



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 346 857**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02787498 .1**

(96) Fecha de presentación : **23.10.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1438344**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

(54) Título: **Sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes, acuoso, altamente reticulado, el procedimiento para su fabricación así como su utilización.**

(30) Prioridad: **25.10.2001 DE 101 52 723**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.10.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.10.2010

(73) Titular/es:
**Construction Research & Technology GmbH
Dr.-Albert-Frank-Strasse 32
83308 Trostberg, DE**

(72) Inventor/es: **Steidl, Norbert;
Maier, Alois y
Wolfertstetter, Franz**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes, acuoso, altamente reticulado, el procedimiento para su fabricación así como su utilización.

La presente invención comprende un sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes, acuoso y altamente reticulado, basado en una solución acuosa o una dispersión de oligo o poliuretanos de bajo peso molecular, hidroxifuncionales o aminofuncionales como componente aglutinante, y poliisocianatos de emulsión acuosa como componente reticulante, un procedimiento para su obtención y su utilización.

La clase de aglutinante de poliuretanos acuosos o a base de agua ya se conoce desde hace más de 40 años. El perfil de características de los poliuretanos a base de agua se ha mejorado en las últimas décadas, lo cual se refleja de manera asombrosa en la gran cantidad de publicaciones en este ámbito. En lo que respecta a la química y la tecnología de los poliuretanos a base de agua se remite a D. Dieterich, K. Uhlig en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia Ullman de química industrial), sexta edición, 2001, edición electrónica. Wiley-VCH; D. Dieterich in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), tomo E20, H. Bartl, J. Falbe (editores), Editorial Georg Thieme, Stuttgart 1987, pág. 1641 ss.; D. Dieterich, Prog. Org. Coat. 9 (1981) 281-330; J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, Journal of Coated Fabrics 16 (1986) 39-79; R. Arnoldus, Surf. Coat. 3 (Waterborne Coat.) (1990), 179-98.

En la tecnología de revestimiento, en los últimos años también se le atribuye cada vez mayor significación a los aspectos ecológicos, también teniendo en cuenta el cumplimiento de las especificaciones existentes acerca de las emisiones. Es apremiante, sobre todo, la reducción de las cantidades de disolventes orgánicos volátiles (VOC, volatile organic compounds) utilizados en los sistemas de revestimiento. Los sistemas de poliuretano de reticulación posterior química que, debido a sus elevados niveles de características son muy significativos en los sistemas de revestimiento, hasta ahora podían ser procesados casi exclusivamente utilizando disolventes orgánicos.

Durante mucho tiempo se creyó que los sistemas de poliuretano a base de agua no podrían ser reticulados con poliisocianatos, dado que reaccionan con agua, formando ácido carbamínico, y en un segundo paso de reacción, en una disociación de dióxido de carbono son convertidos en aminas que reaccionan con otro isocianato para obtener urea. Además de la formación de dióxido de carbono, que puede provocar que se formen burbujas de reacción en la película, pueden presentarse enturbiamientos de la película por la formación de urea.

Es sólo tras el desarrollo de los poliisocianatos modificados hidrofóbicamente por la conversión con polietilenglicoles que se pudo resolver este problema. Debido a su baja viscosidad, se utilizan, sobre todo, los poliisocianatos a base de hexametildiisocianato (HDI). Debido a sus características autoemulsionantes, dichos endurecedores de poliisocianato modificado hidrofóbicamente pueden ser incorporados manualmente en sistemas acuosos sin un costo elevado de aparatos, lo cual es de una importancia decisiva para la seguridad de aplicación y el nivel óptico de tales sistemas de revestimiento.

Entre tanto, ya se ofrecen también poliisocianatos de emulsión acuosa con una tecnología surfactante externa, en cuyo caso el grupo hidrofílico no presenta un enlace covalente con el poliisocianato.

En relación con estos sistemas de poliisocianato de emulsión acuosa, los sistemas de revestimiento de poliuretano de 2 componentes, acuosos, pobres en codisolventes o de reducción de VOC extrema, ya son una alternativa a los sistemas correspondientes que contienen disolventes.

Las dispersiones acuosas de poliuretano, hidroxifuncionales, que se pueden endurecer con los poliisocianatos correspondientes de emulsión acuosa, ya se conocen hace tiempo. Sin embargo, las características de los revestimientos, logradas de esta manera, sobre todo, la resistencia al agua y la resistencia a disolventes o a químicos, muchas veces no son suficientes, ya que a través de la utilización de dichos poliisocianatos de polietilenglicoles de polietilenglicoles modificados se incorporan grupos hidrófilos adicionales al sistema.

La memoria DE 196 19 545 publica materiales de revestimiento acuosos a base de PUR, que contienen, como aglutinante, una combinación de A) un componente polioli de solución o dispersión en agua y B) un componente poliisocianato de solución o dispersión en agua con grupos isocianato en bloque. Los materiales de revestimiento son sistemas monocomponentes.

La memoria EP 0 204 938 publica dispersiones acuosas de poliuretanos que presentan grupos carboxilato de (i) poliesterdioles seleccionados, que presentan unidades de ácido ftálico o ácido isoftálico, (ii) diisocianatos seleccionados alifáticos y/o cicloalifáticos, (iii) 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, así como (iv) otros componentes que presentan, al menos en parte, grupos carboxilato.

Aunque por las memorias DE 198 47 077 A1 y DE 198 22 890 A1 se tenga conocimiento de que los poliisocianatos hidrofílicos que contienen grupos alofanato presentan características mejoradas de incorporación en aglutinantes hidroxifuncionales, la compatibilidad de algunas dispersiones con algunos endurecedores de poliisocianato hidrofílicos, que se pueden adquirir en el mercado, sobre todo, en relación con determinados disolventes, en muchos casos aún no es suficiente, lo cual, a menudo, genera que el componente endurecedor sólo se pueda distribuir de manera

homogénea en el componente acuoso de resina tras una mezcla mecánica prolongada e intensiva o que se presenten enturbiamientos indeseados en el revestimiento. Asimismo, tampoco se resuelve el problema del tiempo de aplicación limitado y la formación de burbujas de reacción en el caso de grandes espesores de revestimiento.

5 Los revestimientos de poliuretano de 2 componentes, acuosos y de reticulación posterior química, con poliisocianatos libre (poliisocianatos para barnices) como componentes endurecedores se describen por primera vez en la memoria EP 0 358 979 A1. Los isocianatos para barnices son derivados oligómeros que contienen grupos isocianato de hexa-
10 metilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o bis(isocianatociclohexil)metano (H_{12} MDI), que contienen grupos uretano, biuretano, uretdiona y/o isocianurato. Pero, debido a su peso molecular, deben ser mezclados con cantidades considerables de disolventes orgánicos, para alcanzar la viscosidad necesaria para el procesamiento.

La memoria EP 0 557 844 A1 describe un procedimiento para la obtención de sistemas de dos componentes de poliuretano de dos componentes, acuoso, a base de polioles de polímero de vinilo presentes en el medio acuoso, dispersados utilizando un emulsionante externo, dichos polioles han sido obtenidos a través de la polimerización
15 radical y de poliisocianatos emulsionados en dichas dispersiones.

En la memoria EP 0 496 205 A1 se describen combinaciones de aglutinantes de de dos componentes que consisten en resinas poliéster, solubles o dispersables en agua y que contienen grupos uretano, carboxilato e hidroxilo, e poliisocianatos orgánicos, que deben ser endurecidos en barnices o materiales de revestimiento a temperaturas más elevadas
20 (40-250°C).

En la memoria EP 0 742 239 A1 se describe un sistema acuoso hidroxifuncional híbrido, de poliuretano y poliacrilato de dos componentes, en relación con un poliisocianato de dispersión acuosa.

25 La memoria DE 195 24 046 A1 publica materiales de revestimiento de poliuretano de dos componentes con, al menos, un componente reactivo, que contienen un grupo isocianato, un grupo uretano, un grupo tiouretano o un grupo urea, así como dos grupos bloqueados, reactivos ante isocianato.

Por la memoria EP 0 839 846 A1 se conocen materiales de revestimiento de poliuretano de dos componentes, que consisten en una dispersión de, al menos, un compuesto polihidroxi como componente aglutinante y, al menos, un diisocianato monómero finamente distribuido en la dispersión, como componente endurecedor.
30

La memoria WO 97/45475 A1 describe poliisocianatos con una funcionalidad promedio de, al menos, 2,0 como componente endurecedor para sistemas de poliuretano de dos componentes; acorde a la memoria EP 0 934 963 A1 se utiliza un componente poliisocianato basado en 2-metilpentan-1,5-diisocianato.
35

Las memorias DE 198 47 077 A1 y DE 199 29 784 A1 describen mezclas de poliisocianato de modificación poliéster con dispersión acuosa mejorada como componente inicial para la obtención de plásticos PU o como componentes reticulantes para aglutinantes para barnices acuosos.
40

Las memorias DE 198 22 842 A1 o EP 0 959 086 A1 describen mezclas especiales para barnices de cubrición de protección contra la corrosión, de poliuretano de dos componentes, con una proporción elevada de cuerpos sólidos de determinados ésteres de ácidos poliasparagínicos, polialdiminas, poliisocianatos y aditivos especiales.

45 En las memorias EP 0 959 115 A1 y DE 198 22 890 A1 se reivindican materiales de revestimiento acuosos de poliuretano de dos componentes, a base de resinas solubles en agua hidroxilo y/o aminofuncionales y endurecedores novedosos dispersables en agua, isocianatofuncionales, para barnices, revestimientos y materiales aglomerantes.

Pero hasta ahora no se conocían sistemas de revestimiento de poliuretano de dos componentes, a base de agua, que, como componente aglutinante utilicen casi exclusivamente oligo o poliuretanos de bajo peso molecular hidroxilo y/o aminofuncionales, lo cual, en relación con los endurecedores de poliisocianato, genera sistemas altamente reticulados que presentan un material y características de aplicación mejorados.
50

El objeto de la presente invención es, por ello, desarrollar un sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes, acuoso, altamente reticulado, que no presente las desventajas del estado actual de la técnica, sino que posea características de material y de aplicación mejoradas y, al mismo tiempo, puedan ser obtenidos teniendo en cuenta los aspectos ecológicos, económicos y fisiológicos.
55

El objeto se logra, acorde a la invención, gracias a a) la obtención de un componente aglutinante a partir de una solución acuosa o una dispersión de oligo o poliuretanos de bajo peso molecular, hidroxifuncionales o aminofuncionales, en donde
60

a₁) se convierten total o parcialmente 10 a 50 partes en peso de un componente poliol de alto peso molecular (A)(i) con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianatos y una masa molecular de 500 a 5 000 Dalton, así como 0 a 5 partes en peso de un componente poliol de bajo peso molecular (A)(ii) con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianatos y una masa molecular de 500 a 499 Dalton, con 2 a 20 partes en peso de un componente poliisocianato (B), que consisten en, al menos, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato u homólogo de poliisocianato con dos o más grupos isocianato alifáticos o
65

ES 2 346 857 T3

aromáticos, agregando 0 a 6 partes en peso de un componente disolvente (C), eventualmente, en presencia de un catalizador,

a₂) se hace reaccionar el preaducto de poliuretano del paso a₁) con 0,1 a 1,5 partes en peso de un componente polioli de bajo peso molecular y de modificación aniónica (A)(iii) con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianato y uno o múltiples grupos inertes de ácido carboxílico y/o ácido sulfónico, que, mediante bases, pueden ser convertidos parcialmente o completamente en grupos carboxilato o sulfonato o ya se encuentran presentes en forma de grupos carboxilato y/o sulfonato, con una masa molecular de 100 a 499 Dalton y con 0 a 8 partes en peso de un componente diol polímero (A)(iv) con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianatos y otros grupos hidrófilos inertes ante poliisocianatos, una masa molecular de 500 a 5000 Dalton, eventualmente, en presencia de un catalizador,

a₃) se convierten los grupos isocianato libres del prepolímero poliuretano del paso a₂) parcialmente o completamente, con 0,1 a 15 partes en peso de un componente de terminación de cadena multifuncional (D) con tres o más grupos hidroxilo y/o amino primarios y/o secundarios reactivos ante grupos isocianato y una masa molecular de 50 a 500 Dalton, de los cuales uno reacciona con el preaducto de poliuretano,

a₄) se hace reaccionar el oligómero o polímero poliuretano multifuncional del paso a₃) hasta alcanzar una neutralización parcial o completa de los grupos ácidos con 0,1 a 1 partes en peso de un componente de neutralización (E) y posteriormente

a₅) el oligómero o polímero de poliuretano neutralizado, del paso a₄), es dispersado en 40 a 60 partes en peso de agua, que contiene, además, 0 a 50 partes en peso de un componente de formulación (F),

a₆) eventualmente, se hace reaccionar el oligómero o polímero de poliuretano con una terminación de cadena parcial, del paso a₅), con 0 a 15 partes en peso de un componente de prolongación de cadena (G) con dos o más grupos amino primarios y/o secundarios reactivos ante grupos isocianato y una masa molecular de 50 a 500 Dalton, así como

b) haciendo reaccionar posteriormente el componente aglutinante del paso a₅) o a₆) con un componente reticulante (H) en una proporción de 3:1 a 5:1, en donde, como componente reticulante (H) se utilizan poliisocianatos de dispersión en agua con grupos isocianato de enlace alifático y/o cicloalifático y/o aromático, que pueden contener 0 a 20 partes en peso de un disolvente orgánico.

Se descubrió, sorprendentemente, que los grupos hidroxilo y/o los grupos amino, presentes en el polímero oligo o poliuretano, en primer lugar contribuyen de manera considerable con una hidrofiliación no iónica del componente aglutinante, por lo cual se logra una reducción de la hidrofiliación aniónica con grupos salinos de, usualmente, 40 a 50 meq/(100 g) de resina sólida, a 10 a 20 meq/(100 g). En una posterior reticulación, los grupos hidroxilo y/o amino reaccionan con los grupos isocianato del componente reticulante. en el caso del procesamiento del sistema de dos componentes, se reduce de manera constante el número de grupos no iónicos hidrofiliados. El polímero poliuretano resultante presenta por ello solamente una proporción muy reducida de grupos aniónicos, lo cual genera una hidrofilia significativamente reducida del revestimiento terminado. La disminución de la estabilización del aglutinante en el marco del procesamiento no tiene una influencia visible en el tiempo de aplicación. La densidad de reticulación puede ser regulada a través de la cantidad de grupos hidroxilo y/o amino presentes en el componente aglutinante y mediante la selección del componente reticulante. Las densidades elevadas de reticulación producen revestimientos con una resistencia mejorada a los químicos. Condicionados por el procedimiento de elaboración y la masa molecular reducida del componente aglutinante, pueden utilizarse además polioles polímeros muy hidrófobos como esqueletos (backbone) de poliuretano, sin que por ello sean necesarias cantidades elevadas de disolventes orgánicos para reducir la viscosidad.

También se ha comprobado, sorprendentemente, que el componente reticulante, especialmente, los poliisocianatos sin modificación permanente hidrófila, se pueden incorporar de manera muy sencilla al componente aglutinante, mediante técnicas de emulsión simples, por ejemplo, a través de la utilización de un agitador mecánico o simplemente, a través del mezclado manual de ambos componentes, con lo cual se garantiza una distribución homogénea fina de las gotitas de poliisocianato en el componente aglutinante.

El sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes, acuoso, altamente reticulado, acorde a la invención, se define por su procedimiento de elaboración de varios pasos. En el paso de reacción a), se obtiene primero un componente aglutinante sin disolvente, o pobre en disolvente, a partir de una solución acuosa o una dispersión de oligo o poliuretanos de bajo peso molecular, que en el paso de reacción b) se hace reaccionar con un componente reticulante a base de poliisocianatos de dispersión acuosa hasta obtener un sistema de revestimiento acuoso altamente reticulado de dos componentes.

La obtención del componente aglutinante se lleva a cabo mediante un proceso modificado de mezcla de prepolímero (Prepolymer Mixing Process), el denominado High Solids Process (tecnología HSP). Para ello no se requiere de fuerzas de cizallado elevadas, de modo que se pueden utilizar, por ejemplo, mezcladores rápidos, agitadores Dissolver o mezcladores de rotor/estator.

Para la realización de dicho procedimiento, utilizando las técnicas usuales de la química de poliuretano, en el paso de reacción a₁) 10 a 50 partes en peso de un componente polioliol de alto peso molecular (A) (i), así como 0 a 5 partes en peso de un componente polioliol de bajo peso molecular (A)(ii), se hacen reaccionar parcialmente o completamente con 0 a 20 partes en peso de un componente poliisocianato (B), agregando 0 a 6 partes en peso de un componente disolvente (C), eventualmente, en presencia de un catalizador, en donde los grupos hidroxilo de los componentes (A)(i) y (A)(ii) se hacen reaccionar parcialmente o completamente con los grupos isocianato del componente (B).

La obtención del preaducto de poliuretano acorde al paso de reacción a₁) se lleva a cabo, preferentemente, de modo tal que el componente (B) es agregado o dosificado dentro de un periodo de tiempo de pocos minutos hasta algunas horas a la mezcla de los componentes (A)(i), (A)(ii) y (C) o, de modo alternativo, la mezcla de los componentes (A)(i), (A)(ii) y (C) s agregada o dosificada dentro de un periodo de tiempo de pocos minutos hasta algunas horas al componente (B). Para reducir la viscosidad, en el paso de reacción a₁) se puede incorporar un componente disolvente (C) en cantidades reducidas.

El componente polioliol (A)(i) consiste en un polioliol de alto peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianatos y una masa molecular media (media numérica) de 500 a 6.000 Dalton. Como polioles polímeros adecuados pueden utilizarse polialquilenglicoles, poliésteres alifáticos o aromáticos, policaprolactonas, policarbonatos, dioles de α,ω -polimetacrilato, α,ω -dihidroxialquilpolidimetilsiloxanos, macromonómeros hidroxifuncionales, telequiles hidroxifuncionales, resinas epoxi hidroxifuncionales con una masa molecular de 1000 a 3000 Dalton o sus mezclas adecuadas.

Los polialquilenglicoles adecuados son, por ejemplo, polipropilenglicoles, politetrametilenglicoles o politetrahidrofuranos, polímeros poliéter modificados hidrofóbicamente, que consisten en copolímeros en bloque resistente a la saponificación, con estructura ABA, BAB o (AB)_n, en donde A es un segmento polímero con características hidrofobizantes y B es un segmento polímero a base de óxido de polipropileno, que consisten en copolímeros en bloque resistente a la saponificación, con estructura A₁A₂A₃ o (A₁A₂)_n, en donde A es, respectivamente, segmentos polímeros con características hidrofobizantes, polieterpolioles estáticos modificados hidrofóbicamente, que consisten en copolímeros estadísticos resistentes a la saponificación de, al menos, un óxido de alquilenlo hidrófobo y óxido de propileno.

Preferentemente, se utilizan polímeros poliéter lineales o difuncionales modificados hidrofóbicamente, que consisten en copolímeros en bloque resistente a la saponificación, con estructura ABA, BAB o (AB)_n, en donde A es un segmento polímero con características hidrofobizantes y B es un segmento polímero a base de óxido de polipropileno, con una masa molecular (media numérica) de 1000 a 3 000 Dalton.

Los poliésteres adecuados alifáticos o aromáticos son, por ejemplo, condensados a base de 1,2-etanodiol o etilenglicol y/o 1,4-butanodiol o 1,4-butilenglicol y/o 1,6-hexanodiol o 1,6-hexametilenglicol y/o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o neopentilglicol y/o 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol o trimetilolpropano, así como ácido 1,6-hexanodioico o ácido adipínico y/o ácido 1,2-benzoldicarboxílico o ácido ftálico y/o ácido 1,3-benzoldicarboxílico o ácido isoftálico y/o 1,4-benzoldicarboxílico o ácido tereftálico y/o sodio de ácido 5-sulfoisoftálico o sus ésteres, así como productos de conversión de epóxidos y ácidos grasos. Preferentemente, se utilizan poliesterpolioles lineales o difuncionales, alifáticos o aromáticos, con una masa molecular media (media numérica) de 1 000 a 3 000 Dalton.

La policaprolactonas a base de ϵ -caprolactona (tipos CAPA, Solvay Interlox Ltd.), policarbonatos a base de dialquilcarbonatos y glicoles (Desmophen 2020, Bayer AG) y sus combinaciones (Desmophen C 200, Bayer AG) también pertenecen al conjunto de los poliésteres. Preferentemente, se utilizan tipos lineales o difuncionales con una masa molecular media (media numérica) de 1 000 a 3 000 Dalton.

Como dioles de α,ω -polimetacrilato (TEGO® Diol BD 1000, TEGO® Diol MD 1000 N, TEGO® Diol MD 1000 X, Tego Chemie Service GmbH) y α,ω -dihidroxialquilpolidimetilsiloxanos se utilizan, preferentemente, tipos lineales o difuncionales con una masa molecular media (media numérica) de 1 000 a 3 000 Dalton.

El componente polioliol (A)(ii) consiste en un polioliol de bajo peso molecular con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianatos y una masa molecular media (media numérica) de 500 a 499 Dalton. Como polioles adecuados de bajo peso molecular pueden utilizarse, por ejemplo 1,2-etanodiol o etilenglicol, 1,2-propanodiol o 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol o 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol o 1,4-butilenglicol, 1,6-hexanodiol o 1,6-hexametilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o neopentilglicol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano o ciclohexandimetanol, 1,2,3-propanotriol o glicerol, 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanol o trimetiloletano, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol o trimetilolpropano, 2,2-bis-(hidroximetil)-1,3-propanodiol o pentaeritrito. Se utiliza, preferentemente 1,4-butanodiol.

El componente poliisocianato (B) consiste en, al menos, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato u homólogo de poliisocianato con dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos. Son especialmente adecuados los poliisocianatos lo suficientemente conocidos en la química de poliuretano, o sus combinaciones. Como poliisocianato alifático adecuado se puede utilizar, por ejemplo, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano o isoforondiisocianato (IPDI), bis-(4-isocianato-ciclohexil)-metano (H₁₂MDI), 1,3-bis-(1-isocianato-1-metil-etil)-benzol (m-TMXDI), o mezclas isómeras técnicas de los poliisocianatos alifáticos individuales. Como poliisocianato aromático se pueden utilizar 2,4-diisocianato de tolueno (TDI), bis-(4-isocianatofenil)-metano

(MDI) y, eventualmente, sus homólogos superiores (MDI polímero), o mezclas isómeras técnicas de los poliisocianatos aromáticos individuales utilizados. Además, en principio también son adecuados los denominados “isocianatos para barnices” a base de bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H_{12} MDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano (IPDI). El término “poliisocianatos para barnices” designa derivados de dichos diisocianatos que presentan grupos alofanato, biureto, carbodiimida, isocianurato, uretdiona y uretano, en cuyo caso se redujo al mínimo la proporción restante de diisocianatos monómeros, correspondientemente con el estado actual de la técnica. Además, también pueden utilizarse poliisocianatos modificados que, por ejemplo, se pueden obtener por modificación hidrófila de “poliisocianatos para barnices” a base de hexano de 1,6-diisocianato (HDI). Se prefieren los poliisocianatos alifáticos antes que los poliisocianatos aromáticos. Además, se prefieren los poliisocianatos con grupos isocianato de diferente reactividad.

La relación de equivalencia de NCO/OH de los componentes (A) y (B) se regulan en un valor de 1,25 a 2,5, preferentemente, de 1,5 a 2,25.

Preferentemente, se utilizan los poliisocianatos con grupos isocianato de diferente reactividad para obtener una distribución de la masa molecular con menor irregularidad. Correspondientemente, se prefieren los prepolímeros de poliuretano con estructura lineal, compuestos por componentes polioliol y poliisocianato difuncionales. La viscosidad de los prepolímeros de poliuretano es relativamente baja y bastante independiente de la estructura de los componentes polioliol y poliisocianato utilizados.

El componente disolvente (C) consiste en, al menos, un solvente inerte ante poliisocianatos y, preferentemente, total o parcialmente miscible con agua que, tras la obtención permanece en el componente aglutinante o es total o parcialmente extraído por destilación. Los solventes adecuados son, por ejemplo, disolventes orgánicos hidrófilos con un alto punto de ebullición, como N-metilpirrolidona, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter (Proglyde DMM® de Dow), disolventes de bajo punto de ebullición, como acetona, butanona o cualquiera de sus mezclas. Preferentemente, se utiliza un disolvente hidrófilo con un alto punto de ebullición, como N-metilpirrolidona, que tras la obtención permanece en la dispersión y funciona como aditivo coalescente.

En el siguiente paso de reacción a_2) se hace reaccionar el preaducto de poliuretano del paso a_1) que ha reaccionado total o parcialmente, con 0,1 a 1,5 partes en peso de un componente polioliol de bajo peso molecular y de modificación aniónica (A)(iii) y/o con 0 a 8 partes en peso de un componente diol polímero (A)(iv), eventualmente, en presencia de un catalizador, para obtener el prepolímero poliuretano correspondiente.

La obtención del prepolímero de poliuretano acorde al paso de reacción a_2) se lleva a cabo, preferentemente, de modo tal que el componente polioliol (A)(iii) finamente molido, con un tamaño de partículas $< 150 \mu m$ y el componente diol polímero (A)(iv) son agregados o dosificados dentro de un periodo de tiempo de pocos minutos hasta algunas horas al preaducto poliuretano del paso a_1). El preaducto poliuretano del paso a_1), utilizado en el paso de reacción a_2), en el caso de un proceso correspondiente o una conversión incompleta también puede presentar, eventualmente, grupos hidroxilo libres además de grupos isocianato y/o monómeros poliisocianato.

El componente (A) (iii) consiste en, al menos, un polioliol de bajo peso molecular y de modificación aniónica con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianato y uno o múltiples grupos de ácido carboxílico y/o ácido sulfónico inertes ante poliisocianato, que, en presencia de bases, pueden ser convertidos parcialmente o completamente en grupos carboxilato o sulfonato o ya se encuentran presentes en forma de grupos carboxilato y/o sulfonato, y con una masa molecular de 100 a 499 Dalton. que, en presencia de bases, pueden ser convertidos parcialmente o completamente en grupos carboxilato o sulfonato o ya se encuentran presentes en forma de grupos carboxilato y/o sulfonato, y con una masa molecular de 100 a 499 Dalton. Como polioles de bajo peso molecular y de modificación aniónica pueden utilizarse, por ejemplo, ácido ácido hidroxipivalínico (denominación comercial HPA, Perstorp Specialty Chemicals AB), ácido 2-hidroximetil-3-hidroxipropánico o ácido dimetilolacético, ácido 2-hidroximetil-2-metil-3-hidroxipropánico o ácido dimetilolpropiónico (denominación comercial Bis-MPA, Perstorp Specialty Chemicals AB), ácido 2-hidroximetil-2-etil-3-hidroxipropánico o ácido dimetilolbutérico, ácido 2-hidroximetil-2-propil-3-hidroxipropánico o ácido dimetilolvalerianico, ácido cítrico, ácido dextrotartárico, ácido [tris-(hidroximetil)-metil]-3-aminopropansulfónico (TAPS, Raschig GmbH), bloques de construcción (building blocks) a base de 1,3-propansulfona (Raschig GmbH) y/o ácido 3-mercaptopropansulfónico, sal de sodio (denominación comercial MPS, Raschig GmbH). Dichos bloques de construcción también pueden presentar, eventualmente, grupos amino en lugar de grupos hidroxilo. Preferentemente, se utilizan ácidos bishidroxialcanocarboxílicos y/o ácidos bishidroxisulfónicos o sus sales alcalinas, con una masa molecular de 100 a 499 Dalton y, especialmente, ácido 2-hidroximetil-2-metil-3-hidroxipropánico o ácido dimetilolpropiónico (denominación comercial: DMPA® de Trimet Technical Products, Inc.).

El componente (A)(iv) consiste en 0 a 8 partes en peso de un componente diol polímero con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianatos y otros grupos hidrófilos inertes ante poliisocianatos con una masa molecular de 500 a 5 000 Dalton. Preferentemente, se utilizan productos de conversión de monoalquiléteres de poli-(óxido de etileno[-co/bloque/ran-óxido de propileno]), un diisocianato y una dietanolamina.

La realización de los pasos de reacción a_1) y a_2) no es de importancia en lo que respecta a las condiciones de reacción. La mezcla de reacción es mezclada en los pasos de reacción a_1) y a_2) aprovechando la exotermia de la reacción de poliadición hasta alcanzar la proporción calculada o teórica de NCO, preferentemente, a entre 60 y 120°C, especialmente, a entre 80 a 100°C, en una atmósfera de gas inerte. Los tiempos de reacción requeridos se encuentran

en el rango de un par de horas y son influenciados por parámetros de reacción como la reactividad de los componentes, la estequiometría de los componentes y la temperatura.

La conversión de los componentes (A) y (B) en los pasos de reacción a_1) y/o a_2) puede llevarse a cabo en presencia de un catalizador usual para reacciones de poliadición en poliisocianatos. En caso de ser necesario, se lleva a cabo una adición de dicho catalizador en cantidades de 0,01 a 1% en peso en relación a los componentes (A) y (B). Los catalizadores usuales para reacciones de poliadición son, por ejemplo, óxido de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano (DBTL), trietilamina, octoato de estaño(II), 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 1,4-diaza-bicyclo[3,2,0]-5-noneno (DBN), 1,5-diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU).

En el siguiente paso de reacción a_3), el prepolímero de poliuretano modificado aniónicamente, del paso de reacción a_2), se hace reaccionar completamente o parcialmente con 0,1 a 15 partes en peso de un componente multifuncional de terminación de cadena (D), en donde, en cada caso, sólo reacciona un grupo reactivo o componente (D) con un grupo isocianato del preaducto de poliuretano. El paso de reacción a_3) se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 60 a 120°C y preferentemente, de 80 a 100°C.

El componente de terminación de cadena (D) consiste en un poliol, una poliamina o un poliaminoalcohol con tres o más grupos hidroxilo y/o amino primarios y/o secundarios reactivos ante grupos isocianato y una masa molecular de 50 a 500 Dalton, de los cuales uno reacciona con el preaducto de poliuretano. Como componente de terminación de cadena adecuado (D) pueden utilizarse, por ejemplo, dietanolamina, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritrito, dipentaeritrito, hidratos de carbono y/o sus derivados. Preferentemente, se utilizan polioles alifáticos o cicloalifáticos y/o poliaminas y/o aminoalcoholes, especialmente, dietanolamina y/o trimetilolpropano.

El componente de terminación de cadena (D) se agrega en una cantidad tal que el grado de terminación de cadena, en relación a los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano de los componentes (A) y (B) se encuentre en 80 a 100% en equivalencia.

En el siguiente paso de reacción a_4) el oligómero o polímero poliuretano funcionalizado o modificado aniónicamente, del paso de reacción a_3), que presenta dos o más grupos reactivos por extremo de cadena y una funcionalidad total de ≥ 4 , se hace reaccionar con 2 a 20 partes en peso del componente de neutralización (E) hasta alcanzar una neutralización parcial o completa de los grupos de ácido carboxílico y/o ácido sulfónico. El paso de reacción a_4) se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 40 a 65°C y preferentemente, a 50°C.

El componente de neutralización (E) consiste en una o múltiples bases, que sirven para la neutralización parcial o completa de los grupos de ácido carboxílico y/o ácido sulfónico. Si el componente (A)(iii) ya se encuentra presente en forma de sus sales, puede prescindirse del componente de neutralización (E). Como bases adecuadas pueden utilizarse, por ejemplo, aminas terciarias, por ejemplo, N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetilisopropanolamina, N-metildiisopropanolamina, triisopropilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, trietilamina, amoníaco o hidróxido de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio. Preferentemente, se utilizan aminas terciarias y, especialmente, trietilamina.

El componente de neutralización (E) se agrega en una cantidad tal que el grado de neutralización, en relación a los grupos de ácido carboxílico y/o ácido sulfónico libres del polímero o del oligómero de poliuretano de los componentes (A), (B) y (D), se encuentra en 70 a 100% en equivalencia, preferentemente, en 80 a 90% en equivalencia. En la neutralización, a partir de los grupos de ácido carboxílico y/o ácido sulfónico se forman grupos carboxilato y/o sulfonato que se utilizan para la modificación aniónica o la estabilización de la dispersión de poliuretano.

En el siguiente paso de reacción a_5) el oligómero o polímero de poliuretano neutralizado, del paso a_4), es dispersado en 40 a 60 partes en peso de agua, que puede contener, además, 0 a 50 partes en peso de un componente de formulación (F) (formulación *in situ*). El paso de reacción a_5) se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 30 a 50° y preferentemente, a 40°C. En caso de ser necesario, el agua que pudiera contener el componente de formulación (F) también se puede dispersar en el oligómeros o polímero de poliuretano multifuncional y modificado aniónicamente.

Los pasos a_4) y a_5) se pueden agrupar de tal modo que el componente (E) sea agregado al agua antes de la dispersión (neutralización indirecta). En caso de ser necesario, también puede utilizarse una combinación de neutralización directa e indirecta.

En la dispersión, el prepolímero de poliuretano es pasado al medio de dispersión formando una solución o dispersión acuosa de oligo o poliuretanos hidroxil y/o aminofuncionales, de bajo peso molecular. En ese caso, el oligómero o polímero de poliuretano modificado aniónicamente o bien forma micelas que presentan, en la superficie, grupos carboxilato y/o sulfonato estabilizantes y en el interior, grupos isocianato reactivos, o bien se encuentra de manera disuelta en la fase acuosa. Todos los contraiones catiónicos correspondientes a los grupos carboxilato y/o sulfonato aniónicos están disueltos en el medio de dispersión. En término "dispersión" también comprende la posibilidad de incluir, además de los componentes dispersados con estructura micelar, componentes solvatizados y/o suspendidos.

El grado de dureza del agua utilizada no es significativo para el procedimiento, por ello no es necesaria la utilización de agua destilada o desalinizada. Los grados elevados de dureza provocan otra reducción de la absorción de agua del

ES 2 346 857 T3

sistema de revestimiento acuoso, altamente reticulado, de poliuretano de dos componentes, sin influir negativamente en sus características de material.

El componente de formulación (F) se utilizan antiespumantes, purgantes, aditivos deslizantes y de desarrollo, aditivos de endurecimiento por radiación, aditivos dispersantes, aditivos reticulantes de sustrato, agentes de hidrofobización, aditivos reológicos, tales como espesantes de poliuretano, agentes coalescentes, agentes matizadores, agente adhesivos, agentes de protección contra helada, antioxidantes, estabilizadores UV, bactericidas, fungicidas, otros polímeros y/o dispersiones polímeras, así como material de relleno, pigmentos, matizadores o una combinación adecuada de ellos. Los componentes de formulación individuales deben ser considerados como inertes.

El oligómero o polímero de poliuretano con, eventualmente, una terminación de cadena sólo parcial, funcionalizado y aniónicamente modificado, del paso, a₅) se hace reaccionar con 0 a 15 partes en peso de componente de prolongación de cadena (G). El paso de reacción a₆) se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 30 a 50°C y preferentemente, a 40°C.

Los pasos a₅) y a₆) se pueden agrupar de tal modo que el componente (G) sea agregado al agua antes de la dispersión.

El componente prolongador de cadena (G) consiste en una poliamina con dos o más grupos amino, reactivos ante poliisocianato. Como poliaminas adecuadas pueden utilizarse, por ejemplo, ácido adípico dihidrazida, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, hexametildiamina, hidrazina, isoforesdianina, N-(2-aminoetil)-2-aminoetanol, aductos de sales de ácido 2-acrilamido-2-metilpropan-1-sulfónico (AMPS®) y etilendiamina, aductos de sales de ácido (met)acrílico y etilendiamina, aductos de 1,3-propan-sulfona y etilendiamina o cualquier combinación de estas poliaminas. Preferentemente, se utilizan aminas primarias difuncionales y, especialmente, etilendiamina.

El componente de prolongación de cadena (G) se agrega en una cantidad tal que el grado de prolongación de cadena, en relación a los grupos isocianato libres del oligómero o polímero de poliuretano de los componentes (A), (B), (D) y (E) se encuentran en entre 0 y 20% en equivalencia. El componente de prolongación de cadena (G) puede ser diluido en proporciones tomadas anteriormente del agua, en una relación en peso de 1:1 a 1:10, para contrarrestar la exotermia adicional a través de la hidratación de la amina.

La prolongación (parcial) de cadena genera un incremento en la masa molecular del oligómero o polímero de poliuretano. El componente de prolongación de cadena (E) reacciona con mayor rapidez que el agua con los grupos isocianato. Tras el paso de reacción a₆), eventualmente se prolongan completamente los grupos isocianato libres presentes, con agua.

La proporción de cuerpos sólidos en el oligómero o polímero de poliuretano, que consiste en los componentes (A), (B), (D), (E) y (G) se regula en 35 a 70% en peso, preferentemente, 45 a 55% en peso, en relación a la cantidad total de componente aglutinante acuoso, que consiste en los componentes (A) a (E) y (G).

El tamaño medio de partículas de las micelas del componente aglutinante acuoso, que consiste en los componentes (A) a (E) y (G), es de 10 a 300 nm, preferentemente, de 50 a 200 nm.

La masa molecular media del oligómero o polímero de poliuretano, que consiste en los componentes (A), (B), (D), (E) y (G), es de 1 000 a 20 000 Dalton, preferentemente, de 2 000 a 15 000 Dalton.

La proporción de grupos carboxilato y/o sulfonato del oligómero o polímero de poliuretano, que consiste en los componentes (A), (B), (D), (E) y (G), es regulada en 5 a 25 meq (100 g)⁻¹, preferentemente, a 10 a 20 meq (100 g)⁻¹.

El componente aglutinante se encuentra en forma de una dispersión o solución de dispersión molecular de bajo peso molecular de oligo o poliuretanos hidroxilo y/o aminofuncionales, de disolución en agua y que tienen un valor de pH en el rango de 6 a 9. Pueden presentar, eventualmente, otros compuestos polihidroxilo orgánicos solubles en agua, como alcoholes solubles en agua con más de dos grupos hidroxilo, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,3-butantriol, 1,2,6-hexantriol, pentaeritritol o azúcar, por lo que se pueden modificar correspondientemente las características técnicas del barniz del revestimiento endurecidas.

La estabilización de dichas dispersiones o soluciones se lleva a cabo a través de la presencia de grupos hidrófilos iónicos, por ejemplo, grupos carboxilato, sulfonato u otros grupos hidrófilos que se obtienen por neutralización parcial o completa de los correspondientes grupos ácidos.

El componente aglutinante del paso de reacción a₅) o a₆) se hace reaccionar finalmente en el paso de reacción b) con un componente reticulante (H) eventualmente modificado hidrofóbicamente, en una proporción de 3:1 a 5:1, en donde el componente reticulante (H) es agregado al componente aglutinante y tras la aplicación se obtiene un sistema de revestimiento de poliuretano altamente reticulado, de baja hidrofilia y resistencia mejorada a los químicos. El paso de reacción b) se lleva a cabo, preferentemente, a una temperatura de 20 a 40°C y preferentemente, a 20°C.

El componente reticulante (H) consiste en poliisocianatos de dispersión en agua con grupos isocianato de enlace alifático y/o cicloalifático y/o aromático, que contienen 0 a 20 partes en peso de un disolvente orgánico. Se prefieren los poliisocianatos alifáticos por encima de los poliisocianatos aromáticos. Son especialmente adecuados los denominados “isocianatos para barnices”, bastante conocidos en la química de poliuretano, a base de bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H_{12} MDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano (IPDI) o sus combinaciones. El término “poliisocianatos para barnices” designa derivados de dichos diisocianatos que presentan grupos alofanato, biureto, carbodiimida, isocianurato, uretdiona y uretano, en cuyo caso se redujo al mínimo la proporción restante de diisocianatos monómeros, correspondientemente con el estado actual de la técnica. Además, también pueden utilizarse poliisocianatos hidrófilamente modificados que, por ejemplo, se pueden obtener por conversión de “poliisocianatos para barnices” con polietilenglicol. Poliisocianatos adecuados pueden ser, por ejemplo, isocianuratos HDI comerciales sin modificación hidrófila (denominación comercial, Rhodocoat WT 2102, Rhodia AG) o con modificación hidrófila (denominación comercial, Basonat P LR 8878, BASF AG, denominación comercial, Desmodur DA o Bayhydur 3100 de Bayer AG).

Para la obtención del sistema de revestimiento acuoso, altamente reticulado, de poliuretano de dos componentes, preparado para su aplicación, el componente reticulante (H) (“endurecedor”, parte B) es incorporado poco antes del procesamiento al componente aglutinante formado por los componentes (A) a (G) (“barniz original”, parte A). Para alcanzar una emulsión sin problemas se recomienda diluir los poliisocianatos con cantidades reducidas de disolventes orgánicos, por ejemplo, dipropilenglicoldimetiléter (Proglyde DMM®), butil(di)glicolacetato o butilacetato. En general son suficientes las técnicas de emulsión, por ejemplo, con un agitador mecánico (taladro con agitador), para alcanzar una distribución homogénea de los componentes. Las cantidades de componente aglutinante y de componente reticulante se miden de modo tal que la relación de equivalencia de $NCO/(OH+NH_{(2)})$ de los grupos isocianato del componente reticulante y de los grupos hidroxilo y/o amina de los componentes aglutinantes se regula en 1,1 a 1,6, preferentemente, en 1,2 a 1,4.

De este modo, condicionados por la elevada densidad de reticulación en combinación con una hidrofilia reducida, se obtienen revestimientos transparentes y resistentes al rayado. Esto vale tanto en lo que respecta a la posibilidad de procesamiento como así también en relación a las características mecánicas en relación con una muy buena resistencia a los disolventes y a los químicos. Debido a la proporción comparativamente reducida de grupos hidrófilos en el componente aglutinante, los revestimientos se caracterizan por una excelente resistencia al agua.

La aplicación del sistema de revestimiento acuoso, altamente reticulado, de poliuretano, de dos componentes, con hidrofilia reducida, se lleva a cabo con los métodos conocidos en la tecnología de los barnices, por ejemplo, por inundado, riego, racleado, mediante rodillos, por pulverización, pintado, inmersión, laminado.

El secado y endurecimiento de los revestimientos se lleva a cabo, en general, a temperaturas (internas y externas) normales en el rango de 5 a 40°C, es decir, sin un calentamiento especial del revestimiento, pero también puede llevarse a cabo, según el tipo de aplicación, en el rango de 40 a 100°C.

Otro objeto de la presente invención es la utilización de los sistemas de revestimiento acuosos, altamente reticulados, de poliuretano de dos componentes, en los sectores de la construcción y de la industria, como sistemas de barniz o sistemas de revestimiento formulados o no formulado, químicamente estables y resistentes a la luz, para superficies de elementos de construcción minerales, por ejemplo, hormigón, yeso, cerámica, arcilla, cemento, así como para superficies de vidrio, goma, madera y materiales de madera, plástico, metal, papel, materiales compuestos, cuero o como sustancia aglutinante para templar sustancias aglutinantes hidráulicas.

Los sistemas de revestimiento acuosos altamente reticulados de poliuretano, de dos componentes además son adecuados, individualmente o en combinación con la conformación del sistema de

α) revestimientos para pisos de interior,

β) revestimientos para balcones o

γ) revestimientos para pisos de aparcamientos y de edificios de aparcamiento.

Los siguientes ejemplos tienen la finalidad de explicitar la invención en mayor detalle.

Ejemplos

Ejemplo 1

Dispersiones hidroxifuncionales de oligourethane, de cadena terminada con trimetilolpropano (TMP)

En un matraz de cuatro cuellos, acondicionado con mezclador de KPG, condensador de reflujo, termómetro y cubierto con de nitrógeno, se agitó una mezcla de 100,00 g de Desmophen C 200 con un índice de hidroxilo de 56 mg de KOH-g-1 (Bayer AG) y 48,88 g de isoforondiisocianato (Vestanat® IPDI, Degussa AG) bajo una capa de nitrógeno, durante 2 h a 80-90°C, en presencia de 0,1 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL) como catalizador. Tras agregar 2,76 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA®), 1,93 g de 1,4-butanodiol y 15,0 g de N-metilpirrolidona (NMP) al preaducto,

ES 2 346 857 T3

la mezcla se siguió agitando bajo una capa de nitrógeno y a 80-90°C, hasta alcanzar la proporción de NCO calculada (teoría: 3,99% en peso). El desarrollo de la reacción se siguió acidimétricamente.

Posteriormente se agregaron 24,13 g de trimetilolpropano disuelto en 33,0 g de N-metilpirrolidona (NMP) y la mezcla se agitó durante otras 4 horas a 80-90°C, hasta que el valor de NCO haya descendido a cero.

Tras la refrigeración a 60°C el prepolímero se neutralizó directamente con 1,87 g de trietilamina (TEA).

El prepolímero se dispersó luego bajo agitación intensa en 123,67 g de agua.

Se obtuvo una dispersión estable de oligouretano con las siguientes características:

Característica	líquido blanco lechoso
Proporción de cuerpos sólidos	50 % en peso
Densidad de carga	10,05 meq·(100 g) ⁻¹
Funcionalidad (OH)	4

Ejemplo 2

Sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes, altamente reticulado, acuoso, a partir del ejemplo 1

Incorporando Rhodocoat WT 2102, mezclado previamente con dipropilenglicoldimetiléter (Proglyde DMM®) mediante un mezclador mecánico (9:1), se obtiene un barniz transparente de poliuretano de dos componentes con una relación de equivalencia de NCO/OH de 1,3.

Componente	partes en peso	descripción
PARTE A		
Ejemplo 1	991,00	dispersión de oligouretano
Byk 024	3,00	antiespumante
Tego Wet 500	3,00	humectante
Edaplan LA413	3,00	aditivo de desarrollo
Total:	1000,00	barniz original
PARTE B		
Rhodocoat WT 2102 (9:1 en Proglyde DMM)	119,20	poliisocianato de dispersión acuosa
Proglyde® DMM	13,22	disolvente
Total:	132,42	endurecedor

Ejemplo 3

Dispersiones hidroxifuncionales de oligouretano, de cadena terminada con dietanolamina (DEA)

En un matraz de cuatro cuellos equipado con mezclador de KPG, condensador de reflujo, termómetro y cubierto con de nitrógeno, se agitó una mezcla de 100,00 g de Desmophen C 200 con un índice de hidroxilo de 56 mg de KOH-g-1 (Bayer AG) y 46,01 g de isoforondiisocianato (Vestanat® IPDI, Degussa AG) bajo una capa de nitrógeno, durante 2 h a 80-90°C, en presencia de 0,1 g de dilauro de dibutilestano (DBTL) como catalizador. Tras agregar 3,48 g de

ES 2 346 857 T3

ácido dimetilolpropiónico (DMPA®), 2,48 g de 1,4-butanodiol y 15,16 g de N-metilpirrolidona (NMP) al preaducto, la mezcla se siguió agitando bajo una capa de nitrógeno y a 80-90°C, hasta alcanzar la proporción de NCO calculada (teoría: 5,20% en peso). El desarrollo de la reacción se siguió acidimétricamente.

Tras la refrigeración a 60°C, el prepolímero se neutralizó directamente con 2,36 g de trietilamina (TEA).

El prepolímero se dispersó luego bajo agitación intensa en 139,27 g de agua y se sometieron inmediatamente a una terminación de cadena 21,76 g de dietanolamina (DEA) (solución acuosa al 50%).

Se obtuvo una dispersión estable de poliuretano con las siguientes características:

Característica	líquido blanco lechoso
Proporción de cuerpos sólidos	50 % en peso
Densidad de carga	16,30 meq·(100 g) ⁻¹
Funcionalidad	(OH) 4

Ejemplo 4

Sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes, altamente reticulado, acuoso, a partir del ejemplo 3

Incorporando Rhodocoat WT 2102, mezclado previamente con dipropilenglicoldimetiléter (Proglyde DMM®) mediante un mezclador mecánico (9:1), se obtiene un barniz transparente de poliuretano de dos componentes con una relación de equivalencia de NCO/OH de 1,3.

Componente	partes en peso	descripción
PARTE A		
Ejemplo 3	991,00	dispersión de oligoureano
Byk 024	3,00	antiespumante
Tego Wet 500	3,00	humectante
Edaplan LA413	3,00	aditivo de desarrollo
Total:	1000,00	barniz original
PARTE B		
Rhodocoat WT 2102 (9:1 en Proglyde DMM)	119,20	poliisocianato de dispersión acuosa
Proglyde® DMM	13,22	disolvente
Total:	132,42	endurecedor

Ejemplo 5

Evaluación de técnica de aplicación de los ejemplos 2 y 4

Los revestimientos acuosos de poliuretano de dos componentes se aplicaron mediante una racleta sobre películas de poliéster (espesor de la película húmeda 150 µm). Posteriormente se secaron las películas a temperatura ambiente. Tras 7 días se determinó la dureza pendular según König (DIN 53 157). Las resistencias contra agua y varios disolventes, así como la transparencia de la película también se evaluaron tras 7 días de secado. La película se evaluó visualmente.

ES 2 346 857 T3

Los resultados obtenidos están enumerados en detalle en la siguiente tabla:

Prueba	secado	ejemplo 2	ejemplo 4
Dureza pendular según König [s]	7d TA	106	108
Transparencia de la película	7d TA	claro	claro
Resistencia al agua ¹⁾ (actuación durante 30 min)	7d TA	0	0
Isopropanol/agua ¹⁾ (actuación durante 10 min)	7d TA	0	0
etanol/agua ¹⁾ (actuación durante 10 min)	7d TA	0	0
acetona ¹⁾ (actuación durante 10 min)	7d TA	0	0
¹⁾ 0 = mejor resultado (sin constatación)			
6 = peor resultado (película completamente desprendida)			

REIVINDICACIONES

1. Sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes, altamente reticulado, acuoso, que se obtiene de la siguiente manera

- a) la obtención de un componente aglutinante a partir de una solución acuosa o una dispersión de oligo o poliuretanos de bajo peso molecular, hidroxifuncionales o aminofuncionales, en donde
 - a₁) se convierten total o parcialmente 10 a 50 partes en peso de un componente polioliol de alto peso molecular (A)(i) con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianatos y una masa molecular de 500 a 5 000 Dalton, así como 0 a 5 partes en peso de un componente polioliol de bajo peso molecular (A)(ii) con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianatos y una masa molecular de 500 a 499 Dalton, con 2 a 20 partes en peso de un componente poliisocianato (B), que consisten en, al menos, un poliisocianato, un derivado de poliisocianato u homólogo de poliisocianato con dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos, agregando 0 a 6 partes en peso de un componente disolvente (C), eventualmente, en presencia de un catalizador,
 - a₂) se hace reaccionar el preaducto de poliuretano del paso a₁) con 0,1 a 1,5 partes en peso de un componente polioliol de bajo peso molecular y de modificación aniónica (A)(iii) con uno o múltiples grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianato y uno o múltiples grupos inertes de ácido carboxílico y/o ácido sulfónico, que, en presencia de bases, pueden ser convertidos parcialmente o completamente en grupos carboxilato o sulfonato o ya se encuentran presentes en forma de grupos carboxilato y/o sulfonato, con una masa molecular de 100 a 499 Dalton y con 0 a 8 partes en peso de un componente diol polímero (A)(iv) con dos o más grupos hidroxilo reactivos ante poliisocianatos y otros grupos hidrófilos inertes ante poliisocianatos, una masa molecular de 500 a 5000 Dalton, eventualmente, en presencia de un catalizador,
 - a₃) se convierten los grupos isocianato libres del prepolímero poliuretano del paso a₂) parcialmente o completamente, con 0,1 a 15 partes en peso de un componente de terminación de cadena multifuncional (D) con tres o más grupos hidroxilo y/o amino primarios y/o secundarios reactivos ante grupos isocianato y una masa molecular de 50 a 500 Dalton, de los cuales uno reacciona con el preaducto de poliuretano,
 - a₄) se hace reaccionar el oligómero o polímero poliuretano multifuncional del paso a₃) hasta alcanzar una neutralización parcial o completa de los grupos ácidos con 0,1 a 1 partes en peso de un componente de neutralización (E) y posteriormente
 - a₅) el oligómero o polímero de poliuretano neutralizado, del paso a₄), es dispersado en 40 a 60 partes en peso de agua, que contiene, además, 0 a 50 partes en peso de un componente de formulación (F),
 - a₆) eventualmente, se hace reaccionar el oligómero o polímero de poliuretano con una terminación de cadena parcial, del paso a₅), con 0 a 15 partes en peso de un componente de prolongación de cadena (G) con dos o más grupos amino primarios y/o secundarios reactivos ante grupos isocianato y una masa molecular de 50 a 500 Dalton, así como
- b) haciendo reaccionar posteriormente el componente aglutinante del paso a₅) o a₆) con un componente reticulante (H) en una proporción de 3:1 a 5:1, en donde, como componente reticulante (H) se utilizan poliisocianatos de dispersión en agua con grupos isocianato de enlace alifático y/o cicloalifático y/o aromático, que pueden contener 0 a 20 partes en peso de un disolvente orgánico.

2. Sistema de revestimiento acorde a la reivindicación 1, **caracterizado** porque como componente polioliol de alto peso molecular (A)(i) se utilizan polialquilenglicoles, poliésteres alifáticos o aromáticos, policaprolactonas, policarbonatos, dioles de α,ω -polimetacrilato, α,ω -dihidroxialquilpolidimetilsiloxanos, macromonómeros hidroxifuncionales, telequeles hidroxifuncionales, resinas epoxi hidroxifuncionales con una masa molecular de 1000 a 3000 Dalton o sus mezclas adecuadas.

3. Sistema de revestimiento acorde a la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque como componente (A)(i) se utilizan poliéterpolioles lineales o difuncionales modificados hidrofóbicamente, que consisten en copolímeros en bloque resistente a la saponificación, con estructura ABA, BAB o (AB)_n, en donde A es un segmento polímero con características hidrofobizantes y B es un segmento polímero a base de óxido de polipropileno, con una masa molecular de 1000 a 3000 Dalton.

4. Sistema de revestimiento acorde a la reivindicación 1 a 3, **caracterizado** porque como componente (A)(ii) se utiliza 1,4-butanodiol.

ES 2 346 857 T3

5. Sistema de revestimiento acorde a la reivindicación 1 a 4, **caracterizado** porque como componente (A)(iii) se utiliza un ácido bishidroxicancarboxílico y/o un ácido bishidroxisulfónico o sus sales alcalinas con una masa molecular de 100 a 499 Dalton.
- 5 6. Sistema de revestimiento acorde a la reivindicación 5, **caracterizado** porque se utiliza, como ácido bishidroxicancarboxílico, ácido 2-hidroximetil-2-metil-3-hidroxipropiónico o ácido dimetilolpropiónico.
7. Sistema de revestimiento acorde a la reivindicación 1 a 6, **caracterizado** porque como componente (A)(iv) se utilizan productos de conversión de monoalquiléteres de poli-(óxido de etileno[-co/bloque/-ran-óxido de propileno]),
10 un diisocianato y una dietanolamina.
8. Sistema de revestimiento acorde a la reivindicación 1 a 7, **caracterizado** porque como componente multifuncional de terminación de cadena (D) se utilizan polioles alifáticos o cicloalifáticos y/o poliaminas y/o aminoalcoholes.
- 15 9. Sistema de revestimiento acorde a la reivindicación 8, **caracterizado** porque como componente multifuncional de terminación de cadena (D) se utilizan dietanolamina y/o trimetilolpropano.
10. Sistema de revestimiento a una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** porque como componentes de formulación (F) se utilizan antiespumantes, purgantes, aditivos deslizantes y de desarrollo, aditivos de endurecimiento
20 por radiación, aditivos dispersantes, aditivos reticulantes de sustrato, agentes de hidrofobización, aditivos reológicos, tales como espesantes de poliuretano, agentes coalescentes, agentes matizadores, agente adhesivos, agentes de protección contra helada, antioxidantes, estabilizadores UV, bactericidas, fungicidas, otros polímeros y/o dispersiones polímeras, así como material de relleno, pigmentos, matizadores o una combinación adecuada de ellos.
- 25 11. Sistema de revestimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque como componente reticulante (H) se utilizan poliisocianatos de dispersión en agua con grupos isocianato de enlace alifático y/o cicloalifático y/o aromático, que pueden contener 0 a 20 partes en peso de un disolvente orgánico.
- 30 12. Sistema de revestimiento a una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque la relación de equivalencia de NCO/OH de los componentes (A) y (B) se regulan en un valor de 1,25 a 2,5, preferentemente, de 1,5 a 2,25.
13. Sistema de revestimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque los pasos de reacción a_1 y a_2 se lleva a cabo en presencia de 0,01 a 1% en peso de los componentes (A) y (B) de un catalizador usual en reacciones de poliadición de poliisocianatos.
- 35 14. Sistema de revestimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque el componente de terminación de cadena (D) se agrega en una cantidad tal que el grado de terminación de cadena, en relación a los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano de los componentes (A) y (B) se encuentra en 80 a 100% en equivalencia.
- 40 15. Sistema de revestimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque el componente de neutralización (E) se agrega en una cantidad tal que el grado de neutralización, en relación a los grupos de ácido carboxílico y/o ácido sulfónico libres del oligómero o polímero de poliuretano de los componentes (A), (B) y (D), se encuentra en 70 a 100% en equivalencia, preferentemente, en 80 a 90% en equivalencia.
- 45 16. Sistema de revestimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado** porque el componente de prolongación de cadena (G) se agrega en una cantidad tal que el grado de prolongación de cadena, en relación a los grupos isocianato libres del oligómero o del oligómero o polímero de poliuretano de los componentes (A), (B), (D) y (E), se encuentra en 0 a 20% en equivalencia.
- 50 17. Sistema de revestimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizado** porque la proporción de cuerpos sólidos en el oligómero o polímero de poliuretano, que consiste en los componentes (A), (B), (D), (E) y (G) se regula en 35 a 70% en peso, preferentemente, 45 a 55% en peso, en relación a la cantidad total de componente aglutinante acuoso, que consiste en los componentes (A) a (E) y (G).
- 55 18. Sistema de revestimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque el tamaño medio de partículas de las micelas del componente aglutinante acuoso, que consiste en los componentes (A) a (E) y (G), es de 10 a 300 nm.
- 60 19. Sistema de revestimiento a una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque el oligómero o polímero de poliuretano, que consiste en los componentes (A), (B), (D), (E) y (G) presenta una masa molecular media de 1 000 a 20 000 Dalton.
- 65 20. Sistema de revestimiento acorde a una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** porque se regula la relación de equivalencia de NCO/(OH+NH₂) de los grupos isocianato del componente reticulante y de los grupos hidroxilo y/o amino del componente aglutinante en 1,1 a 1,6, preferentemente, en 1,2 a 1,4.

21. Procedimiento para la obtención de sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes acorde a la reivindicación 1 a 20, **caracterizado** porque el paso de reacción

- a₁) se llevan a reacción los componentes (A)(i), (A)(ii), (B) y (C), eventualmente, en presencia de un catalizador, para obtener un preaducto de poliuretano, en donde los grupos hidroxilo de los componentes (A)(i) y (A)(ii) se convierten parcialmente o completamente con grupos isocianato del componente (B),
- a₂) el preaducto de poliuretano del paso de reacción a₁) se hace reaccionar con los componentes (A)(iii) y (A)(iv),
- a₃) el prepolímero de poliuretano modificado aniónicamente, del paso de reacción a₂) se hace reaccionar con el componente (D), en donde, en cada caso, sólo reacciona un grupo reactivo del componente (D) con un grupo isocianato del preaducto de poliuretano,
- a₄) el oligómero o polímero poliuretano funcionalizado o modificado aniónicamente, del paso de reacción a₃), que presenta dos o más grupos reactivos por extremo de cadena y una funcionalidad total de ≥ 4 , se hace reaccionar hasta alcanzar una neutralización parcial o completa, con el componente (E) y, posteriormente,
- a₅) el oligómero o polímero de poliuretano, funcionalizado y modificado aniónicamente, del paso a₄) es dispersado en agua que, eventualmente, contiene el componente de formulación (F),
- a₆) eventualmente, se hace reaccionar el oligómero o polímero de poliuretano con una terminación de cadena parcial, funcionalizado y aniónicamente modificado, del paso, a₅) con el componente de prolongación de cadena (G)y, finalmente,
- b) el componente aglutinante del paso de reacción a₅) o el paso de reacción a₆) se hace reaccionar con el componente reticulante (H), eventualmente modificado hidrófilamente, en donde el componente reticulante (H) es agregado al componente aglutinante y tras la aplicación se obtiene un sistema de revestimiento de poliuretano altamente reticulado.

22. Procedimiento acorde a la reivindicación 21, **caracterizado** porque los pasos a₄) y a₅) se agrupan de tal modo que el componente (E) es agregado al agua antes de la dispersión.

23. Procedimiento acorde a la reivindicación 21, **caracterizado** porque los pasos a₅) y a₆) se agrupan de tal modo que el componente (G) es agregado al agua antes de la dispersión.

24. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 21 a 23, **caracterizado** porque los pasos de reacción a₁) a a₃) se llevan a cabo a una temperatura de entre 60 y 120°C, preferentemente, entre 80 y 100°C.

25. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 21 a 24, **caracterizado** porque el paso de reacción a₄) se lleva a cabo a una temperatura de entre 40 y 65°C, preferentemente, a aproximadamente 50°C.

26. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 21 a 25, **caracterizado** porque los pasos de reacción a₅) y a₆) se llevan a cabo a una temperatura de entre 30 y 50°C, preferentemente, a aproximadamente 40°C.

27. Procedimiento acorde a las reivindicaciones 21 a 26, **caracterizado** porque el paso de reacción b) se lleva a cabo a una temperatura de entre 20 y 40°C, preferentemente, a aproximadamente 20°.

28. Utilización de los sistemas de revestimiento de poliuretano de dos componentes, acuoso, acorde a las reivindicaciones 1 a 20 en los sectores de la construcción y de la industria, como sistemas de barniz o sistemas de revestimiento formulados o no formulado, químicamente estables y resistentes a la luz, para superficies de elementos de construcción minerales, por ejemplo, hormigón, yeso, cerámica, arcilla, cemento, así como para superficies de vidrio, goma, madera y materiales de madera, plástico, metal, papel, materiales compuestos, cuero o como sustancia aglutinante para templar sustancias aglutinantes hidráulicas.

29. Utilización del sistema de revestimiento de poliuretano de dos componentes, formulado o no formulado, acuoso, acorde a la reivindicación 1 a 20, individualmente o para conformar un sistema de

- α) revestimientos para pisos de interior,
- β) revestimientos para balcones o
- γ) revestimientos para pisos de aparcamientos y de edificios de aparcamiento.