



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 337 039**

⑮ Int. Cl.:

C08J 5/08 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C03C 25/32 (2006.01)

C09D 175/16 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **03740182 .5**

⑯ Fecha de presentación : **04.06.2003**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1516012**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **23.03.2005**

⑭ Título: **Plásticos reforzados con fibra de vidrio.**

⑯ Prioridad: **17.06.2002 DE 102 26 933**

⑮ Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.04.2010

⑯ Inventor/es: **Rische, Thorsten;**
Weikard, Jan;
Feller, Thomas;
Luhmann, Erhard y
Naujoks, Karin

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.04.2010

⑯ Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 337 039 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

Plásticos reforzados con fibra de vidrio.

5 La invención se refiere a un nuevo procedimiento para la fabricación de plásticos reforzados con fibra de vidrio empleando radiación rica en energía.

10 Son conocidos los agentes de recubrimiento acuosos basados en dispersiones de poliuretano y poliisocianatos bloqueados. Se combinan, por ejemplo, en agentes de recubrimiento de un componente. Dichos agentes de recubrimiento se utilizan, por ejemplo, en el apresto de fibras de vidrio, por ejemplo, para plásticos reforzados con fibra de vidrio. Despues de la aplicación sobre las fibras de vidrio, se elimina en primer lugar el agua. Se reticula la película generada (apresto) al menos mediante desbloqueo parcial y reacción de los poliisocianatos contenidos. Se realiza una reacción adicional de los poliisocianatos contenidos en el apresto en la incorporación de las fibras de vidrio a plásticos. Es un problema de este modo de proceder que el desbloqueo y reacción de los poliisocianatos en el apresto de las fibras de vidrio y en la incorporación a plásticos son difíciles de separar entre sí, de modo que da como resultado una incertidumbre del proceso. Por tanto, es ventajoso usar dos mecanismos de endurecimiento activables independientes entre sí.

20 La combinación de endurecimiento por fotopolimerización en agentes de recubrimientos acuosos que contienen acrilatos insaturados y endurecimiento posterior mediante desbloqueo de poliisocianatos y su reticulación con polioles es conocida, por ejemplo, para el lacado de múltiples capas de automóviles. En el documento WO-A 01/23453, se dan a conocer dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por radiación UV así como térmicamente que contienen tanto grupos endurecibles por UV como grupos isocianato bloqueados. Son desventajosos aquí los monómeros de acrilato monofuncionales de un peso molecular bajo usados mayoritariamente, que impiden la constitución de dispersiones de alto peso molecular. Además, se añaden frecuentemente para conseguir propiedades suficientes los denominados diluyentes reactivos como, por ejemplo, acrilatos de bajo peso molecular polifuncionales con propiedades fisiológicas en parte peligrosas, que impiden además el secado físico del recubrimiento.

30 Era objetivo de la presente invención procurar un nuevo procedimiento para la fabricación de plásticos reforzados con fibra de vidrio en el que el mecanismo de endurecimiento de la composición de apresto diera proceder controladamente mediante dos mecanismos de reticulación activables separados entre sí.

35 Se ha conseguido este objetivo mediante el empleo de dispersiones de poliuretano acuosas endurecibles por UV que contienen pocos o ningún átomo de hidrógeno activos, en combinación con poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o solubles en agua.

40 Es por tanto objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de plásticos reforzados con fibra de vidrio, caracterizado porque se aplica una composición de apresto sobre las fibras de vidrio, se elimina el agua, a continuación se realiza una irradiación con radiación rica en energía y en una segunda etapa se incorporan las fibras de vidrio aprestadas al plástico y se lleva a cabo un endurecimiento térmico a 150 a 300°C con liberación de los grupos poliisocianato mediante desbloqueo.

La composición de apresto utilizada en el procedimiento según la invención contiene:

- 45 (I) al menos un poliisocianato (A) bloqueado dispersable en agua o soluble en agua,
- (II) al menos un poliuretano (B) que contiene grupos polimerizables radicálicamente con un contenido de grupos que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff de 0 a 0,53 mmol/g, preferiblemente de 0 a 0,4 mmol/g, con especial preferencia de 0 a 0,25 mmol/g y
- 50 (III) un iniciador (C) que puede desencadenar una polimerización radicálica.

55 En el sentido de la presente invención, son grupos con átomos de H activos de Zerewitinoff grupos hidroxilo, amina primaria o secundaria o tiol.

Según la invención, los poliuretanos (B) se presentan en forma de dispersiones, emulsiones o soluciones acuosas de poliuretano que se fabrican mediante poliadición de di- o poliisocianatos (componente a) con compuestos reactivos frente a isocianatos (componentes (b1) a (b5)).

60 Son poliisocianatos (a) adecuados poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Pueden utilizarse también mezclas de dichos poliisocianatos. Son ejemplos de poliisocianatos adecuados butilendiisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas de cualquier contenido de isómeros, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-trisocianato o sus derivados con estructura de uretano, isocianurato, alofanato, biuret, uretdiona, iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos. Se prefieren hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como sus mezclas.

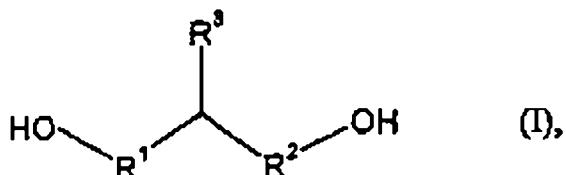
El poliuretano (B) contenido en los agentes de recubrimiento acuosos según la invención es un producto de reacción de

- (a) uno o varios di- o poliisocianatos,
- 5 (b1) uno o varios compuestos de acción hidrofilizante con grupos iónicos y/o transformables en grupos iónicos y/o grupos no iónicos,
- (b2) uno o varios compuestos con grupos polimerizables radicálicamente,
- 10 (b3) eventualmente uno o varios compuestos de poliol con un peso molecular medio de 50 a 500, preferiblemente de 80 a 200, y una funcionalidad hidroxilo mayor que o igual a 2 y menor que o igual a 3,
- 15 (b4) eventualmente uno o varios compuestos de poliol con un peso molecular medio de 500 a 13.000 g/mol, preferiblemente 700 a 4.000 g/mol, con una funcionalidad hidroxilo media de 1,5 a 2,5, preferiblemente de 1,8 a 2,2, con especial preferencia de 1,9 a 2,1,
- (b5) dado el caso una o varias di- o poliaminas.

20 El componente (b1) contiene grupos iónicos que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Son compuestos de acción dispersante catiónicos, aniónicos o no iónicos aquellos que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato o grupos que pueden transformarse en los grupos anteriormente citados mediante la formación de sal (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter y que pueden incorporarse a las macromoléculas mediante los grupos reactivos con isocianato presentes. Son grupos reactivos con isocianato adecuados preferidos grupos hidroxilo y amina.

25 Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos (b1) adecuados, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, así como ácidos mono- y dihidroxifósforínicos y sus sales, como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipíválico, *N*-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico, ácido etilendiaminopropilsulfónico o etilendiaminobutilsulfónico, ácido 1,2- ó 1,3-propilendiamino- β -etilsulfónico, ácido mágico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, un producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0.916.647, ejemplo 1) y sus sales alcalinas y/o de amonio; el aducto de bisulfito de amonio a 2-buteno-1,4-diol, polietersulfonato, el aducto propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO₃, por ejemplo, descrito en el documento DE-A 2.446.440 (páginas 5-9, fórmulas I-III), así como constituyentes transformables en grupos catiónicos como *N*-metildietanolamina como componentes constitutivos hidrofílicos. Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferidos aquellos que disponen de grupos carboxilo o carboxilato y/o grupos sulfonato y/o grupos amonio. Son compuestos iónicos especialmente preferidos aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, como las sales de *N*-(2-aminoetil)- β -alanina, de ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico o el producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0.916.647, ejemplo 1), así como del ácido dimetilolpropiónico.

30 Son compuestos de acción hidrofilizante no iónicos adecuados, por ejemplo, polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Estos poliéteres contienen una proporción de 30% en peso a 100% en peso de unidades estructurales que derivan de óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres constituidos linealmente de una 35 funcionalidad entre 1 y 3, pero también compuestos de fórmula general (I),



45 en la que

50 R^1 y R^2 significan independientemente entre sí respectivamente un resto alifático, cicloalifático o aromático divalente de 1 a 18 átomos de carbono que pueden estar interrumpidos con átomos de oxígeno y/o nitrógeno, y

55 R^3 representa un resto poli(óxido de etileno) alcoxiterminal.

60 Son compuestos de acción hidrofilizante no iónicos, por ejemplo, también poli(óxido de alquileno)polieteralcoholes monohidroxílicos que presentan de media estadística 5 a 70, preferiblemente 7 a 55, unidades de óxido de etileno por molécula, como son accesibles de modo en sí conocido mediante la alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en "Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie", 4^a edición, vol. 19, Verlag Chemie, Weinheim, pág. 31-38).

Son moléculas iniciadoras adecuadas, por ejemplo, monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles o hidroximetilciclohexanos isoméricos, 3-etyl-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfurílico, dietilenglicolmonoalquiléteres como, por ejemplo, dietilenglicolmonobutiléter, alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenoles isoméricos, alcoholes aralifáticos como alcohol bencílico, alcohol anisílico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciclohexilamina, así como aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperadina o 1*H*-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferidas monoalcoholes saturados. Se prefiere usar especialmente dietilenglicolmonobutiléter como molécula iniciadora.

Son óxidos de alquíleno adecuados para la reacción de alcoxilación particularmente óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden utilizarse en cualquier orden o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

En los poli(óxido de alquíleno)polieteralcoholes, se trata de un poli(óxido de etileno)poliéter puro o de poli(óxido de alquíleno)poliéteres mixtos cuyas unidades de óxido de alquíleno están compuestas por al menos un 30% en moles, preferiblemente al menos un 40% en moles, de unidades de óxido de etileno. Son compuestos no iónicos preferidos poli(óxido de alquíleno)poliéteres mixtos monofuncionales que presentan al menos un 40% en moles de unidades óxido de etileno y como máximo un 60% en moles de unidades de óxido de propileno.

El componente (b1) es preferiblemente una combinación de agentes hidrofilizantes no iónicos e iónicos. Se prefieren especialmente combinaciones de agentes hidrofilizantes no iónicos y aniónicos.

El componente (b2) contiene dobles enlaces polimerizables radicálicamente, preferiblemente acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales. Son ejemplos (met)acrilatos de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquíleno), mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona) como, por ejemplo, Tone® M100 (Union Carbide, EE.UU.), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono-, di- o tetraacrilatos de alcoholes polihidroxílicos como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, dipentaeritrita, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritrita o sus mezclas técnicas. Se prefieren los monoalcoholes acrilados. Son también adecuados alcoholes que pueden obtenerse a partir de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos epoxídicos monoméricos que contienen eventualmente dobles enlaces, así, por ejemplo, los productos de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o los ésteres de glicidilo del ácido versátil.

Además, pueden utilizarse compuestos que contienen grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato solos o en combinación con los compuestos monoméricos anteriormente citados. Preferiblemente, se utilizan como componente (b2) poliesteracrilatos que contienen grupos hidroxilo con un contenido de OH de 30 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 60 a 200, con especial preferencia de 70 a 120. En la fabricación de poliesteracrilatos hidroxifuncionales, pueden emplearse en total 7 grupos de componentes monoméricos:

1. (Ciclo)alcanodioles como alcoholes dihidroxílicos con grupos hidroxilo (ciclo)alifáticos unidos del intervalo de peso molecular 62 a 286, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pantanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etyl-2-butilpropanodiol, dioles que contienen oxígeno de éter como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polibutilenglicoles con un peso molecular de 200 a 4.000, preferiblemente 300 a 2.000, con especial preferencia 450 a 1.200. Los productos de reacción de los dioles anteriormente citados con ϵ -caprolactona u otras lactonas pueden emplearse igualmente que los dioles.

2. Alcoholes tri- y polihidroxílicos del intervalo de peso molecular 92 a 254 como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritrita, dipentaeritrita y sorbita o poliéteres iniciados a partir de estos alcoholes como, por ejemplo, el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 mol de óxido de etileno.

3. Monoalcoholes como, por ejemplo, etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etylhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.

4. Ácidos dicarboxílicos del intervalo de peso molecular 104 a 600 y/o sus anhídridos como, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido del ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanedioico y ácidos grasos diméricos hidrogenados.

5. Ácidos carboxílicos de alta funcionalidad o sus anhídridos como, por ejemplo, ácido trimelítico y anhídrido del ácido trimelítico.

6. Ácidos monocarboxílicos como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etylhexanoico, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido capricho, ácido láurico, ácidos grasos naturales y sintéticos.

7. Ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido acrílico dimérico.

Los poliesteracrilatos que contienen grupos hidroxilo adecuados contienen el producto de reacción de al menos un componente del grupo 1 ó 2 con al menos un componente del grupo 4 ó 5 y al menos un componente del grupo 7.

- 5 Eventualmente, pueden incorporarse a estos poliesteracrilatos también grupos de acción dispersante conocidos en general en el estado de la técnica. Así, pueden usarse conjuntamente como componente alcohol polietilenglicos y/o metoxipolietilenglicos proporcionalmente. Se citan como compuestos, por ejemplo, polietilenglicos y polipropilenglicos iniciados por alcoholes y sus copolímeros de bloques, así como los monometiléteres de estos poliglicoles.
- 10 10 Es especialmente adecuado el polietilenglicol-1500-monometiléter y/o el polietilenglicol 500-monometiléter.

Además es posible hacer reaccionar, después de la esterificación, una parte de los grupos carboxilo, particularmente del ácido (met)acrílico, con mono-, di- o poliepóxidos. Se prefieren, por ejemplo, los epóxidos (glicidiléteres) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Esta reacción puede usarse, particularmente, para la elevación del índice de OH del (met)acrilato de poliéster, ya que en la reacción de epóxido-ácido se genera respectivamente un grupo OH. El índice de acidez del producto resultante se encuentra entre 0 y 20 mg de KOH/g, preferiblemente entre 0 y 10 mg de KOH/g y con especial preferencia entre 0 y 5 mg de KOH/g. La reacción se cataliza preferiblemente mediante catalizadores como trifenilfosfina, tioldiglicol, halogenuros de amonio y/o fosfonio y/o compuestos de circonio o estaño como etilhexanoato de estaño (II).

20 Se describe la fabricación de poliesteracrilatos en los documentos DE-A 4.040.290 (pág. 3, l. 25-pág. 6, l. 24), DE-A-3.316.592 (pág. 5, l. 14-pág. 11, l. 30) y P.K.T. Oldring (Ed.), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints", Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 123-135.

- 25 25 Se prefieren igualmente como componente (b2) los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 100 a 280 mg de KOH/g, con especial preferencia de 150 a 250 mg de KOH/g, o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g, preferiblemente de 40 a 150 mg de KOH/g, con especial preferencia de 50 a 100 mg de KOH/g, así como sus mezclas entre sí y mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo, así como mezclas con (met)acrilatos de poliéster o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con (met)acrilatos de poliéster. Dichos compuestos se describen igualmente en P.K.T. Oldring (Ed.), "Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints", Vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 37-56. Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo están basados particularmente en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados.

30 30 Son polioles (b3) de bajo peso molecular adecuados dioles o trioles alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de cadena corta, es decir que contienen de 2 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos de dioles etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etyl-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodiolas isómeros de posición, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)propano), éster 2,2-dimetil-3-hidroxipropílico del ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico. Se prefieren 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,6-hexanodiol. Son ejemplos de trioles adecuados trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina, se prefiere trimetilolpropano.

35 35 Son polioles (b4) de alto peso molecular adecuados di- o polioles con un peso molecular medio numérico en el intervalo de 500 a 13.000 g/mol, preferiblemente de 700 a 4.000 g/mol. Se prefieren polímeros con una funcionalidad hidroxilo media de 1,5 a 2,5, preferiblemente de 1,8 a 2,2, con especial preferencia de 1,9 a 2,1. Se cuentan entre ellos, 40 por ejemplo, poliesteralcoholes basados en ácidos di-, tri- y/o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con di-, tri- y/o polioles, así como poliesteralcoholes basados en lactona. Son poliesteralcoholes preferidos, por ejemplo, los productos de reacción de ácido adípico con hexanodiol, butanodiol o neopentilglicol o mezclas de los dioles citados de peso molecular de 500 a 4.000, con especial preferencia de 800 a 2.500. Son igualmente adecuados polieteroles que son obtenibles mediante polimerización de éteres cílicos o mediante reacción de óxidos de alquíleno con una molécula iniciadora. Se citan como ejemplos los polietilenglicos y/o polipropilenglicos de un peso molecular medio de 500 a 13.000, además politetrahidrofuranos de un peso molecular medio de 500 a 8.000, preferiblemente de 800 a 3.000. Son igualmente adecuados policarbonatos hidroxiterminales que son accesibles mediante reacción de dioles o también de dioles modificados con lactona o también bisfenoles como, por ejemplo, bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo. Se citan como ejemplos los carbonatos poliméricos de 1,6-hexanodiol de un peso molecular medio de 500 a 8.000, así como los carbonatos de los productos de reacción de 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en relación molar de 1 a 0,1. Se prefieren los policarbonatodioles anteriormente citados de un peso molecular medio de 800 a 3.000 basados en 1,6-hexanodiol y/o carbonatos de los productos de reacción de 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona en relación molar de 1 a 0,33. Son igualmente utilizables poliamidalcoholes hidroxiterminales y poliacrilatodioles hidroxiterminales, por ejemplo, Tegomer® BD 1000 (compañía Tego GmbH, Essen, Alemania).

45 45 El componente (b5) es seleccionable del grupo de di- y/o poliaminas que se utilizan para elevar la masa molecular y se añaden preferiblemente hacia el final de la reacción de poliadición. Preferiblemente, esta reacción tiene lugar en

5 medio acuoso. Entonces, las di- y/o poliaminas deben ser más reactivas que el agua frente a los grupos isocianato del componente (a). Se citan como ejemplos etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetanodiamina, poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno) aminofuncionales que son obtenibles con el nombre de Jeffamin® grupo D (compañía Huntsman Corp. Europe, Bélgica), dietilentriamina, trietilentetramina e hidrazina. Se prefieren isoforondiamina, etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina. Se prefiere especialmente etilendiamina.

10 Pueden añadirse proporcionalmente también monoaminas como, por ejemplo, butilamina, etilamina y aminas de Jeffamine® grupo M (Huntsman Corp. Europe, Bélgica), poli(óxidos de etileno) y poli(óxidos de propileno) aminofuncionales.

15 La fabricación del poliuretano (B) puede llevarse a cabo en una o varias etapas en fase homogénea o en una reacción de varias etapas parcialmente en fase dispersada. Después de llevada a cabo la poliadición completa o parcial, se realiza una etapa de dispersión, emulsión o disolución. A continuación, se realiza eventualmente otra poliadición o modificación en fase dispersada.

20 Para la fabricación del poliuretano (B) pueden usarse todos los procedimientos conocidos en el estado de la técnica como el procedimiento de emulsionante-fuerzas de cizallamiento, de acetona, de mezcla prepolimérica, de emulsión en estado fundido, de cetimina y de dispersión espontánea de sólidos o derivados de los mismos. Se encuentra un resumen de estos procedimientos en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl, "Erweiterungs-und Folgebände zur 4. Auflage", vol. E20, H. Bartl y J. Fälbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, pág. 1671-1682). Se prefiere el procedimiento de emulsión en estado fundido y en acetona. Se prefiere especialmente el procedimiento en acetona.

25 Habitualmente, se disponen total o parcialmente en un reactor los componentes (b1) a (b5), que no presentan grupos amino primarios ni secundarios, y un poliisocianato (a) para la fabricación de un prepolímero de poliuretano y eventualmente se diluyen con un disolvente miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato, pero preferiblemente sin disolvente, a altas temperaturas, preferiblemente se calienta en el intervalo de 50 a 120°C.

30 Son disolventes adecuados, por ejemplo, acetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, dipropilenglicoldimetiléter y 1-metil-2-pirrolidona, que no sólo pueden añadirse al inicio de la fabricación, sino eventualmente también más tarde por partes. Se prefieren acetona y butanona. Es posible llevar a cabo la reacción a presión normal o presión elevada, por ejemplo, por encima de la presión normal a la temperatura de ebullición del disolvente añadido eventualmente como, por ejemplo, acetona.

35 Además, pueden disponerse conjuntamente catalizadores conocidos para acelerar la reacción de adición de isocianato como, por ejemplo, trietilamina, 1,4-diazabiciclo[2.2.2]-octano, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño o dosificarse posteriormente. Se prefiere el dilaurato de dibutilestaño.

40 A continuación, se dosifican los componentes eventualmente no añadidos todavía al inicio de la reacción (a) y/o (b1) a (b4), que no presentan grupos amino primario ni secundario. En la fabricación del prepolímero de poliuretano, la relación cuantitativa de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato asciende a 0,90 a 3, preferiblemente a 0,95 a 2, con especial preferencia a 1,05 a 1,5. La reacción de los componentes (a) con (b) se realiza total o parcialmente referida a la cantidad total de grupos reactivos con isocianato de la parte de (b) dispuesta, que no presenta grupos amino primario ni secundario, pero preferiblemente totalmente. El grado de reacción se controla habitualmente mediante el seguimiento del contenido de NCO de la mezcla de reacción. Pueden efectuarse para ello tanto medidas espectroscópicas, por ejemplo de espectro infrarrojo o infrarrojo cercano o determinaciones del índice de refracción, como análisis químicos como valoraciones de las muestras extraídas. Se obtienen prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato libres en sustancia o en solución.

50 Después o durante la fabricación del prepolímero de poliuretano a partir de (a) y (b), se realiza, en el caso que esto no se hubiera llevado a cabo ya en las moléculas de partida, la formación de sal parcial o total de los grupos de acción dispersante aniónicos y/o catiónicos. En el caso de grupos aniónicos, se utilizan para ello bases como amoniaco, carbonato o hidrogenocarbonato de amonio, trimetilamina, tributilamina, diisopropiletilamina, dimetiletanolamina, dietanolamina, trietanolamina, hidróxido de potasio o carbonato de potasio, preferiblemente trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropiletilamina. La cantidad de materia de las bases se encuentra entre 50 y 100%, preferiblemente entre 60 y 90% de la cantidad de materia de los grupos aniónicos. En el caso de grupos catiónicos, se utilizan éster dimetílico del ácido sulfúrico o ácido succínico. Si se usan sólo compuestos hidrofilizados no iónicos (b1) con grupos éter, se omite la etapa de neutralización. La neutralización puede realizarse también simultáneamente a la dispersión, contenido ya el agua de dispersión el agente de neutralización.

65 Se hacen reaccionar los grupos isocianato eventualmente aún presentes mediante reacción con los componentes amínicos (b5) y/o en el caso estar presentes, los componentes amínicos (b1). Este alargamiento de cadena puede llevarse a cabo a este respecto tanto en disolvente antes de la dispersión como en agua después de la dispersión. Si están contenidos componentes amínicos (b1), el alargamiento de cadena se realiza preferiblemente antes de la dispersión.

Las di- o poliaminas (b5), y/o en caso de estar presente el componente amínico (b1), pueden añadirse a la mezcla de reacción diluidos con disolventes orgánicos y/o con agua. Preferiblemente, se utilizan 70 a 95% en peso de

ES 2 337 039 T3

disolvente y/o agua. Si están presentes más componentes amínicos (b1) y/o (b5), puede realizarse así la reacción consecutivamente en cualquier orden o simultáneamente mediante la adición de una mezcla.

Con el fin de preparar la dispersión de poliuretano (B), se incorporan los prepolímeros de poliuretano, eventualmente con alto cizallamiento como, por ejemplo, fuerte agitación, al agua de dispersión o a la inversa se añade agitando el agua de dispersión a los prepolímeros. A continuación de ello, puede realizarse entonces, en caso de no haber sucedido todavía en la fase homogénea, la elevación de la masa molecular mediante la reacción de los grupos isocianato eventualmente presentes con el componente (b5). La cantidad de poliamina (b5) utilizada depende de los grupos isocianato no reaccionados todavía presentes. Preferiblemente, se hacen reaccionar de 50 a 100%, con especial preferencia de 75 a 95% de la cantidad de material de los grupos isocianato con las poliaminas (b5).

Los prepolímeros de poliuretano-poliuretano generados presentan un contenido de isocianato de 0 a 2% en peso, preferiblemente de 0 a 0,5% en peso.

Eventualmente, puede separarse por destilación el disolvente orgánico. Las dispersiones tienen un contenido de sólidos de 20 a 70% en peso, preferiblemente de 30 a 65% en peso. Las proporciones no volátiles de estas dispersiones poseen un contenido de grupos químicos que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff de 0 a 0,53 mmol/g, preferiblemente de 0 a 0,4 mmol/g, con especial preferencia de 0 a 0,25 mmol/g.

Son poliisocianatos (A) bloqueados adecuados que están contenidos en las composiciones de apresto para utilizar según la invención poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o solubles en agua.

Los poliisocianatos (A) bloqueados dispersables en agua o solubles en agua adecuados se obtienen mediante la reacción de

(A1) al menos un poliisocianato con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente,

(A2) al menos un compuesto iónico o potencialmente iónico y/o no iónico,

(A3) al menos un agente de bloqueo,

(A4) eventualmente una o varias mono- o poliaminas (ciclo)alifáticas con 1 a 4 grupos amino del intervalo de peso molecular de 32 a 300,

(A5) eventualmente uno varios alcoholes polihidroxílicos con 1 a 4 grupos hidroxilo del intervalo de peso molecular de 50 a 250 y

(A6) eventualmente uno o varios compuestos que contienen grupos reactivos con isocianato e insaturados.

Los poliisocianatos (A) pueden contener eventualmente agentes de estabilización (A7) y otros coadyuvantes, así como eventualmente disolventes (A8).

Los poliisocianatos (A) bloqueados dispersables en agua o solubles en agua están constituidos por 20 a 80% en peso, preferiblemente 25 a 75% en peso, con especial preferencia 30 a 70% en peso, del componente (A1), 1 a 40% en peso, preferiblemente 1 a 35% en peso, con especial preferencia 5 a 30% en peso del componente (A2), 15 a 60% en peso, preferiblemente 20 a 50% en peso, con especial preferencia 25 a 45% en peso del componente (A3), 0 a 15% en peso, preferiblemente 0 a 10% en peso, con especial preferencia 0 a 5% en peso del componente (A4), 0 a 15% en peso, preferiblemente 0 a 10% en peso, con especial preferencia 0 a 5% en peso del componente (A5), 0 a 40% en peso, preferiblemente 0% en peso, del componente (A6), así como 0 a 15% en peso, preferiblemente 0 a 10% en peso, con especial preferencia 0 a 5% en peso del componente (A7) y eventualmente 0 a 20% en peso, preferiblemente 0 a 15% en peso, con especial preferencia 0 a 10% en peso del componente (A8), totalizando la suma de los componentes 100% en peso.

Los poliisocianatos (A) bloqueados dispersables en agua o solubles en agua pueden usarse en los agentes de recubrimiento en forma de solución o dispersión acuosa La solución o dispersión de poliisocianatos presenta un contenido de sólidos entre 10 y 70% en peso, preferiblemente de 20 a 60% en peso, y con especial preferencia de 25 a 50% en peso y la proporción de (A8) en la composición total es preferiblemente menor de 15% en peso, con especial preferencia menor de 10% en peso y con muy especial preferencia menor de 5% en peso.

Los poliisocianatos (A1) usados para la fabricación de los poliisocianatos (A) bloqueados presentan una funcionalidad NCO (media) de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,3 a 4,5, un contenido de grupos isocianato de 5,0 a 27,0% en peso, preferiblemente de 14,0 a 24,0% en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos de 1% en peso, preferiblemente menos de 0,5% en peso. Los grupos isocianato de los poliisocianatos (A1) se presentan al menos a un 50%, preferiblemente al menos a un 60% y con especial preferencia al menos a un 70% en forma bloqueada.

Son poliisocianatos (A1) adecuados para la fabricación de los poliisocianatos (A) bloqueados los poliisocianatos fabricados mediante la modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos sencillos

constituidos por al menos dos diisocianatos con estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazidiona y/o oxadiazintriona como se describen, por ejemplo, en *J. Prakt. Chem.* 336 (1994), páginas 185-200.

5 Son compuestos adecuados para el componente (A2) compuestos iónicos o potencialmente iónicos y/o no iónicos como se han descrito ya en el componente (b1).

El componente (A2) es preferiblemente una combinación de agentes de hidrofilización no iónicos e iónicos. Se prefieren especialmente combinaciones de agentes de hidrofilización no iónicos y aniónicos.

10 Se citan como ejemplos de agentes de bloqueo (A3): alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles, imidazoles, pirazoles, así como aminas como, por ejemplo, butanonoxima, diisopropilamina, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, éster dietílico del ácido malónico, acetato de etilo, acetonoxima, 3,5-dimetilpirazol, ε -caprolactama, *N*-terc-butilbencilamina o cualquier mezcla de estos agentes de bloqueo. Se prefiere usar butanonoxima, 3,5-dimetilpirazol, ε -caprolactama, *N*-terc-butilbencilamina como agentes de bloqueo (A3).

15 Son agentes de bloqueo (A3) especialmente preferidos butanonoxima y ε -caprolactama.

20 Se tienen en consideración como componente (A4) las sustancias mono-, di-, tri- y/o tetraaminofuncionales del intervalo de peso molecular hasta 300 como, por ejemplo, etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,3-, 1,4- y 1,6-diaminohexano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminoetilciclohexano (IPDA), 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 2,4- y 2,6-diamino-1-metilciclohexano, 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, 1,4-bis-(2-aminoprop-2-il)ciclohexano o mezclas de estos compuestos.

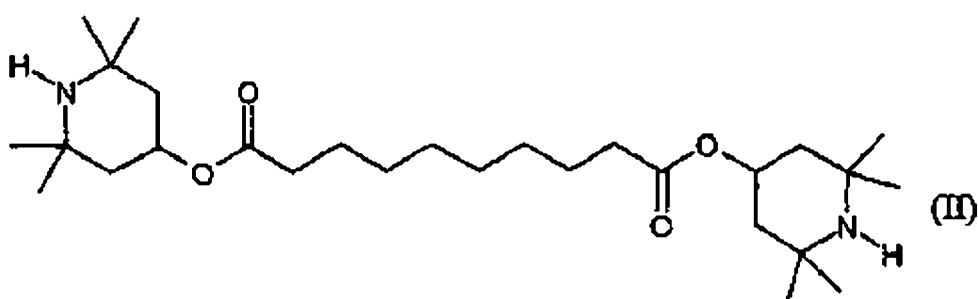
25 En el componente (A5), se trata de sustancias mono-, di-, tri- y/o tetrahidroxifuncionales de peso molecular hasta 250 como, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, hexanotrioles isoméricos, pentaeritrita o mezclas de estos compuestos.

30 Como componente (A6), se hacen reaccionar compuestos hidroxifuncionales y (met)acrilofuncionales con los isocianatos. Son dichos compuestos, por ejemplo, componentes del componente (b2) anteriormente descrito. Se prefieren compuestos con una funcionalidad hidroxilo media de 0,2 a 2, con especial preferencia de 0,7 a 1,3. Se prefieren especialmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo, monoacrilatos de poli(ε -caprolactona) como, por ejemplo, Tone M100® (Union Carbide, EE.UU.), acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, diacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de glicerina, triacrilato de pentaeritrita o pentaacrilato de dipentaeritrita.

35 Los poliisocianatos (A) bloqueados pueden contener eventualmente un agente estabilizador o mezcla de agentes estabilizadores (A7). Son compuestos (A7) adecuados, por ejemplo, antioxidantes como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, absorbentes de UV de tipo 2-hidroxifenilbenzotriazol o agentes fotoprotectores de tipo compuestos HALS u otros agentes estabilizadores comerciales como se describen, por ejemplo, en "Lichtschutzmittel für Lacke" (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996) y "Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlín, 1997, Apéndice 3, pág. 181-213).

40 Se prefieren mezclas de agentes estabilizadores que presentan compuestos con un resto 2,2,6,6-tetrametilpiperidinilo (HALS). El nitrógeno de piperidinilo del anillo de HALS no está sustituido y no presenta ninguna estructura de hidrazida.

45 Se prefiere especialmente un compuesto de fórmula (II),



que se comercializa, por ejemplo, con la denominación Tinuvin® 770 DF por la compañía Ciba Spezialitäten (Lampertheim, Alemania).

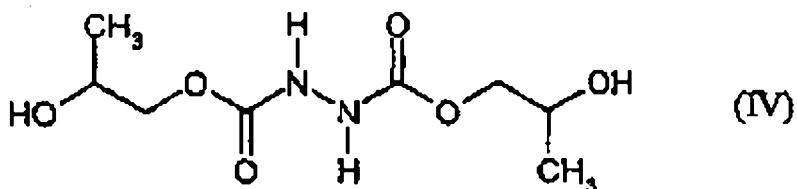
65 Idealmente, se combinan los compuestos anteriormente citados con sustancias que disponen de estructuras de hidrazida como, por ejemplo, hidrazidas y dihidrazidas ácidas como, por ejemplo, hidrazida del ácido acético, hidrazida del ácido adípico, dihidrazida del ácido adípico o también aductos de hidrazina de hidrazina y carbonatos cílicos

como se citan, por ejemplo, en el documento EP-A 654.490 (pág. 3, línea 48 a pág. 4, línea 3). Se prefiere usar dihidrazida de ácido adípico y un aducto de 2 mol de carbonato de propileno y 1 mol de hidrazina de fórmula general (III),

5 -CO-NH-NH- (III).

Se prefiere especialmente el aducto de 2 moles de carbonato de propileno y 1 mol de hidrazina de fórmula general (IV):

10



20 Son adecuados como disolventes orgánicos (A8) los disolventes de lacas habituales en las mismas como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pantanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno o gasolina diluyente. Son igualmente adecuadas mezclas que contienen sobre todo compuestos aromáticos de alta sustitución como se comercializan, por ejemplo, con las referencias disolvente nafta, Solvesso (Exxon Chemicals, Houston, EE.UU.), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemania), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemania), Tolu Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemania), Shellsol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemania). Son otros disolventes, por ejemplo, ésteres de ácido carbónico como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactonas como β -propiolactona, γ -butirolactona, ε -caprolactona, ε -metilcaprolactona, diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletiléter y acetato de dietilenglicolbutiléter, N -metilpirrolidona y N -metilcaprolactama o cualquier mezcla de dichos disolventes. Son disolventes preferidos acetona, 2-butanona, 2-acetato de 1-metoxipropilo, xileno, tolueno, mezclas que contienen sobre todo compuestos aromáticos de alta sustitución como se comercializan, por ejemplo, con las referencias disolvente nafta, Solvesso® (Exxon Chemicals, Houston, EE.UU.), Cypar® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemania), Cyclo Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemania), Tolu Sol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemania), Shellsol® (Shell Chemicals, Eschborn, Alemania), así como N -metilpirrolidona. Se prefieren especialmente acetona, 2-butanona y N -metilpirrolidona.

25

30

35

La fabricación de los poliisocianatos (A) bloqueados puede realizarse según procedimientos conocidos del estado de la técnica (por ejemplo, en los documentos DE-A 2.456.469, columnas 7-8, ejemplos 1-5 y DE-A 2.853.937, pág. 21-26, ejemplos 1-9).

40 Los poliisocianatos (A) bloqueados dispersables en agua o solubles en agua pueden hacerse reaccionar, por ejemplo, mediante reacción de los componentes (A1), (A2), (A3) y eventualmente (A4) a (A7) en cualquier orden, eventualmente con la ayuda de un disolvente orgánico (A8).

45 Preferiblemente, se hace reaccionar en primer lugar (A1) eventualmente con una parte, preferiblemente la parte no iónica, del componente (A2), así como eventualmente (A4) y (A5). Se realiza a continuación el bloqueo con el componente (A3) y seguidamente la reacción con la parte que contiene grupos iónicos del componente (A2). Eventualmente, pueden añadirse a la mezcla de reacción disolventes orgánicos (A8). En otra etapa, se añade eventualmente también el componente (A7).

50 La preparación de la solución o dispersión acuosa de poliisocianato (A) bloqueado se realiza a continuación transformando los poliisocianatos bloqueados dispersables en agua en una dispersión o solución acuosa mediante la adición de agua. El disolvente orgánico eventualmente usado (A8) puede eliminarse por destilación a continuación de la dispersión. Preferiblemente, se renuncia al uso del disolvente (A8).

55 Los poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o solubles en agua anteriormente citados pueden contener también grupos insaturados capaces de polimerización radicálica. Para ello, los poliisocianatos pueden bloquearse parcialmente en primer lugar antes de la dispersión, emulsión o disolución en agua y hacerse reaccionar entonces con compuestos (A6) que contienen grupos reactivos con isocianato e insaturados o los poliisocianatos se hacen reaccionar en primer lugar con compuestos (A6) que contienen grupos reactivos con isocianato e insaturados y entonces con agentes de bloqueo (A3).

60 Para la preparación de la solución o dispersión acuosa de poliisocianatos (A) bloqueados, se utilizan en general unas cantidades de agua tales que las dispersiones resultantes presenten un contenido de sólidos de 10 a 70% en peso, preferiblemente de 20 a 60% en peso y con especial preferencia de 25 a 50% en peso.

Como iniciadores (C) para una polimerización radicálica, pueden emplearse iniciadores activables por radiación y/o térmicamente. Los fotoiniciadores, que se activan por luz UV o visible, son preferidos a este respecto. Los fo-

5 toiniciadores son compuestos comercialmente distribuidos en sí conocidos en los que se diferencia entre iniciadores unimoleculares (de tipo I) y bimoleculares (de tipo II). Son sistemas (de tipo I) adecuados los compuestos de cetona aromáticos, por ejemplo benzofenonas, en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos citados. Son 10 también adecuados iniciadores (de tipo II) como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina, óxido de bisacilfosfina, éster del ácido fenilgioxílico, canfoquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas. Se prefieren fotoiniciadores que sean fácilmente incorporables a agentes de recubrimiento acuosos. Dichos productos son, por ejemplo, Irgacure[®] 500, Irgacure[®] 819 DW (compañía Ciba, Lampertheim, Alemania), Esacure[®] KIP (compañía Lamberti, Aldizzate, Italia). 15 Pueden utilizarse también mezclas de estos compuestos.

15 Si el endurecimiento se inicia térmicamente, son adecuados compuestos de peróxido como peróxidos de diaclilo, por ejemplo, peróxido de benzoílo, hidroperóxidos de alquilo como monohidroperóxido de diisopropilbenceno, perésteres de alquilo como perbenzoato de terc-butilo, peróxidos de dialquilo como peróxido de di-terc-butilo, peroxidicarbonatos como peroxidicarbonato de dicetilo, peróxidos inorgánicos como peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de potasio o también compuestos azoicos como 2,2'-azobis-[*N*-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[ciano-1'-metiletil]azo]formamida, 2,2'-azobis(*N*-butil-2-metilpropionamida), 2,2'-azo-bis(*N*-ciclohexil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis-{2-metil-*N*-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida, 2,2'-azobis-{2-metil-*N*-[2-(1-hidroxibutil)]propionamida, 2,2'-azobis-{2-metil-*N*-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida, además también benzopinacol. Se prefieren compuestos que sean solubles en agua o se presenten en forma de emulsiones acuosas. Estos 20 formadores de radicales pueden combinarse de modo conocido con acelerantes.

25 Para la fabricación de composiciones de apresto acuosas, se mezclan los componentes (I), (II) y (III) consecutivamente en cualquier orden o simultáneamente entre sí. Los agentes de recubrimiento acuosos no poseen vida útil y son estables al almacenamiento durante meses o más.

30 Para el procedimiento según la invención, se utiliza la composición de apresto acuosa sola o eventualmente con otros aglutinantes como, por ejemplo, dispersiones de poliuretano, dispersiones de poliacrilato, dispersiones híbridas de poliuretano-poliacrilato, dispersiones de poliviniléter o poliviniléster, dispersiones de poliestireno o poliacrilonitrilo, también en combinación con otros poliisocianatos bloqueados y resinas amino reticulantes como, por ejemplo, 35 resinas melamina.

35 La composición de apresto puede contener los coadyuvantes y aditivos habituales como, por ejemplo, agentes anti-espumantes, espesantes, agentes de nivelación, coadyuvantes de dispersión, catalizadores, agentes contra la formación de película, agentes antisedimentación, antioxidantes, plastificantes, diluyentes reactivos, emulsionantes, biocidas, adhesivos, por ejemplo basados en silanos de bajo o alto peso molecular conocidos, agentes deslizantes, humectantes y antiestáticos.

40 Como adhesivos se usan, por ejemplo, los adhesivos de silano conocidos, por ejemplo, 3-aminopropiltrimetoxsilano o 3-aminopropiltrietoxsilano, *N*-(2-aminoethyl)-3-aminopropiltrimetoxsilano, 3-glicidilpropiltrimetoxsilano, viniltrimetoxsilano, viniltrietoxsilano o 3-metacriloxipropiltrietoxsilano. La concentración de adhesivo de silano en los agentes de apresto según la invención asciende preferiblemente a 0,05 a 2% en peso, con especial preferencia a 0,15 a 0,85% en peso, referida al apresto total.

45 Los aprestos contienen uno o varios agentes deslizantes no iónicos y/o iónicos que pueden estar compuestos, por ejemplo, por los siguientes grupos de sustancias: polialquilenglicoléteres de alcoholes grasos o aminas grasas, polialquilenglicoléteres y ésteres de glicerina de ácidos grasos de 12 a 18 átomos de carbono, polialquilenglicoles, amidas de ácido graso superiores de 12 a 18 átomos de carbono de polialquilenglicoles y/o alquilenaminas, compuestos de nitrógeno cuaternario, por ejemplo, sales de imidazolínio etoxiladas, aceites minerales y ceras. El o los agentes 50 deslizantes se emplean preferiblemente a una concentración total entre 0,05 y 1,5% en peso del apresto total.

55 Los aprestos pueden contener uno o varios antiestáticos como, por ejemplo, cloruro de litio, cloruro de amonio, sales de Cr (III), compuestos organotínicos, sulfatos o sulfonatos de arilalquilo, sulfonatos de arilpoliglicoléter o compuestos de nitrógeno cuaternario. Los antiestáticos se emplean preferiblemente a concentraciones de 0,01 a 0,8% en peso.

60 Además, los aprestos contienen eventualmente otros coadyuvantes y aditivos conocidos según el estado de la técnica como se describen, por ejemplo, en K. L. Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, Londres, Nueva York, 1983.

65 La fabricación de aprestos puede realizarse según procedimientos en sí conocidos. Preferiblemente, se dispone en un recipiente de mezcla adecuado aprox. la mitad del agua necesaria total y se añaden con agitación el aglutinante, el endurecedor y a continuación el agente deslizante 4) y eventualmente otros coadyuvantes habituales. Después, se ajusta el valor de pH a 5-7 y se añade entonces el hidrolizado fabricado según los datos del fabricante (por ejemplo, UCC, Nueva York) de un adhesivo, por ejemplo, de un trialcoxilano. Después de un tiempo de agitación adicional de 15 minutos, el apresto está listo para usar; eventualmente, se iguala de nuevo el valor de pH a 5-7.

ES 2 337 039 T3

Los aprestos pueden aplicarse mediante cualquier procedimiento sobre las fibras de vidrio, por ejemplo, con ayuda de equipos adecuados como, por ejemplo, aplicadores de pulverización o laminación.

Son fibras de vidrio adecuadas tanto los tipos de vidrio conocidos usados para la fabricación de seda de vidrio 5 como vidrio E, A, C y S, como los otros productos en sí conocidos de fabricantes de fibras de vidrio. Se prefieren fibras de vidrio E, que se utilizan para la fabricación de fibras de vidrio continuas para el reforzamiento de plásticos debido a su ausencia de bases, alta resistencia a la tracción y alto módulo de elasticidad.

El procedimiento de fabricación, el procedimiento de apresto y el procesamiento posterior de las fibras de vidrio 10 son conocidos y se describen, por ejemplo, en K. L. Loewenstein "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibres", Elsevier Scientific Publishing Corp., Amsterdam, Londres, Nueva York, 1983.

Habitualmente, se aplican los aprestos sobre filamentos de vidrio extraídos a alta velocidad de hileras justo después 15 de su solidificación, es decir, antes del bobinado. Pero también es posible aprestar las fibras a continuación del proceso de hilatura en un baño húmedo. Las fibras de vidrio aprestadas pueden procesarse húmedas o secadas, por ejemplo, hasta vidrio cortado. El secado del producto final o intermedio tiene lugar mediante irradiación con radiación rica en energía, preferiblemente luz ultravioleta, y/o mediante calentamiento a temperaturas entre 50 y 200°C, preferiblemente 20 70 a 150°C. Se entiende por secado a este respecto no sólo la eliminación de otros componentes volátiles, sino también, por ejemplo, la solidificación de los componentes de apresto. Sólo después de terminado el secado, se convierte el apresto en la masa de revestimiento acabada. La proporción de apresto asciende preferiblemente, referida a las fibras de vidrio aprestadas, a 0,1 a 5,0% en peso, con especial preferencia a 0,1 a 3,0% en peso y con muy especial preferencia a 0,3 a 1,5% en peso.

Preferiblemente, el secado de las fibras de vidrio aprestadas tiene lugar en varias etapas: en primer lugar, se elimina 25 del apresto el agua y los disolventes eventualmente presentes mediante calentamiento, convección, radiación térmica y/o aire deshumidificado. Se realiza entonces el endurecimiento mediante irradiación UV. Se tienen en cuenta a este respecto los radiadores habituales según el estado de la técnica. Se prefieren radiadores de alta presión o media presión de mercurio que pueden estar dopados eventualmente con elementos como galio o hierro. Puede ser conveniente combinar también varios radiadores consecutivamente, conjuntamente o en cualquier disposición tridimensional. Además, 30 puede ser conveniente llevar a cabo la irradiación UV a temperaturas elevadas, a 30 a 200°C.

Las fibras de vidrio aprestadas pueden incorporarse a continuación a polímeros de matriz.

Como polímeros de matriz, pueden usarse una multiplicidad de polímeros endurecibles termoplásticos o duroplásticos. 35 Son adecuados como polímeros termoplásticos, por ejemplo: poliolefinas como polietileno o polipropileno, poli (cloruro de vinilo), polimerizados como copolímeros de estireno/acrilonitrilo, ABS, polimetacrilato o polioximetileno, poliamidas aromáticas y/o alifáticas como poliamida-6 o poliamida-6,6, policondensados como policarbonato, poli(tefetalato de etileno), poliarilésteres cristales líquidos, poli(óxidos de arileno), polisulfonas, poli(sulfuros de arileno), 40 poliarilsulfonas, polietersulfonas, poliariléteres o polietercetonas o poliaductos como poliuretano. Se citan como polímeros endurecibles duroplásticos, por ejemplo: resinas epoxídicas, resinas de poliéster insaturado, resinas de fenol, resinas de amina, resinas de poliuretano, poliisocianuratos, resinas combinación de epóxido/isocianurato, resinas de furano, resinas de cianurato y resinas de bismaleimida.

La incorporación a la matriz polimérica puede realizarse según procedimientos generales habituales conocidos por 45 el experto (como, por ejemplo, extrusión). A este respecto, se alcanzan habitualmente temperaturas entre 150 y 300°C, que conducen a un endurecimiento posterior térmico del apresto con liberación de los grupos polisocianato mediante desbloqueo y eventualmente reticulación de estos con la matriz polimérica.

Ejemplos

50 *Dispersiones de PUT-UV*

Ejemplo 1

55 Fabricación de un poliesteracrilato 1a) análogamente al documento DE-C 19.715.382 (pág. 5, l. 21-27), índice de OH: 160 mg de KOH/g, índice de acidez: 1 mg de KOH/g, viscosidad: 0,5 Pa.s a 23°C.

Preparación de una dispersión de poliuretano

60 Se disponen en un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire de 1 l/h) 298,0 g del poliesteracrilato 1a) y 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (Índice de OH = 25)) y se funden. Des- 65pués de añadir 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I®, Bayer AG, Alemania) y 170,0 g de acetona, se calienta la mezcla de reacción a temperatura de reflujo. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido de NCO de 3,6-3,8% en peso. Cuando se alcanza el contenido de NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40°C.

ES 2 337 039 T3

Se añade entonces una solución de 9,9 g de etilendiamina, 47,5 g de solución de AAS al 45% (ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico en agua, Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y 67,6 g de agua durante 2 min y se agita durante 5 min. A continuación, se añaden 692,8 g de agua durante 10 min. Se sigue agitando la dispersión formada a 40°C hasta que por espectroscopia IR no puede ya detectarse contenido de NCO en la dispersión.

5 Se destila el producto a vacío a temperaturas inferiores a 50°C hasta alcanzar un contenido de sólidos del 39%. La dispersión tiene un valor de pH de 7,0 y un tamaño medio de partícula de 86 nm (medida de espectroscopia de correlación láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

10 Ejemplo 2

Preparación de una dispersión de poliuretano

15 Se disponen en un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) 298,0 g del poliesteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25)) y se funden. Después de añadir 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I®, Bayer AG, Alemania) y 170,0 g de acetona, se calienta la mezcla de reacción a temperatura de refugio. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un 20 contenido de NCO del 4,2-4,4% en peso. Cuando se alcanza el contenido de NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40°C.

25 Se añade entonces una solución de 11,4 g de etilendiamina, 36,9 g de solución de AAS al 45% (ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico en agua, Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y 63,7 g de agua durante 2 min y se agita durante 5 min. A continuación, se añaden 698,5 g de agua durante 10 min. Se sigue agitando la dispersión formada a 40°C hasta que por espectroscopia IR no puede ya detectarse contenido de NCO en la dispersión.

30 Se destila el producto a vacío a temperaturas inferiores a 50°C hasta alcanzar un contenido de sólidos del 39%. La dispersión tiene un valor de pH de 6,6 y un tamaño medio de partícula de 113 nm (medida de espectroscopia de correlación láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

Ejemplo 3

Preparación de una dispersión de poliuretano

35 Se disponen en un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) 298,0 g del poliesteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25)) y se funden. Después de añadir 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I®, Bayer AG, Alemania) y 170,0 g de acetona, se calienta la mezcla de reacción a temperatura de refugio. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un 40 contenido de NCO de 4,2-4,4% en peso. Cuando se alcanza el contenido de NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40°C.

45 Se añaden entonces una solución de 12,1 g de etilendiamina, 31,7 g de solución de AAS al 45% (ácido 2-(2-aminoetilamino)etanosulfónico en agua, Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y 61,7 g de agua durante 2 min y se agita durante 5 min. A continuación, se añaden 700,9 g de agua durante 10 min. Se sigue agitando la dispersión formada a 40°C hasta que por espectroscopia IR no puede ya detectarse contenido de NCO en la dispersión.

50 Se destila el producto a vacío a temperaturas inferiores a 50°C hasta alcanzar un contenido de sólidos del 39%. La dispersión tiene un valor de pH de 6,8 y un tamaño medio de partícula de 83 nm (medida de espectroscopia de correlación láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

55 Ejemplo 4

Preparación de una dispersión de poliuretano

60 Se disponen en un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) 139,0 g del poliéster PE 170 HN (éster basado en ácido adípico, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, PM = 1700, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 238,5 g del poliesteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25)) y se funden. Después de añadir 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur 10, Bayer AG, Lev., Alemania) y 170,0 g de acetona, se calienta la mezcla de reacción a temperatura de refugio. Se agita a esta 65 temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido de NCO de 3,6-3,8% en peso. Cuando se alcanza el contenido de NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40°C.

Se añade entonces una solución de 11,4 g de etilendiamina, 36,9 g de solución de AAS al 45% (ácido 2-(2-aminoethylamino)etanosulfónico en agua, Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y 63,7 g de agua durante 2 min y se agita durante 5 min. A continuación, se añaden 817,7 g de agua durante 10 min. Se sigue agitando la dispersión formada a 40°C hasta que por espectroscopia IR no puede ya detectarse contenido de NCO en la dispersión.

5 Se destila el producto a vacío a temperaturas inferiores a 50°C hasta alcanzar un contenido de sólidos del 40%. La dispersión tiene un valor de pH de 6,8 y un tamaño medio de partícula de 83 nm (medida de espectroscopia de correlación láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

10 **Ejemplo 5**

Preparación de una dispersión de poliuretano

15 Se disponen en un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) 278,0 g del poliéster PE 170 HN (éster basado en ácido adípico, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, PM = 1700, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 179,0 g del poliesteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Lev., Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25)) y 170,0 g de acetona, y se calienta la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo. Se agita a esta 20 temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido de NCO de 3,3-3,5% en peso. Cuando se alcanza el contenido de NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40°C.

25 Se añade entonces una solución de 11,4 g de etilendiamina, 36,9 g de solución de AAS al 45% (ácido 2-(2-aminoethylamino)etanosulfónico en agua, Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y 63,7 g de agua durante 2 min y se agita durante 5 min. A continuación, se añaden 936,9 g de agua durante 10 min. Se sigue agitando la dispersión formada a 40°C hasta que por espectroscopia IR no puede ya detectarse contenido de NCO en la dispersión.

30 Se destila el producto a vacío a temperaturas inferiores a 50°C hasta alcanzar un contenido de sólidos del 40%. La dispersión tiene un valor de pH de 6,7 y un tamaño medio de partícula de 176 nm (medida de espectroscopia de correlación láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

Ejemplo 6

35 *Preparación de una dispersión de poliuretano*

40 Se disponen en un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) 418,0 g del poliéster PE 170 HN (éster basado en ácido adípico, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, PM = 1700, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), 119,0 g del poliesteracrilato 1a), 27,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Lev., Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25)) y se funden. Después de añadir 168,6 g de isoforondiisocianato (Desmodur I®, Bayer AG, Lev., Alemania) y 170,0 g de acetona, se calienta a la temperatura de reflujo la mezcla de reacción. Se agita a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción contiene un contenido de NCO de 3,0-3,2% en peso. Cuando se alcanza el contenido de NCO, se disuelve el prepolímero en 350,0 g de acetona y se ajusta a 40°C.

45 Se añade entonces una solución de 11,4 g de etilendiamina, 36,9 g de solución de AAS al 45% (ácido 2-(2-aminoethylamino)etanosulfónico en agua, Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y 63,7 g de agua durante 2 min y se agita durante 5 min. A continuación, se añaden 1057,2 g de agua durante 10 min. Se vuelve a agitar la dispersión formada a 40°C hasta que por espectroscopia IR no puede ya detectarse contenido de NCO en la dispersión.

50 Se destila el producto a vacío a temperaturas inferiores a 50°C hasta alcanzar un contenido de sólidos del 40%. La dispersión tiene un valor de pH de 6,7 y un tamaño medio de partícula de 192 nm (medida de espectroscopia de correlación láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU).

55 *Poliisocianatos (A) bloqueados dispersables en agua*

Ejemplo 7

60 Se disponen 108,4 g de un poliisocianato que contiene grupos biuret basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO de 23,0% a 40°C. Durante 10 min, se dosifican 91,1 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Lev., Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25) y 1,2 g del aducto de hidrazina anteriormente citado de 1 mol de hidrato de hidrazina y 2 mol de carbonato de propileno de peso molecular 236 de fórmula (III) con agitación. A continuación, se calienta la mezcla de reacción a 90°C y se agita a esta temperatura hasta alcanzar el valor teórico de NCO. Después de enfriar a 65°C 65 durante 30 min, se añaden gota a gota 88,3 g de *N*-terc-butilbencilamina con agitación de modo que la temperatura de la mezcla no supere los 70°C. A continuación, se añaden 1,5 g de Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, Alemania), se sigue agitando durante 10 min y se enfriá la mezcla de reacción a 60°C. Se realiza la dispersión mediante la adición de 713,0 g de agua (a 20°C) a 60°C durante 30 min. El tiempo de agitación posterior a

ES 2 337 039 T3

40°C asciende a 1 h. Se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento del poliisocianato bloqueado con un contenido de sólidos del 27,3%.

5 Ejemplo 8

Se disponen 147,4 g de un poliisocianato que contiene grupos biuret basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO de 23,0% a 40°C. Durante 10 min, se dosifican 121,0 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Lev., Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25) con agitación. A continuación, se calienta la mezcla de reacción a 90°C y se agita a esta temperatura hasta que se alcanza el valor teórico de NCO. Después de enfriar a 65°C durante 30 min, se añaden gota a gota 62,8 g de butanonoxima con agitación de modo que la temperatura de la mezcla no supere los 80°C. Se realiza la dispersión mediante la adición de 726,0 g de agua (T= 20°C) a 60°C durante 30 min. El tiempo de agitación posterior a 40°C asciende a 1 h. Se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento del poliisocianato bloqueado con un contenido de sólidos del 30,0%.

Ejemplo 9

20 Se disponen 13,5 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Lev., Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25)) y 122,6 g de N-terc-butilbencilamina y se calientan a 90°C con agitación. A continuación, se añaden 193,0 g de un poliisocianato que contiene 25 grupos isocianurato basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO de 21,8% durante 30 min, de modo que la temperatura de la mezcla de reacción no supere los 70°C. Después de añadir 11,1 g del aducto de hidrazina anteriormente citado de 1 mol de hidrato de hidrazina y 2 mol de carbonato de propileno de peso molecular 236, se agita a 70°C hasta alcanzar el valor teórico de NCO. A continuación, se añaden 3,5 g de Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, Alemania) a 70°C durante 5 min y se agita la mezcla de reacción otros 5 min. Se dosifican 24,6 g del agente de hidrofilización KV 1386 (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania) disueltos en 73,7 30 g de agua durante 2 min y se sigue agitando la mezcla de reacción durante 15 min. Se realiza la dispersión mediante la adición de 736,4 g de agua (T= 60°C) durante 10 min. El tiempo de agitación posterior asciende a 2 h. Se obtiene una dispersión estable al almacenamiento con un contenido de sólidos del 27,6%.

Ejemplo 10

35 Se agitan a 100°C 963,0 g de un poliisocianato que contiene grupos biuret basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO del 23,0% con 39,2 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Lev., Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25)) y 7,8 g del aducto de hidrazina anteriormente citado de 1 mol de hidrato de hidrazina y 2 mol de carbonato de propileno de peso molecular 236 durante 30 min. A continuación, se añaden durante 20 min 493,0 g de ϵ -caprolactama de modo que la temperatura de la mezcla de reacción no supere los 110°C. Se agita a 110°C hasta alcanzar el valor teórico de NCO y después se enfriá a 90°C. Después de añadir 7,9 g de Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, Alemania) y un tiempo de agitación posterior de 5 min, se dosifica durante 2 min una mezcla de 152,5 g del agente de hidrofilización KV 1386 (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania) y 235,0 g de agua y se sigue agitando otros 7 45 min a temperatura neutra. A continuación de ello, se realiza la dispersión mediante la adición de 3.341,4 g de agua. Después de un tiempo de agitación posterior de 4 h, se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento con un contenido de sólidos del 29,9%.

50 Ejemplo 11

Se agitan a 100°C 192,6 g de un poliisocianato que contiene grupos biuret basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO de 23,0% con 7,8 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25)) durante 30 min. A continuación, se añaden a 70°C durante 30 min 142,0 g de N-terc-butilbencilamina de modo que la temperatura de la mezcla de reacción no supere los 75°C. Se agita a 75°C hasta alcanzar el valor teórico de NCO. Durante 2 min, se dosifica una mezcla de 27,5 g del agente de hidrofilización KV 1386 (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania) y 46,8 g de agua y se sigue agitando a temperatura neutra otros 7 min. A continuación de ello, se realiza la dispersión mediante la adición de 761,3 g de agua. Después de un tiempo de agitación posterior de 4 h, se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento con un contenido de sólidos del 28,0%.

Ejemplo 12

65 Se agitan a 100°C 154,1 g de un poliisocianato que contiene grupos biuret basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO de 23,0% con 6,3 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Lev., Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25) durante 30 min. A continuación, se añaden a 90°C durante 20 min 60,6 g de butanonoxima de modo que la temperatura de la

ES 2 337 039 T3

mezcla de reacción no supere los 110°C. Se agita a 100°C hasta alcanzar el valor teórico de NCO y se enfriá después a 90°C. Después de un tiempo de agitación posterior de 5 min, se dosifica durante 2 min una mezcla de 22,0 g del agente de hidrofilización KV 1386 (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania) y 37,5 g de agua y se sigue agitando a temperatura neutra otros 7 min. A continuación de ello, se realiza la dispersión mediante la adición de 485,5 g de agua. Después de un tiempo de agitación posterior de 4 h, se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento con un contenido de sólidos del 29,8%.

Ejemplo 13

Se mezclan a 100°C 963,0 g de un poliisocianato que contiene grupos biuret basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO de 23,0% con 39,2 g del poliéter LB 25 (Bayer AG, Leverkusen, Alemania, poliéter monofuncional basado en óxido de etileno/óxido de propileno con un peso molecular medio de 2250 (índice de OH = 25) durante 30 min. A continuación, se añaden durante 20 min 493,0 g de ϵ -caprolactama de modo que la temperatura de la mezcla de reacción no supere los 110°C. Se agita a 110°C hasta alcanzar el valor teórico de NCO y después se enfriá a 90°C. Después de un tiempo de agitación posterior de 5 min, se dosifica durante 2 min una mezcla de 152,5 g del agente de hidrofilización KV 1386 (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania) y 235,0 g de agua y se sigue agitando a temperatura neutra otros 7 min. A continuación de ello, se realiza la dispersión mediante la adición de 3.325,1 g de agua. Después de un tiempo de reacción posterior de 4 h, se obtiene una dispersión acuosa estable al almacenamiento con un contenido de sólidos del 30,0%.

Ejemplo 14

Se añaden a 70°C con agitación 99,12 g de PETIA (triacrilato de pentaritrita técnica, compañía UCB GmbH, Kerpen, Alemania) y 9,45 g de 1,6-hexanodiol a 343,20 g de un poliisocianato alifático (Desmodur N 3300, Bayer AG, Leverkusen). Durante 3 horas, se añade gota a gota a 70°C una solución de 37,76 g de ácido hidroxipiválico en 60,93 g de N-metilpirrolidona y a continuación se agita posteriormente durante 1 hora a 70°C. Se añaden entonces gota a gota a 70°C 108,48 g de diisopropilamina durante 60 min y a continuación se agita posteriormente durante 30 minutos. Después de este tiempo, no fueron ya detectables grupos NCO por espectroscopia IR. Se añaden entonces 883 g de agua desionizada calentada a 70°C con fuerte agitación y se sigue agitando durante 1 hora. Después de enfriar a temperatura ambiente, se obtiene una dispersión con las siguientes propiedades:

Contenidos de sólidos: 40%

Viscosidad (a 23°C): 200 mPas

Tamaño de partícula (LKS): 89 nm

Ejemplos 15-17

Agentes de recubrimiento de dispersiones de poliuretano endurecibles por UV y poliisocianatos bloqueados dispersables en agua para empleo en o como aprestos

Las composiciones de los aprestos se describen en las Tablas 1-4. La determinación de la mecánica del agente de recubrimiento o del apresto se realiza en películas sueltas que se fabrican del siguiente modo:

Se coloca un papel separador delante del rodillo posterior de un dispositivo aplicador de película compuesto por dos rodillos pulidos que pueden ajustarse a una distancia exacta. Se ajusta la distancia entre papel y rodillo anterior con un calibrador de láminas. Esta distancia corresponde al grosor de película (húmeda) del recubrimiento resultante, y puede ajustarse al soporte deseado de cada capa. Es también posible el recubrimiento consecutivo en varias capas. Para la aplicación de las capas individuales, se vierten los productos (las formulaciones acuosas se ajustan antes mediante la adición de amoniaco/poli(ácido acrílico) a una viscosidad de 4.500 mPa.s) en la hendidura entre papel y rodillo anterior, se retira el papel separador verticalmente hacia abajo, generándose sobre el papel la correspondiente película. En caso de tener que aplicar varias capas, se seca cada capa individual y se inserta de nuevo el papel.

La determinación del módulo al 100% se realizó según la norma 53504 en películas de > 100 μ m de grosor.

El almacenamiento de película en condiciones de hidrólisis se realiza según la norma DIN EN 12280-3. La determinación de la mecánica de estas muestras de película se lleva a cabo después de 24 h de almacenamiento en condiciones climáticas normales (20°C y 65% de humedad del aire) según la norma DIN 53504.

El proceso de endurecimiento por UV se llevó a cabo en una instalación de endurecimiento por UV de la compañía IST (Nürtingen, Alemania) con un radiador de UV dopado con galio (de tipo CK I) de una potencia de 80 W/cm de longitud de lámpara a una velocidad de alimentación de 2,5 m/min.

Los resultados de los ensayos de las propiedades mecánicas de las películas sueltas demuestran que con el agente de recubrimiento anteriormente indicado, según las condiciones de secado, pueden abordarse selectivamente distintos mecanismos de reticulación separadamente entre sí.

5 *I^a Condiciones (comparativas)*

- 45 min a 20°C de secado
- 10 min a 80°C de secado

10

TABLA 1

15 *Película húmeda de 500 µm aplicada sobre papel separador*

Composición	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Dispersión de PUR-UV			
Ejemplo 1 (g)	360,0 g		
Ejemplo 2 (g)		360,0 g	
Ejemplo 3 (g)			360,0 (g)
Poliisocianato A			
Ejemplo 12 (g)	40,0	40,0	40,0
Irgacure 500 (g)	2,8	3,0	3,0
Relación de mezcla	90:10	90:10	90:10
pnV de la mezcla (%)	34,4	38	37,7
Irgacure respecto a pnV	2%	2%	2%
Fabricación de las pastas			
Mezcla (g)	200,0	200,0	200,0
Amoniaco al 25%	3 ml	2 ml	2 ml
Mirox AM, 1:1 en H ₂ O	3 ml	3,5 ml	2 ml
Ensayos de tracción en películas sueltas			
Módulo al 100% (MPa)	0,4	0,5	0,4
Resistencia a la tracción (MPa)	0,5	0,6	0,6
Alargamiento de rotura (%)	450	590	610
Hidrólisis a 14 d			
Resistencia a la tracción (MPa)			
Alargamiento de rotura (%)			

60 pnV: Proporción no volátil

Mirox® AM: espesante (Stockhausen, Krefeld, Alemania)

65

2^a *Condiciones (comparativas)*

- 45 min a 20°C de secado

5 - 10 min a 80°C de secado

- 30 min a 150°C de secado

10

TABLA 2

Película húmeda de 500 µm aplicada sobre papel separador

15	Composición	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Dispersión de UV-PUR				
20	Ejemplo 1 (g)	360,0 g		
Ejemplo 2 (g)		360,0 g		
Ejemplo 3 (g)			360,0 (g)	
Poliisocianato A				
25	Ejemplo 12 (g)	40,0	40,0	40,0
30	Irgacure 500 (g)	2,8	3,0	3,0
Relación de mezcla	90:10	90:10	90:10	
pnV de la mezcla (%)	34,4	38	37,7	
35	Irgacure respecto a pnV	2%	2%	2%
Fabricación de las pastas				
40	Mezcla (g)	200,0	200,0	200,0
Amoniaco al 25%	3 ml	2 ml	2 ml	
Mirox AM, 1:1 en H ₂ O	3 ml	3,5 ml	2 ml	
Ensayos de tracción en películas sueltas				
45	Módulo al 100% (MPa)	3	3,1	1,8
Resistencia a la tracción (MPa)	4,3	4,3	3,8	
50	Alargamiento de rotura (%)	290	270	380
Hidrólisis a 14 d				
55	Resistencia a la tracción (MPa)	Transcurrida	Transcurrida	Transcurrida
Alargamiento de rotura (%)				

pnV: Proporción no volátil

Mirox® AM: espesante (Stockhausen, Krefeld, Alemania)

60

65

3^a Condiciones (comparativas)

- 45 min a 20°C de secado

5 - 10 min a 80°C de secado

- Secado UV: 2,5 min/80 W

10

TABLA 3

Película húmeda de 500 µm aplicada sobre papel separador pnV: Proporción no volátil

15

Composición	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Dispersión de PUR-UV			
Ejemplo 1 (g)	360,0 g		
Ejemplo 2 (g)		360,0 g	
Ejemplo 3 (g)			360,0 (g)
Poliisocianato A			
Ejemplo 12 (g)	40,0	40,0	40,0
Irgacure 500 (g)	2,8	3,0	3,0
Relación de mezcla	90:10	90:10	90:10
pnV de la mezcla (%)	34,4	38	37,7
Irgacure respecto a pnV	2%	2%	2%
Fabricación de las pastas			
Mezcla (g)	200,0	200,0	200,0
Amoniaco al 25%	3 ml	2 ml	2 ml
Mirox AM, 1:1 en H ₂ O	3 ml	3,5 ml	2 ml
Ensayos de tracción en películas sueltas			
Módulo al 100% (MPa)	5,6	3,6	3,4
Resistencia a la tracción (MPa)	6,8	4,4	4,6
Alargamiento de rotura (%)	120	120	130
Hidrólisis a 14 d			
Resistencia a la tracción (MPa)	11,7	9,2	9,2
Alargamiento de rotura (%)	120	130	140
Hidrólisis a 4 semanas			
Resistencia a la tracción (MPa)	11,5	9,3	9,6
Alargamiento de rotura (%)	100	120	130
Hidrólisis a 6 semanas			

65

5	Resistencia a la tracción (MPa)	11,9	11,5	11
10	Alargamiento de rotura (%)	140	160	160
15	Hidrólisis a 6 semanas			
20	Resistencia a la tracción (MPa)	8,7	7,7	9,9
25	Alargamiento de rotura (%)	140	180	160
30	Hidrólisis a 10 semanas			
35	Resistencia a la tracción (MPa)	5,9	3,9	8,1
40	Alargamiento de rotura (%)	170	210	170

pnV: Proporción no volátil

Mirox® AM: espesante (Stockhausen, Krefeld, Alemania)

4^a *Condiciones (según la invención)*

- 45 min a 20°C de secado
- 10 min a 80°C de secado
- 30 min a 150°C de secado
- Secado UV: 2,5 min/80 W

TABLA 4

Película húmeda de 500 µm aplicada sobre papel separador

	Composición	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17
Dispersión de PUR-UV				
40	Ejemplo 1 (g)	360,0 g		
45	Ejemplo 2 (g)		360,0 g	
50	Ejemplo 3 (g)			360,0 (g)
Polisocianato A				
55	Ejemplo 12 (g)	40,0	40,0	40,0
60	Irgacure 500 (g)	2,8	3,0	3,0
65	Relación de mezcla	90:10	90:10	90:10
	pnV de la mezcla (%)	34,4	38	37,7
	Irgacure respecto a pnV	2%	2%	2%
Fabricación de las pastas				
	Mezcla (g)	200,0	200,0	200,0
	Amoniaco al 25%	3 ml	2 ml	2 ml
	Mirox AM, 1:1 en H ₂ O	3 ml	3,5 ml	2 ml
Ensayos de tracción en películas sueltas				
	Módulo al 100% (MPa)	No medible	No medible	No medible
	Resistencia a la tracción (MPa)	21	19,1	18,4

5	Alargamiento de rotura (%)	50	50	50
	Hidrólisis a 14 d			
10	Resistencia a la tracción (MPa)	16,8	14,7	15,4
	Alargamiento de rotura (%)	60	60	60
15	Hidrólisis a 4 semanas			
	Resistencia a la tracción (MPa)	18	17,6	17
	Alargamiento de rotura (%)	50	70	50
20	Hidrólisis a 6 semanas			
	Resistencia a la tracción (MPa)	16,5	14,7	18,1
	Alargamiento de rotura (%)	70	70	50
25	Hidrólisis a 8 semanas			
	Resistencia a la tracción (MPa)	14,6	11,7	15,4
30	Alargamiento de rotura (%)	90	80	70
	Hidrólisis a 10 semanas			
	Resistencia a la tracción (MPa)	11	10,7	12,8
	Alargamiento de rotura (%)	110	110	70

pnV: Proporción no volátil

Mirox® AM: espesante (Stockhausen, Krefeld, Alemania)

35 Todas las dispersiones descritas en los ejemplos 1-17 son adecuadas para empleo en aprestos y muestran una excelente compatibilidad, particularmente frente a aminosilanos como, por ejemplo, aminopropiltrióxilosilano (A1100, Union Carbide, EE.UU.). Para ensayar la compatibilidad con A1100, se prepara en primer lugar una solución acuosa al 10% con un valor de pH de 5,5-6,5 (ajustada con ácido acético al 10%). Se añade la solución de A1100 preparada en una bureta y se disponen 200 g de dispersión de PUR (de los ejemplos 1-17) en un vaso de precipitados dotado con barrita agitadora magnética y se coloca sobre un agitador magnético. Se mide el valor de pH de la dispersión con agitación, se añaden gota a gota 2 ml de solución de A1100 y se mide el valor de pH hasta que éste alcance un valor constante. A continuación, se repite el proceso hasta incorporar un 10% de la solución a la dispersión de PUR (calculado por la cantidad total de dispersión de PUR). Después de cada adición de solución de aminosilano A1100, se mide el valor de pH y se documenta. En caso de observarse en el transcurso de la adición una incompatibilidad entre la dispersión de PUR y el aminosilano A1100, se interrumpe el ensayo. De otro modo, se mantiene la dispersión mezclada con A1100 durante 24 h para observar eventualmente modificaciones posteriores como, por ejemplo, la formación de coágulos. Todas las dispersiones descritas en los ejemplos 1-17 han pasado el ensayo de compatibilidad anteriormente citado.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de plásticos reforzados con fibra de vidrio, **caracterizado** porque se aplica una composición de apresto sobre las fibras de vidrio, se elimina el agua, a continuación se realiza una irradiación con radiación rica en energía y en una segunda etapa se incorporan las fibras de vidrio aprestadas al plástico y se lleva a cabo un endurecimiento térmico a 150 a 300°C con liberación de los grupos poliisocianato mediante desbloqueo.
- 10 2. Procedimiento para la fabricación de plásticos reforzados con fibra de vidrio según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la composición de apresto contiene
- (I) al menos un poliisocianato (A) bloqueado dispersable en agua o soluble en agua,
- 15 (II) al menos un poliuretano (B) que contiene grupos polimerizables radicálicamente con un contenido de grupos que contienen átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff de 0 a 0,53 mmol y
- (III) un iniciador (C) que puede desencadenar una polimerización radicálica.
- 20 3. Procedimiento para la fabricación de plásticos reforzados con fibra de vidrio según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque el poliisocianato (A) bloqueado es un producto de reacción de
- (A1) al menos un poliisocianato con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente,
- 25 (A2) al menos un compuesto iónico o potencialmente iónico y/o no iónico,
- (A3) al menos un agente de bloqueo,
- 30 (A4) eventualmente una o varias mono- o poliaminas (ciclo)alifáticas con 1 a 4 grupos amino del intervalo de peso molecular de 32 a 300,
- (A5) eventualmente uno o varios alcoholes polihidroxílicos con 1 a 4 grupos hidroxilo del intervalo de peso molecular de 50 a 250 y
- 35 (A6) eventualmente uno o varios compuestos que contienen grupos reactivos con isocianato e insaturados.
- 40 4. Procedimiento para la fabricación de plásticos reforzados con fibra de vidrio según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el poliuretano (B) es un producto de reacción de
- (a) uno o varios di- o poliisocianatos,
- (b1) uno o varios compuestos de acción hidrofilizante con grupos iónicos y/o transformables en grupos iónicos y/o grupos no iónicos,
- 45 (b2) uno o varios compuestos con grupos polimerizables radicálicamente,
- (b3) eventualmente uno o varios compuestos de poliol con un peso molecular medio de 50 a 500, preferiblemente de 80 a 200, y una funcionalidad hidroxilo mayor que o igual a 2 y menor que o igual a 3,
- 50 (b4) eventualmente uno o varios compuestos de poliol con un peso molecular medio de 500 a 13.000 g/mol, preferiblemente de 700 a 4.000 g/mol, con una funcionalidad hidroxilo media de 1,5 a 2,5, preferiblemente de 1,8 a 2,2, con especial preferencia de 1,9 a 2,1,
- (b5) eventualmente una o varias di- o poliaminas.

55

60

65