante presentó un contenido en sólidos de poliuretano del 35.28 % en peso. La dispersión resultante se sometió a los siguientes métodos de ensayo que se describieron en detalle anteriormente: ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, tamaño promedio de partícula, pH, aspecto, estabilidad por envejecimiento térmico y coalescencia); ensayo de desarrollo de dureza König secado al aire, ensayo de la propiedad de resistencia al agua y ensayo de la propiedad de la película seca. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 2 (CE2)

50 El ejemplo comparativo 2 se preparó de la misma manera que el ejemplo 1, excepto que se añadieron 57.17 g de N-metilpirrolidona (NMP) en vez de 57.17 g de N-n-butilpirrolidona, se realizó la reacción a un contenido de poliisocianato residual (es decir, contenido de grupos NCO) del 1.68 % y se añadieron a la dispersión 5.43 g de hidrato de hidrazina al 64 % diluido con agua a contenido de hidrazina del 35 %.

Se dispersó la mezcla de reacción con gran dificultad, se convirtió en floculante con la entrada de agua, se necesitó

## ES 2 806 633 T3

una alimentación muy baja. La dispersión resultante fue blanca opaca con floculante.

5 La dispersión resultante tenía un contenido en sólidos de poliuretano del 35.49 % en peso. Se sometió la dispersión resultante a los siguientes métodos de ensayo que se describieron en detalle anteriormente: ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, tamaño promedio de partícula, pH, aspecto, estabilidad por envejecimiento térmico y coalescencia); ensayo de desarrollo de dureza König secado al aire, ensayo de la propiedad de resistencia al agua y ensayo de la propiedad de la película seca. Los resultados se resumen en la tabla 1.

### Ejemplo 3 (E3)

Componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) del ejemplo 3:

- 10 - 155.39 g de H12MDI (1.185 equivalentes)  
- 190.66 g de poliéster Piothane® 1000HA (0.385 equivalentes)  
- 13.92 g de DMPA (0.207 equivalentes o 288 mmol/kg basado en el peso de H12MDI, poliéster Piothane® 3000HA y DMPA).

15 A un tanque reactor con ejes y hojas de mezcla de acero inoxidable se añadieron 155.39 g de H12MDI, 190.66 g de poliéster Piothane® 1000HA, 13.92 g de DMPA y 40.00 g de N-n-butilpirrolidona. Al inicio de la mezcla, se calentó la mezcla a 80 °C y se añadieron 0.036 g de catalizador de octoato estannoso DABCO® T-9. Se hizo reaccionar la mezcla de reacción a un contenido residual de poliisocianato (es decir, contenido de grupos NCO) del 6.07 %. Se enfrió la mezcla de reacción (prepolímero (P)) hasta 77 °C y se midió la viscosidad Brookfield a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #4 (véase la tabla 1). A la mezcla de reacción a 77 °C se añadieron 10.31 g de agente neutralizante TEA. A una caldera de dispersión separada se añadieron 528.66 g de agua a una temperatura de 23 °C a 24 °C y se añadieron 0.17 g de desespumante DEE FO® PI-40 y se añadieron 1.79 g de óxido de etileno Metolat® 780 y se agitó. Se añadieron 348.76 g de la mezcla de reacción (es decir, el prepolímero (P) con TEA) al agua en la caldera de dispersión separada, permitiendo la incorporación y la dispersión de la mezcla de reacción en el agua durante un periodo de 4 minutos. Se mezcló la dispersión durante 39 minutos después de la adición completa de dicha mezcla de reacción. A la dispersión se añadieron 20.67 g de hidrato de hidrazina al 64 % diluido con agua a un contenido de hidrazina del 35 % y se mezcló la dispersión durante 8 minutos después de la adición del hidrato de hidrazina. La dispersión resultante presentó un contenido en sólidos de poliuretano del 38.18 % en peso. La dispersión resultante se sometió a los siguientes métodos de ensayo que se describieron en detalle anteriormente: ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, tamaño promedio de partícula, pH, aspecto, estabilidad por envejecimiento térmico y coalescencia); ensayo de desarrollo de dureza König secado al aire, ensayo de la propiedad de resistencia al agua. Los resultados se resumen en la tabla 1.

### Ejemplo comparativo 4 (CE4)

35 El ejemplo comparativo 4 se preparó de la misma manera que el ejemplo 3, excepto que se añadieron 40 g de N-metilpirrolidona (NMP) en vez de 40 g de N-n-butilpirrolidona, se llevó a cabo la reacción a un contenido de poliisocianato residual (es decir, contenido de grupos NCO) del 6.18 % y se añadieron a la dispersión 20.59 g de hidrato de hidrazina al 64 % diluido con agua a contenido de hidrazina del 35 %. La dispersión resultante tenía un contenido en sólidos de poliuretano del 36.37 % en peso. Se sometió la dispersión resultante a los siguientes métodos de ensayo que se describieron en detalle anteriormente: ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, tamaño promedio de partícula, pH, aspecto, estabilidad por envejecimiento térmico y coalescencia); ensayo de desarrollo de dureza König secado al aire y ensayo de la propiedad de resistencia al agua. Los resultados se resumen en la tabla 1.

### Ejemplo 5 (E5)

Componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) del ejemplo 5:

- 45 - 180.00 g de H12MDI (1.372 equivalentes)  
- 142.63 g de poliéster Piothane® 500BA (0.541 equivalentes)  
- 1.08 g de TMP (0.024 equivalentes)  
- 16.25 g de DMPA (0.240 equivalentes o 357 mmol/kg basado en el peso de H12MDI, poliéster Piothane® 500BA, TMP y DMPA).

50 A un tanque reactor con ejes y hojas de mezcla de acero inoxidable se añadieron 180.00 g de H12MDI, 142.63 g de poliéster Piothane® 500BA, 1.08 g de TMP y 60.00 g de N-n-butilpirrolidona. Al inicio de la mezcla, se calentó la mezcla a 80 °C y se añadieron 0.033 g de catalizador de bismuto CosCat®. Se hizo reaccionar la mezcla de reacción a un contenido residual de poliisocianato (es decir, contenido de grupos NCO) del 8.31 %. Se enfrió la mezcla de reacción hasta 95 °C y se añadieron 16.25 g de DMPA. Se hizo reaccionar además la mezcla de reacción a un contenido de

poliisocianato residual (es decir, contenido de grupos NCO) del 5.68 %. La mezcla de reacción (prepolímero P) se enfrió hasta 77 °C y se midió la viscosidad Brookfield a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #4 (véase la tabla 1). A la mezcla de reacción a 77 °C se añadieron 11.98 g de agente neutralizante TEA. A una caldera de dispersión separada se añadieron 511.08 g de agua a una temperatura de 23 °C a 24 °C y se añadieron 0.17 g de desespumante DEE FO® PI-40 y se agitó. Se añadieron 339.89 g de la mezcla de reacción (es decir, el prepolímero (P) con TEA) al agua en la caldera de dispersión separada, permitiendo la incorporación y la dispersión de la mezcla de reacción en el agua durante un periodo de 13 minutos. Se mezcló la dispersión durante 64 minutos después de la adición completa de dicha mezcla de reacción. A la dispersión se añadieron 18.77 g de hidrato de hidrazina al 64 % diluido con agua a un contenido de hidrazina del 35 % y se mezcló durante 10 minutos después de la adición del hidrato de hidrazina. La dispersión resultante presentó un contenido en sólidos de poliuretano del 36.81 % en peso. La dispersión resultante se sometió al ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, pH, aspecto y coalescencia), como se describió en detalle anteriormente. Los resultados se resumen en la tabla 1. La dispersión resultante presentó poca coalescencia a temperatura ambiente, que demuestra que no se había añadido suficiente N-n-butilpirrolidona.

#### 15 Coalescencia de un solo codisolvente - Ejemplo 5a (E5a)

Al sistema de dispersión resultante (826.09 g), como se obtuvo en el ejemplo 5, se añadieron 95.38 g de agua para obtener un contenido de sólidos de poliuretano del 33.00 % en peso (DAP-5). La viscosidad Brookfield, cuando se mide a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #2 fue 110 mPA-s.

A 100 g de este sistema de dispersión de poliuretano (DAP-5) a un contenido en sólidos del 33.00 % solo se añadieron 1.75 g de N-n-butilpirrolidona y 0.50 g de fluidificante BYK® 348 para conseguir la coalescencia de una película de 254 micrómetros en húmedo (10 milipulgadas en húmedo) a tarjetas Lanetta secadas al aire a 23 °C (véanse los resultados en la tabla 2). Se determinó después la dureza König aplicando una humedad de 177.8 micrómetros (7 milipulgadas en húmedo) de recubrimiento coalescido a paneles de acero Q usando una barra Byrd. Se registró la medición de la dureza König en segundos durante 1 a 6 días. Después de 6 días de secado al aire, se volvieron a calentar los paneles en un horno durante 5 minutos a 150 °C (véanse los resultados en la tabla 2). Se determinó la propiedad del tiempo de secado de la película húmeda aplicando un recubrimiento húmedo de 152.4 micrómetros (6 milipulgadas en húmedo) sobre una película Mylar usando barras Byrd a 22 °C y a una humedad relativa del 30 % al 40 %. Se midió el tiempo de secado Gardner (véanse los resultados en la tabla 2).

#### Coalescencia de codisolvente doble - Ejemplo 5b (E5b)

30 Al sistema de dispersión resultante (826.09 g), como se obtiene en el ejemplo 5, se añadieron 95.38 g de agua para obtener un contenido en sólidos de poliuretano del 33.00 % en peso (DAP-5). La viscosidad Brookfield, cuando se midió a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #2 fue 110 mPA-s.

A 100 g del sistema de dispersión de poliuretano a un contenido de sólidos del 33.00 % (DAP-5) se añadieron 3 g de dipropilenglicol dimetil éter, 3 g de N-n-butilpirrolidona y 0.53 g de fluidificante BYK® 348. Después se determinó la dureza König aplicando una humedad de 177.8 micrómetros (7 milipulgadas en húmedo) de recubrimiento coalescido a paneles de acero Q usando una barra Byrd. Se registró la medición de la dureza König en segundos durante 1 a 6 días. Después de 6 días de secado al aire, se volvieron a calentar los paneles en un horno durante 5 minutos a 150 °C (véanse los resultados en la tabla 2). Se determinó la propiedad del tiempo de secado de la película húmeda aplicando un recubrimiento húmedo de 152.4 micrómetros (6 milipulgadas en húmedo) sobre una película Mylar usando barras Byrd a 22 °C y a una humedad relativa del 30 % al 40 %. Se midió el tiempo de secado Gardner (véanse los resultados en la tabla 2).

#### Ejemplo comparativo 6 (CE 6a)

El ejemplo comparativo 6 se preparó de la misma manera que el ejemplo 5, excepto que se añadieron 60 g de N-metilpirrolidona (NMP) en vez de 60 g de N-n-butilpirrolidona, se llevó a cabo la reacción a un primer contenido de poliisocianato residual (es decir, contenido de grupos NCO) del 8.59 % y a un contenido de poliisocianato residual final después de que se hubiera añadido DMPA del 5.91 % y se añadieron a la dispersión 19.53 g de hidrato de hidrazina al 64 % diluido con agua a un contenido de hidrazina del 35 %. La dispersión resultante tenía un contenido en sólidos de poliuretano del 35.62 % en peso. Se sometió la dispersión resultante al ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, pH, aspecto y coalescencia) como se describió en detalle anteriormente. Los resultados se resumen en la tabla 1. La dispersión resultante también presentó poca coalescencia a temperatura ambiente, que demuestra que no se añadió suficiente NMP.

#### Coalescencia de un solo codisolvente - Ejemplo comparativo 6a (CE6a)

Al sistema de dispersión resultante (830.60 g), como se obtuvo en el ejemplo comparativo 6, se añadieron 65.94 g de agua para obtener un contenido de sólidos de poliuretano del 33.00 % en peso (DAP-C6). La viscosidad Brookfield, cuando se mide a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #2 fue 40 mPA-s.

A 100 g de este sistema de dispersión de poliuretano a un contenido (DAP-C6) en sólidos del 33.00 % fue necesario añadir 6.00 g de NMP y 0.50 g de fluidificante BYK® 348 para ayudar a conseguir la coalescencia de una película de

254 micrómetros en húmedo (10 milipulgadas en húmedo) a tarjetas Lanetta secadas al aire a 23 °C (véanse los resultados en la tabla 2). Se determinó después la dureza König aplicando una humedad de 177.8 micrómetros (7 milipulgadas en húmedo) de recubrimiento coalescido a paneles de acero Q usando una barra Byrd. Se registró la medición de la dureza König en segundos durante 1 a 6 días. Después de 6 días de secado al aire, se volvieron a calentar los paneles en un horno durante 5 minutos a 150 °C (véanse los resultados en la tabla 2). Se determinó la propiedad del tiempo de secado de la película húmeda aplicando un recubrimiento húmedo de 152.4 micrómetros (6 milipulgadas en húmedo) sobre una película Mylar usando barras Byrd a 22 °C y a una humedad relativa del 30 % al 40 %. Se midió el tiempo de secado Gardner (véanse los resultados en la tabla 2).

Coalescencia de codisolvente doble - Ejemplo comparativo 6b (CE6b)

10 Al sistema de dispersión resultante (830.60 g), como se obtiene en el ejemplo comparativo 6, se añadieron 65.94 g de agua para obtener un contenido en sólidos de poliuretano del 33.00 % en peso (DAP-C6). La viscosidad Brookfield, cuando se midió a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #2 fue 40 mPA-s.

15 A 100 g del sistema de dispersión de poliuretano a un contenido de sólidos del 33.00 % (DAP-C6) se añadieron 3 g de dipropilenglicol dimetil éter, 3 g de NMP y 0.53 g de fluidificante BYK® 348. Después se determinó la dureza König aplicando una humedad de 177.8 micrómetros (7 milipulgadas en húmedo) de recubrimiento coalescido a paneles de acero Q usando una barra Byrd. Se registró la medición de la dureza König en segundos durante 1 a 6 días. Después de 6 días de secado al aire, se volvieron a calentar los paneles en un horno durante 5 minutos a 150 °C (véanse los resultados en la tabla 2). Se determinó la propiedad de la película seca aplicando un recubrimiento húmedo de 152.4 micrómetros (6 milipulgadas en húmedo) sobre una película Mylar usando barras Byrd a 22 °C hasta que se alcanzó una humedad relativa del 30 % al 40 %. Se midió el tiempo de secado Gardner (véanse los resultados en la tabla 2).

Ejemplo comparativo 7 (CE7)

25 El ejemplo comparativo 6 se preparó de la misma manera que el ejemplo 5, excepto que se añadieron 60 g de N-metilpirrolidona (NEP) en vez de 60 g de N-n-butilpirrolidona, se llevó a cabo la reacción a un primer contenido de poliisocianato residual (es decir, contenido de grupos NCO) del 8.62 % y a un contenido de poliisocianato residual final del 5.69 % después de que se hubiera añadido el DMPA y se añadieron a la dispersión 19.53 g de hidrato de hidrazina al 64 % diluido con agua a un contenido de hidrazina del 35 %. La dispersión resultante tenía un contenido en sólidos de poliuretano del 35.90 % en peso. Se sometió la dispersión resultante al ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, pH, aspecto y coalescencia) como se describió en detalle anteriormente. Los resultados se resumen en la tabla 1. La dispersión resultante también presentó poca coalescencia a temperatura ambiente, que demuestra que no se había añadido suficiente NEP.

Coalescencia de un solo codisolvente - Ejemplo comparativo 7a (CE7a)

Al sistema de dispersión resultante (830.60 g), como se obtuvo en el ejemplo comparativo 7, se añadieron 65.94 g de agua para obtener un contenido de sólidos de poliuretano del 33.00 % en peso (DAP-C7). La viscosidad Brookfield, cuando se mide a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #2 fue 60 mPA-s.

35 A 100 g de este sistema de dispersión de poliuretano a un contenido (DAP-C7) en sólidos del 33.00 % fue necesario añadir 7.00 g de NEP y 0.50 g de fluidificante BYK® 348 para ayudar a conseguir la coalescencia de una película de 254 micrómetros en húmedo (10 milipulgadas en húmedo) para tarjetas Lanetta secadas al aire a 23 °C (véanse los resultados en la tabla 2). Se determinó después la dureza König aplicando una humedad de 177.8 micrómetros (7 milipulgadas en húmedo) de recubrimiento coalescido a paneles de acero Q usando una barra Byrd. Se registró la medición de la dureza König en segundos durante 1 a 6 días. Después de 6 días de secado al aire, se volvieron a calentar los paneles en un horno durante 5 minutos a 150 °C (véanse los resultados en la tabla 2). Se determinó la propiedad del tiempo de secado de la película húmeda aplicando un recubrimiento húmedo de 152.4 micrómetros (6 milipulgadas en húmedo) sobre una película Mylar usando barras Byrd a 22 °C y a una humedad relativa del 30 % al 40 %. Se midió el tiempo de secado Gardner (véanse los resultados en la tabla 2).

45 Coalescencia de codisolvente doble - Ejemplo comparativo 7b (CE7b)

Al sistema de dispersión resultante (830.60 g), como se obtiene en el ejemplo comparativo 7, se añadieron 65.94 g de agua para obtener un contenido en sólidos de poliuretano del 33.00 % en peso (DAP-C7). La viscosidad Brookfield, cuando se midió a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #2 fue 40 mPA-s.

50 A 100 g del sistema de dispersión de poliuretano a un contenido de sólidos del 33.00 % (DAP-C7) se añadieron 3 g de dipropilenglicol dimetil éter, 3 g de NEP y 0.53 g de fluidificante BYK® 348. Después se determinó la dureza König aplicando una humedad de 177.8 micrómetros (7 milipulgadas en húmedo) de recubrimiento coalescido a paneles de acero Q usando una barra Byrd. Se registró la medición de la dureza König en segundos durante 1 a 6 días. Después de 6 días de secado al aire, se volvieron a calentar los paneles en un horno durante 5 minutos a 150 °C (véanse los resultados en la tabla 2). Se determinó la propiedad de la película seca aplicando un recubrimiento húmedo de 152.4 micrómetros (6 milipulgadas en húmedo) sobre una película Mylar usando barras Byrd a 22 °C hasta que se alcanzó una humedad relativa del 30 % al 40 %. Se midió el tiempo de secado Gardner (véanse los resultados en la tabla 2).

## Ejemplo 8 (E8)

Componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) del ejemplo 8:

- 88.63 g de H12MDI (0.676 equivalentes)
- 214.18 g de poliéster Piothane® 3000HA (0.135 equivalentes)
- 5 - 21.16 g de DMPA (0.315 equivalentes o 486 mmol/kg basado en el peso de H12MDI, poliéster Piothane® 3000HA y DMPA).

A un tanque reactor con ejes y hojas de mezcla de acero inoxidable se añadieron 88.63 g de H12MDI, 214.18 g de poliéster Piothane® 3000HA, 21.16 g de DMPA y 81.00 g de N-n-butilpirrolidona. Al inicio de la mezcla, se calentó la mezcla a 80 °C y se añadieron 0.032 g de catalizador de octoato estannoso DABCO® T-9. Se hizo reaccionar la mezcla de reacción a un contenido residual de poliisocianato (es decir, contenido de grupos NCO) del 2.25 %. Se enfrió la mezcla de reacción (prepolímero P) hasta 87 °C y se midió la viscosidad Brookfield a 25 °C, 2.1 rad/s (20 rpm) y un husillo #4 (véase la tabla 1). A una caldera de dispersión separada, se añadieron 413.12 g de agua a una temperatura de 23 °C a 24 °C y se añadieron 11.44 g de agente neutralizante de dimetiletanolamina, 0.15 g de desespumante DEE FO® PI-40 y se agitó. Se añadieron 330 g de la mezcla de reacción (es decir, el prepolímero (P) al agua en la caldera de dispersión separada, permitiendo la incorporación y la dispersión de la mezcla de reacción en el agua durante un periodo de 7 minutos. Se mezcló la dispersión durante 33 minutos después de la adición completa de dicha mezcla de reacción. A la dispersión se añadieron 7.44 g de hidrato de hidrazina al 64 % diluido con agua a un contenido de hidrazina del 35 % y se mezcló durante 10 minutos después de la adición del hidrato de hidrazina. La dispersión resultante presentó un contenido en sólidos de poliuretano del 37.49 % en peso. La dispersión resultante se sometió a los métodos de ensayo siguientes que se describieron en detalle anteriormente: ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, tamaño promedio de partícula, pH, aspecto, estabilidad por envejecimiento térmico y coalescencia); ensayo de desarrollo de dureza König secado al aire, ensayo de la propiedad de resistencia al agua y ensayo de la propiedad de la película seca. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Debido a la alta viscosidad BKFLD de 7000 mPA-s, como se ilustra en la tabla 1, se diluyeron además 100 g de la dispersión resultante que tenía un contenido en sólidos de poliuretano del 37.49 % en peso con 9.37 g de agua hasta que se obtuvieron características de reflujo. Se midió de nuevo el ensayo de desarrollo de la dureza König secado al aire y los resultados se muestran en la tabla 1.

## Ejemplo comparativo 9 (CE9)

El ejemplo comparativo 9 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 8, excepto que se añadieron 81 g de N-metilpirrolidona (NMP) en vez de 81 g de N-n-butilpirrolidona (n-NBP), se llevó a cabo la reacción a un contenido de poliisocianato residual (es decir, contenido de grupo NCO) del 2.20 % y se añadieron a la dispersión 7.28 g de hidrato de hidrazina al 64 % diluido con agua a contenido de hidrazina del 35 %. La dispersión resultante presentó un contenido en sólidos de poliuretano del 36.72 % en peso. La dispersión resultante se sometió a los siguientes métodos de ensayo que se describieron en detalle anteriormente: ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, tamaño promedio de partícula, pH, aspecto, estabilidad por envejecimiento térmico y coalescencia); ensayo de desarrollo de dureza König secado al aire, ensayo de la propiedad de resistencia al agua y ensayo de la propiedad de la película seca. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Debido a la alta viscosidad BKFLD de 710 mPA-s, como se ilustra en la tabla 1, se diluyeron además 100 g de la dispersión resultante que tenía un contenido en sólidos de poliuretano del 36.72 % en peso con 9.37 g de agua hasta que se obtuvieron características de reflujo. Se midió de nuevo el ensayo de desarrollo de la dureza König secado al aire y los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Características de la dispersión acuosa de poliuretano de los ejemplos 1, 3, 5, 8 y los ejemplos comparativos 2, 4, 6, 7 y 9

# EJEMPLO	E1	CE2	E3	CE4	E5	CE6	CE7	E8	CE9
Codisolvente	n-NBP	NMP	n-NBP	NMP	n-NBP	NMP	NEP	n-NBP	NMP
Cantidad DMPA (x mmol/kg)	245	245	288	288	357	357	357	486	486
Propiedades dispersión en húmedo <sup>a</sup>									
Contenido en sólidos totales	35.28 %	35.49 %	37.18%	36.37 %	36.81 %	35.62 %	35.90 %	37.49 %	36.72 %
Aspecto	opaco/semi-translúcido	opaco/sedimento blanco	translúcido	opaco/semi-translúcido	semi-translúcido	semi-translúcido	semi-translúcido	claro/translúcido	translúcido
pH	7.98	7.99	7.98	8.03	8.56	8.59	8.53	8.29	8.27
Coalescencia	excelente	excelente	excelente	límite / algún agrietamiento por contracción	deficiente	deficiente	deficiente	excelente	excelente
Estabilidad por envejecimiento térmico	limpio	mucha sedimentación/separación	limpio / translúcido	opaco/semi-translúcido	-	-	-	limpio / claro	limpio / translúcido
Viscosidad BKFLD (mPA-s)	400	380	330	40	4000	70	260	7000	710
Tamaño promedio de partícula (µm)	0.045	0.081	-	-	0.034	0.031	0.029	-	-
Desarrollo dureza König secado al aire <sup>b</sup>									
secado al aire de 1 día	69 s	64 s	66 s	74 s	NA	NA	NA	69 s	64 s
secado al aire de 2 días	76 s	85 s	66 s	74 s	NA	NA	NA	76 s	85 s
secado al aire de 3 días	82 s	88 s	68 s	76 s	NA	NA	NA	82 s	88 s
secado al aire de 4 días	91 s	86 s	75 s	75 s	NA	NA	NA	91 s	86 s
secado al aire de 5 días	93 s	89 s	76 s	76 s	NA	NA	NA	93 s	89 s
Secado en horno 3 minutos @ 150 °C	45 s	54 s	59 s	60 s	NA	NA	NA	45 s	54 s
Propiedades de resistencia al agua <sup>c</sup>									
remojo en agua 1 hora	No afecta	No afecta	No afecta	No afecta	NA	NA	NA	No afecta	No afecta
remojo en agua 24 horas	No afecta	No afecta	No afecta	No afecta	NA	NA	NA	No afecta	No afecta
Propiedades película seca <sup>d</sup>									
Módulo de alargamiento 100 %	8.57 MPa (1243 psi)	7.91 MPa (1144 psi)	-	-	NA	NA	NA	13.53 MPa (1963 psi)	11.65 MPa (1690 psi)

Módulo de alargamiento 100 %	9.41 MPa (1365 psi)	8.56 MPa (1242 psi)	-	-	NA	NA	NA	15.64 MPa (2269 psi)	15.59 MPa (2262 psi)
Módulo de alargamiento 100 %	11.07 MPa (1606 psi)	10.84 MPa (1572 psi)	-	-	NA	NA	NA	18.57 MPa (2694 psi)	20.04 MPa (2907psi)
Tracción en rotura	17.42 MPa (2527 psi)	11.78 MPa (1709 psi)	-	-	NA	NA	NA	20.88 MPa (3028 psi)	27.23 MPa (3950 psi)
Alargamiento a la rotura	565 %	465 %			NA	NA	NA	514 %	643 %

<sup>a,b,c,d</sup> los métodos de ensayo se explicaron en detalle anteriormente; NA significa no aplicable

ES 2 806 633 T3

Tabla 2: Características de la dispersión acuosa de poliuretano de los ejemplos 5a y 5b y los ejemplos comparativos 6a, 6b, 7a y 7b

# EJEMPLO	E5a	CE6a	CE7a
DAP-5 (partes)	100		
DAP-C6 (partes)		100	
DAP-C7 (partes)			100
Fluidificante BYK® 348 (partes)	0.50	0.50	0.50
n-BNP (partes)	1.75		
NMP (partes)		6.00	
NEP (partes)			7.00
Disolvente total requerido para coalescencia (partes)	7.44	11.69	12.69
Disolvente total como porcentaje de sólidos de la DAP	23.05%	37.73%	41.34%
Desarrollo de dureza König secado al aire: película de 177.8 micrómetros (7 milipulgadas) en húmedo aplicada mediante barra Byrd a paneles de acero Q.			
secado al aire de 1 día	33 s	39 s	58 s
secado al aire de 2 días	53 s	61 s	79 s
secado al aire de 3 días	65 s	73 s	88 s
secado al aire de 4 días	82 s	87 s	99 s
secado al aire de 5 días	87 s	90 s	105 s
secado al aire de 6 días	88 s	89 s	113 s
Secado en horno 3 minutos @ 150 °C	116 s	109 s	119 s
Tiempo de secado Gardner: 152.4 micrómetros (6 milipulgadas) en húmedo recubierto para película Mylar.			
Seco al tacto	8 min	38 min	35 min
Sin polvo	27 min	58 min	60 min
Seco	28 min	66 min	70 min
# Ejemplo	E5b	CE6b	CE7b
DAP-5 (partes)	100		
DAP-C6 (partes)		100	
DAP-C7 (partes)			100
Fluidificante BYK® 348 (partes)	0.53	0.53	0.53
n-BNP (partes)	3.00		
NMP (partes)		3.00	
NEP (partes)			3.00
dipropilenglicol dimetil éter (partes)	3.00	3.00	3.00
Coalescencia	Excelente	Aceptable	Aceptable - agrietamiento por contracción en puntos altos
Desarrollo de dureza König secado al aire: película de 177.8 micrómetros (7 milipulgadas) en húmedo aplicada mediante barra Byrd a paneles de acero Q.			
secado al aire de 1 día	37 s	47 s	67 s
secado al aire de 2 días	62 s	68 s	87 s
secado al aire de 3 días	75 s	79 s	96 s
secado al aire de 4 días	90 s	91 s	105 s
secado al aire de 5 días	96 s	94 s	105 s
secado al aire de 6 días	98 s	92 s	102 s
Secado en horno 3 minutos @ 150 °C	119 s	108 s	122 s
Tiempo de secado Gardner: 152.4 micrómetros (6 milipulgadas) en húmedo recubierto para película Mylar.			
Seco al tacto	12 min	17 min	20 min

Sin polvo	48 min	49 min	47 min
Seco	52 min	53 min	53 min

Los resultados, como se resumen en la tabla 1, demuestran claramente que los prepolímeros de poliuretano usando N-n-butilpirrolidona (n-NBP) como el disolvente de dispersión pueden hacerse a niveles inferiores de DMPA comparado con aquellos usando NMP como disolvente de dispersión. En particular, en el ejemplo 1, el prepolímero (P) de poliuretano a base de n-NBP incorporando un nivel bajo de DMPA de 245 mmol/kg fue fácil de dispersar y mostró un aspecto claro, semitranslúcido. Por el contrario, en el ejemplo comparativo 2, el prepolímero (P) de poliuretano a base de NMP incorporando dicho nivel bajo de DMPA de 245 mmol/kg for más difícil de dispersar y mostró una floculación intensa.

A pesar de la extremadamente alta viscosidad del prepolímero (P), el codisolvente de N-n-butilpirrolidona mostró un excelente efecto solubilizante de los sólidos del prepolímero (P) y permitió un flujo fácil y la incorporación del prepolímero hidrófobo en la fase acuosa.

Por los resultados que se muestran en la tabla 1 y en la tabla 2 también se demuestra que la N-n-butilpirrolidona (n-NBP) ofrece una coalescencia significativamente mejor de las películas de dispersión de poliuretano a base de n-NBP y esto puede permitir una reducción significativa de los COV debido a la menor demanda de codisolvente para el grado requerido de coalescencia.

Con referencia al ejemplo E5b en la tabla 2, los autores observan especialmente que incluso cuando se usan niveles iguales de n-NBP, cuando se compara con NMP o NEP, los sistemas de dispersión de poliuretano a base de n-NBP aún presentan tiempos de secado al tacto comparativos más rápidos con excepcional solvencia y mejor formación de película.

Sistemas de dispersión acuosa de poliuretano incluyendo grupos potencialmente hidrófilos aniónicos y grupos hidrófilos no iónicos

Ejemplo 10 (E10)

Componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) del ejemplo 10:

- 58.45 g de IPDI (0.526 equivalentes)

- 226.88 g de éster de copolímero de policaprolactona/polycarbonato CAPA™ 7203 (0.223 equivalentes)

- 32.49 g de YMER™ N120 (0.064 equivalentes o 100 mmol/kg basado en el peso de H12MDI, YMER™ N120, éster de copolímero CAPATM 7203 y DMPA)

- 2.14 g de DMPA (0.032 equivalentes) o 50 mmol/kg basado en el peso de H12MDI, YMER™ N120, éster de copolímero CAPA™ 7203 y DMPA).

A un tanque reactor con ejes y hojas de mezcla de acero inoxidable, se añadieron 58.45 g de IPDI, 226.88 g de éster de copolímero CAPA™ 7203, 32.49 g de YMER™ N120, 2.14 g de DMPA y 80.00 g de N-n-butilpirrolidona. Al inicio de la mezcla, se calentó la mezcla a una temperatura de 88 °C a 92 °C y se añadieron 0.03 g de catalizador de dilaurato de dibutilestano DABCO® T-12. Se llevó a cabo la reacción a un contenido residual de poliisocianato (es decir, contenido de grupos NCO) del 2.11 %. Se enfrió la mezcla de reacción (prepolímero P) hasta 74 °C y se midió la viscosidad Brookfield a 25 °C, 1.0 rad/s (10 rpm) y un husillo #6 (véase la tabla 3). A una caldera de dispersión separada, se añadieron 424.39 g de agua a una temperatura de 22 °C a 23 °C y se añadieron 0.15 g de desespumante DEE FO® PI-40 y se agitó. Se añadieron 330.00 g de la mezcla de reacción (es decir, el prepolímero (P) al agua en el tanque de dispersión separado, permitiendo la incorporación y la dispersión de la mezcla de reacción en el agua durante un periodo de 6 minutos. Se mezcló la dispersión durante 19 minutos después de la adición completa de dicha mezcla de reacción. A la dispersión se añadieron 0.87 g de dietilentriamina, 3.73 g de etilendiamina y 8.51 g de agua. La dispersión resultante presentó un contenido en sólidos de poliuretano del 35.00 % en peso. La dispersión resultante se sometió a los métodos de ensayo siguientes que se describieron en detalle anteriormente: ensayo de las propiedades de dispersión en húmedo (es decir, viscosidad, contenido en sólidos totales, tamaño promedio de partícula, pH, aspecto, estabilidad por envejecimiento térmico y coalescencia) y ensayo de la propiedad de la película seca. Se determinó la resistencia a las manchas de agua aplicando una deposición de 152.4 micrómetros en húmedo (6 milipulgadas en húmedo) en tarjetas Lanetta usando barras Byrd que se secaron después a 21 °C hasta una humedad relativa del 30 % durante aproximadamente 12 horas. La resistencia a las manchas de aguse determinó por aplicación de agua directamente al recubrimiento seco. Los resultados se resumen en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 11 (CE11)

El ejemplo comparativo 11 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 10, excepto que se añadieron 80.00 g de N-metilpirrolidona (NMP) en vez de 80.00 g de N-n-butilpirrolidona, se llevó a cabo la reacción a un contenido de poliisocianato residual (es decir, contenido de grupo NCO) del 2.14 % y se añadieron 0.87 g de dietilentriamina, 3.78 g

de etilendiamina y 8.63 g de agua. Se obtuvo un gel coagulado.

Ejemplo comparativo 12 (CE12)

5 El ejemplo comparativo 12 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 10, excepto que se añadieron 80.00 g de N-etilpirrolidona (NEP) en vez de 80.00 g de N-n-butilpirrolidona, se llevó a cabo la reacción a un contenido de poliisocianato residual (es decir, contenido de grupo NCO) del 2.14 % y se añadieron 0.87 g de dietilentriamina, 3.78 g de etilendiamina y 8.63 g de agua. Se obtuvo un gel coagulado.

Tabla 3: Características de la dispersión acuosa de poliuretano del ejemplo 10 (E10) y ejemplos comparativos 11 (CE11) y 12 (CE12).

# Ejemplo	E10	CE11	CE12
Codisolvente	n-NBP	NMP	NEP
Cantidad de DMPA (x mmol/kg)	50	50	50
Cantidad de YMER™ N120 (y mmol/kg)	100	100	100
Propiedades de dispersión en húmedo			
Contenido de sólidos totales	35.89 %	35.00 %	35.00 %
Aspecto	líquido opaco/blanco	gel coagulado	gel coagulado
pH	6.57	NA	NA
Coalescencia	excelente	NA	NA
Estabilidad por envejecimiento térmico	limpio	gel coagulado	gel coagulado
Viscosidad BKFLD (mPa-s)	40	sólido	sólido
Propiedades de película seca			
Módulo de alargamiento 100 %	1.03 MPa (150 psi)	NA	NA
Módulo de alargamiento 100 %	2.41 MPa (350 psi)	NA	NA
Módulo de alargamiento 100 %	5.38 MPa (780 psi)	NA	NA
Tracción en rotura	35.85 MPa (5200 psi)	NA	NA
Alargamiento a la rotura	1200 %	NA	NA
Ensayo de resistencia a las manchas de agua			
exposición de 30 min	Sin efecto	NA	NA
exposición de 24 horas bajo cubierta	Ligera opalescencia con recuperación completa	NA	NA

NA significa no aplicable

10 En la tabla 3 se muestra claramente que la N-n-butilpirrolidona favorece de manera significativa la dispersión de las entidades de poliuretano en fase acuosa de una manera muy superior a la de los codisolventes más tradicionales usados comúnmente y permite la creación de dispersiones de poliuretano utilizables y estables con niveles de entidades hidrófilas por debajo de los que están permitidos para los codisolventes más comúnmente usados.

## REIVINDICACIONES

1. Una dispersión acuosa de poliuretano que comprende:

A. al menos un prepolímero de poliuretano terminado con isocianato [prepolímero (P), de ahora en adelante] preparado por reacción en presencia de al menos una pirrolidona [(b-pirrolidona, de ahora en adelante) seleccionada del grupo que consiste en: N-n-butilpirrolidona, N-isobutilpirrolidona, N-sec-butilpirrolidona y N-terc-butilpirrolidona, una mezcla (M) que comprende:

(a) al menos un compuesto (a) de poliisocianato,

(b) al menos un compuesto (b) de polioliol, con un peso molecular, P<sub>m</sub>, de 200 a 8000 y una funcionalidad hidroxilo de 1.5 a 6,

(c) al menos un componente activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo [compuesto (WD<sub>H</sub>), de ahora en adelante] y que comprende:

i. x mmol/kg de al menos un compuesto activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo aniónico o un grupo potencialmente hidrófilo aniónico [compuesto (WD<sub>HA</sub>), de ahora en adelante], y/o

ii. y mmol/kg de al menos un compuesto activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo no iónico o un grupo potencialmente hidrófilo y no iónico [compuesto (WD<sub>HN</sub>) de ahora en adelante],

en donde

$$\frac{200x + 70y}{x + y} < x + y < \frac{560x + 248y}{x + y}$$

y al menos x o y es diferente de 0 y todas las cantidades expresadas en mmol/kg se basan en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M),

B. opcionalmente, al menos un compuesto reactivo con isocianato [compuesto (I)] de ahora en adelante], diferente del compuesto (b) de polioliol y diferente del componente (WD<sub>H</sub>) que tiene grupos reactivos elegidos entre grupos hidroxilo alcohólicos o grupos amino primarios o secundarios y

C. agua

2. La dispersión acuosa de poliuretano según la reivindicación 1, en donde la b-pirrolidona es N-n-butilpirrolidona.

3. La dispersión acuosa de poliuretano según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en donde el porcentaje en peso (% en peso) de la b-pirrolidona, respecto al peso total de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M) es generalmente menor que el 50 % en peso.

4. La dispersión acuosa de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el compuesto (a) de poliisocianato se elige entre diisocianatos y poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y aromáticos, preferiblemente diisocianatos cicloalifáticos.

5. La dispersión acuosa de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto (WD<sub>HA</sub>) se elige entre compuestos que tienen la fórmula general (HA):

GF-R<sup>1</sup>-AG      fórmula (HA)

en donde GF es al menos un grupo funcional, en donde dicho grupo funcional se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: —OH, —SH, —NH<sub>2</sub> o —NHR<sup>2</sup>, en donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo o arilo, preferiblemente R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en: metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo, R<sup>1</sup> es un radical alifático, cicloalifático o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, y AG es al menos un grupo aniónico o potencialmente aniónico en donde dicho grupo aniónico o potencialmente aniónico se selecciona del grupo que consiste en: -COOY, -SO<sub>3</sub>Y y -PO(OY)<sub>2</sub> en donde cada Y, iguales o diferentes entre sí, se selecciona del grupo que consiste en: hidrógeno, sal de amonio, metal alcalino, metal alcalinotérreo.

6. La dispersión acuosa de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde los compuestos (WD<sub>HN</sub>) se eligen entre compuestos que tienen la fórmula general (HN):

GF- R<sup>1</sup>-Z-X-R'      fórmula (HN)

en donde GF es al menos un grupo funcional, en donde dicho grupo funcional se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en: —OH, —SH, —NH<sub>2</sub> o —NHR<sup>2</sup>, en donde R<sup>2</sup> es un grupo alquilo o arilo, preferiblemente R<sup>2</sup> se selecciona del grupo que consiste en: metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo,

- ciclopentilo o ciclohexilo, R<sup>1</sup> es un radical alifático, cicloalifático o aromático que contiene de 1 a 20 átomos de carbono, X es una cadena de poli(óxido de alquileo) que tiene de 5 a 100, preferiblemente de 10 a 80, unidades óxido de alquileo repetidas, que puede estar constituida en cierta medida por al menos el 40 %, preferiblemente al menos el 65 %, de unidades óxido de etileno repetidas y que además de dichas unidades óxido de etileno repetidas puede estar constituida por unidades de óxido de propileno, óxido de butileno u óxido de estireno, Z es oxígeno o -NR<sup>6</sup>-, en donde R<sup>6</sup> es H, un grupo alquilo o arilo, preferiblemente R<sup>6</sup> se selecciona del grupo que consiste en: metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, ciclopentilo o ciclohexilo y R' es un radical hidrocarbonado monovalente que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente un radical alquilo no sustituido que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 5 7. La dispersión acuosa de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente (WD<sub>H</sub>) comprende, preferiblemente consiste en, compuesto (WD<sub>HA</sub>) que está presente en una cantidad molar de 200 mmol/kg a 560 mmol/kg, basado en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M).
8. La dispersión acuosa de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente (WD<sub>H</sub>) comprende, preferiblemente consiste en, compuesto (WD<sub>HN</sub>) que está presente en una cantidad molar de 70 mmol/kg a 248 mmol/kg, basado en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M).
- 15 9. La dispersión acuosa de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el prepolímero (P) comprende grupos isocianato no reaccionados (grupos NCO) en una cantidad de a lo sumo el 15 % en peso (% en peso), preferiblemente a lo sumo el 10 % en peso, más preferiblemente a lo sumo el 8 % en peso, respecto al peso total del prepolímero (P).
- 20 10. La dispersión acuosa de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde dicha dispersión acuosa de poliuretano comprende además al menos un compuesto (I), diferente del compuesto (b) de polioliol y diferente del componente (WD<sub>H</sub>), que tiene grupos reactivos elegidos entre grupos hidroxilo alcohólicos o grupos amino primarios o secundarios y está presente en una cantidad molar de a lo sumo el 10 %, respecto a la cantidad molar total del compuesto (b) de polioliol y el componente (WD<sub>H</sub>).
- 25 11. Un método para la fabricación de la dispersión acuosa de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende dispersar el prepolímero (P) en agua.
12. El método para la fabricación de la dispersión acuosa de poliuretano según la reivindicación 11, en donde al menos un compuesto (I), diferente del compuesto (b) de polioliol y diferente del componente (WD<sub>H</sub>), que tiene grupos reactivos elegidos entre grupos hidroxilo alcohólicos o grupos amino primarios o secundarios se añade después de dispersar dicho prepolímero (P) en agua formándose de ese modo un polímero de poliuretano dispersado (polímero (PU)).
- 30 13. Un procedimiento para la preparación del prepolímero (P) para uso en el método para la fabricación de la dispersión acuosa de poliuretano según la reivindicación 11 o 12, que comprende hacer reaccionar en presencia de la b-pirrolidona, la mezcla (M) que comprende:
- (a) al menos un compuesto (a) de poliisocianato,
- 35 (b) al menos un compuesto (b) de polioliol, con un peso molecular, P<sub>m</sub>, de 200 a 8000 y una funcionalidad hidroxilo de 1.5 a 6,
- (c) al menos un componente activador dispersible en agua que tiene al menos un grupo hidrófilo o un grupo potencialmente hidrófilo [componente (WD<sub>H</sub>), de ahora en adelante] en donde el componente (WD<sub>H</sub>), consiste esencialmente en:
- 40 i. x mmol/kg del compuesto (WD<sub>HA</sub>), y/o
- ii. y mmol/kg del compuesto (WD<sub>HN</sub>)
- en donde
- $$\frac{200x + 70y}{x + y} < x + y < \frac{560x + 248y}{x + y}$$
- y al menos o x o y es diferente de 0 y todas las cantidades expresadas en mmol/kg se basan en el peso de todos los componentes inicialmente presentes en la mezcla (M),
- 45 (d) opcionalmente, al menos un compuesto reactivo con isocianato [compuesto (I)] de ahora en adelante], diferente del compuesto (b) de polioliol y diferente del componente (WD<sub>H</sub>), que tiene grupos reactivos elegidos entre un grupo hidroxilo alcohólico o un grupo amino primario o secundario y
- (e) opcionalmente, al menos un compuesto reactivo monofuncional de isocianato.

14. Un método para la fabricación de una película que comprende usar la dispersión acuosa de poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicha dispersión acuosa de poliuretano se procesa en forma de película esparciendo preferiblemente la dispersión líquida de manera uniforme por una superficie plana.
15. Una película obtenida según la reivindicación 14.
- 5 16. Un método para la fabricación de un recubrimiento [recubrimiento (C), en la presente memoria a continuación] que comprende usar la dispersión acuosa de poliuretano de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde dicha dispersión acuosa de poliuretano se aplica a una superficie o al menos parte de la superficie de un sustrato formándose de ese modo un sustrato recubierto.
- 10 17. El método de la reivindicación 16, en donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en: madera, chapa de madera, papel, cartón, cartulina, textil, cuero, no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción de minerales y metales recubiertos o no.
18. Un recubrimiento (C) o un sustrato recubierto obtenido según el método de la reivindicación 16 o 17.
- 15 19. Uso de al menos una pirrolidona [(b-pirrolidona, de ahora en adelante] seleccionada del grupo que consiste en: N-n-butilpirrolidona, N-isobutilpirrolidona, N-sec-butilpirrolidona y N-terc-butilpirrolidona como diluyente y un dispersante en la fabricación de la dispersión acuosa de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y así como un agente coalescente que ayuda de ese modo a dicha dispersión acuosa de poliuretano en la formación de una película o un recubrimiento.