



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 235 973**

51 Int. Cl.:  
**C08F 283/00** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

86 Número de solicitud europea: **00972776 .9**  
86 Fecha de presentación : **16.10.2000**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1228113**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.08.2002**

54 Título: **Dispersión de polímero híbrido de poliuretano, exenta de disolvente, así como su utilización.**

30 Prioridad: **16.10.1999 DE 199 49 971**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.07.2005**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.06.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.06.2008**

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

72 Inventor/es: **Maier, Alois;**  
**Ingrisch, Stefan;**  
**Winkelmann, Herbert;**  
**Wolfertstetter, Franz;**  
**Kern, Alfred;**  
**Temme, Werner y**  
**Bergs, Ralph**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 235 973 T5

## DESCRIPCIÓN

Dispersión de polímero híbrido de poliuretano, exenta de disolvente, así como su utilización.

5 El presente invento se refiere a una dispersión de polímero híbrido de poliuretano, exenta de disolvente, con un alto contenido en material sólido de polímero o de componentes de la formulación, así como a su utilización.

10 La clase de agentes aglomerantes de los poliuretanos acuosos, o, respectivamente, de base agua, es conocida desde hace más de 40 años. El perfil de propiedades de los poliuretanos de base agua se fue mejorando continuamente en los pasados decenios, lo que se confirma de forma impresionante por innumerables memorias de patentes y publicaciones sobre este conjunto de temas. El hecho de que precisamente en los últimos años los poliuretanos acuosos hayan alcanzado un creciente significado comercial se puede atribuir a tres causas:

1. El creciente endurecimiento de la legislación sobre el medio ambiente exige el desarrollo de productos ecológica y fisiológicamente más compatibles, en los cuales las emisiones de disolventes y de otros compuestos orgánicos volátiles (VOC, volatile organic compounds) estén reducidas a un mínimo.
2. Por razones económicas no es deseable la utilización de disolventes orgánicos caros en los poliuretanos acuosos convencionales.
3. El conjunto de características de los poliuretanos acuosos alcanza o supera ya al de los poliuretanos convencionales de base disolventes.

25 También dentro de las aplicaciones químicas en el sector de la construcción los poliuretanos de base agua van ganando cada día más importancia como aglomerantes. En la química de la construcción se desean especialmente dispersiones de poliuretano y dispersiones de polímero híbrido de poliuretano con un alto contenido en material sólido de polímero de poliuretano o de componentes de formulación, que se puedan hacer asequibles con ayuda de procedimientos de preparación racionales y a la vez universales. En primer plano están, en este caso, los productos pobres en disolventes (low VOC) o exentos de disolventes (zero VOC).

30 La química y la tecnología de los poliuretanos de base agua es conocida desde hace muchos años y se describe en detalle en un gran número de publicaciones, por ejemplo, D. Dieterich, K. Uhlig en *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, sexta edición 1999 *Electronic Release*. Wiley-VCH; D. Dieterich en *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*. tomo E20, H. Bartl, J. Falbe (editores), Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1987, pgs. 1641 y sig.; 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.

40 Las dispersiones de poliuretano acuosas consisten en polímeros de poliuretano o, respectivamente, polímeros de poliurea-poliuretano, los cuales contienen tanto grupos uretano como también grupos urea, y que son asequibles por reacciones de poliadición de polioles, poliisocianatos y poliaminas. A partir de los polioles y de los poliisocianatos se preparan en primer lugar prepolímeros de poliuretano, los cuales se dispersan después en la fase acuosa y prolongan sus cadenas con poliaminas, construyendo los polímeros de poliurea-poliuretano. Los polímeros de poliuretano contienen, además, una cantidad suficiente de grupos hidrófilos, que garantizan la estabilización en la fase acuosa. En cuanto a estos grupos hidrófilos, se trata de grupos aniónicos, catiónicos o no iónicos. La densidad de carga de los grupos hidrófilos respecto al polímero de poliuretano depende de la característica y de la estequiometría de los componentes constituyentes utilizados. Las dispersiones de poliuretano representan sistemas bifásicos, que constan de micelas con polímeros de poliuretano y de una fase acuosa. En el secado de las dispersiones de poliuretano tiene lugar una coalescencia o, respectivamente, entremezclado por fusión de las micelas y una formación de película o, respectivamente, transformación en película, de los polímeros de poliuretano.

50 Para la preparación de dispersiones de poliuretano en la industria han alcanzado máxima importancia el *Prepolymer Mixing Process* y el *Solvent Process*.

55 Sin embargo, estos procedimientos convencionales para la preparación de dispersiones de poliuretano están asociados a distintos problemas.

En el caso del denominado *Prepolymer Mixing Process* o, respectivamente, *procedimiento de mezclado del prepolímero*, para reducir la viscosidad de los prepolímeros de poliuretano se adicionan cantidades significativas de disolventes de elevado punto de ebullición y solubles en agua tales como, por ejemplo, N-metilpirrolidona. Estos disolventes permanecen en la dispersión de poliuretano después de su preparación. En el secado de las dispersiones de poliuretano o, respectivamente, de los productos obtenidos a partir de ellas, estos disolventes se liberan al medio ambiente. Junto al contenido en disolventes existente son un inconveniente los bajos contenidos en material sólido, las generalmente moderadas propiedades del material y las grandes cantidades de grupos hidrófilos necesarios para la estabilización de las dispersiones de poliuretano. Sin embargo, el procedimiento de mezclado del prepolímero representa un procedimiento de preparación sencillo y racional, con una gran amplitud de banda sintética, lo cual en muchos casos es una gran ventaja.

En el caso del denominado *Solvent Process* (proceso de disolución) o, respectivamente, *procedimiento de acetona*, la construcción completa de los polímeros de poliuretano se lleva a cabo en presencia de grandes cantidades de disolventes de bajo punto de ebullición y solubles en agua tales como, por ejemplo, acetona o metiletilcetona. Después de la preparación de la dispersión de poliuretano, los disolventes tienen que ser retirados de nuevo por medio de una compleja redistilación, por lo tanto las dispersiones de poliuretano resultantes están ampliamente exentas de disolvente. Junto a la ausencia de disolventes son ventajosos los elevados contenidos en materia sólida, las excelentes propiedades del material y las bajas cantidades de grupos hidrófilos necesarias para la estabilización de las dispersiones de poliuretano. Sin embargo, el proceso con disolvente representa un procedimiento de preparación complicado y no óptimo económicamente, con un bajo rendimiento espacio/tiempo, lo cual es un gran inconveniente precisamente en relación con las aplicaciones químicas en la construcción.

Junto a éstos, existen aún diferentes combinaciones del *Prepolymer Mixing Process* y *Solvent Process* que, sin embargo, presentan una problemática similar. Así, en el caso del Prepolymer Mixing Process se puede emplear una mezcla de disolventes de bajo y de alto punto de ebullición o, en el caso del *Solvent Process*, la construcción completa de la dispersión del poliuretano se puede desplazar a la fase acuosa.

Recientemente, por parte de los fabricantes de dispersiones de poliuretano aumentan los esfuerzos de sustituir disolventes tales como N-metilpirrolidona por glicólicos ecológicamente inocuos y de clasificación no obligatoria como, por ejemplo, dipropilenglicoldimetiléter (Proglyde DMM® de la razón social Dow). Un cambio de esta clase conduce, sin embargo, a un incremento de los costes del proceso de mezclado de los prepolímeros.

Las dispersiones de poliuretano y las dispersiones de acrilato tienen amplia aplicación en lacas y recubrimientos, sin embargo ambos tipos de aglomerantes presentan ventajas y desventajas específicas. Las dispersiones de acrilato sólo poseen en general un perfil moderado de propiedades, pero son baratas. Por el contrario, las dispersiones de poliuretano muestran un excelente conjunto de características para unos costes significativamente más elevados. Por tanto, como compromiso entre características/precio se emplean frecuentemente simples mezclas de dispersiones de poliuretano y dispersiones de acrilato, pero las propiedades del material de estas mezclas son normalmente peores de lo que se podría esperar de la conocida “regla de las mezclas”.

Por consiguiente, para conseguir una verdadera ventaja entre precio/características, en los últimos años se desarrollaron con más fuerza dispersiones acuosas de acrilato híbrido de poliuretano. La preparación de estas dispersiones de polímero híbrido de poliuretano tiene lugar por medio de una denominada *polimerización in situ*. En este caso, los monómeros se someten a una polimerización por radicales en presencia de dispersiones de base poliuretano y adecuados sistemas iniciadores. En los sistemas híbridos resultantes se encuentran presentes estructuras micelares que, a nivel molecular, constan de cadenas de polímero y cadenas de poliuretano entrelazadas físicamente. Como indicador de la formación de estas *interpenetrating networks* (estructuras reticuladas entrelazadas) se puede acudir a la temperatura de transición vítrea, que está difusa a lo largo de amplias zonas (>50°C). Sin la correspondiente modificación de las dispersiones de poliuretano no existe ningún entrelazamiento químico adicional entre las cadenas de polímero y las cadenas de poliuretano. La cohesión entre las macromoléculas se produce en primer lugar por mutuo entrelazamiento de las cadenas de poliuretano y las cadenas de polímero y, en segundo lugar, por fuerzas de interacción intermoleculares. Sin embargo, no se debe excluir, que no aparezca en menor cuantía un injerto de cadenas de polímero en cadenas de poliuretano, lo cual conduce a un incremento de la estabilidad del sistema híbrido. Las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano, en virtud de su especial morfología, presentan mejores propiedades del material que las mezclas comparables de dispersiones de poliuretano y dispersiones de acrilato o de mezclas hipotéticas conformes a la “regla de las mezclas”.

Para la preparación de dispersiones de polímero híbrido de poliuretano en la técnica se emplea habitualmente el procedimiento con frecuencia designado (falsamente) en la bibliografía como *polimerización in situ*, en sus distintas variantes.

#### Variante 1

1A: Todos los monómeros se incorporan en el prepolímero de poliuretano antes de la D, N, KV, como diluyentes del reactivo

1B: Todos los monómeros se disponen previamente en el medio dispersante antes de la D, N, KV del prepolímero de poliuretano.

1C: Los monómeros se incorporan completamente en la dispersión de base poliuretano después de la D, N, KV del prepolímero de poliuretano

1D: Los monómeros se incorporan de forma continua en la dispersión de base poliuretano después de la D, N, KV del prepolímero de poliuretano

#### Variante 2

2A: Una parte de los monómeros se incorpora en el prepolímero de poliuretano antes de la D, N, KV, como diluyentes del reactivo

## ES 2 235 973 T5

2B: Una parte/el resto de los monómeros se dispone previamente en el medio dispersante antes de la D, N, KV del prepolímero de poliuretano

2C: Una parte/el resto de los monómeros se incorpora por completo en la dispersión de base poliuretano después de la D, N, KV del prepolímero de poliuretano

2D: Una parte/el resto de los monómeros se incorpora de forma continua en la dispersión de base poliuretano después de la D, N, KV del prepolímero de poliuretano

(D = Dispersión, N = neutralización, KV = alargamiento de cadenas).

El iniciador se puede añadir junto con los monómeros o por separado. Habitualmente, el iniciador se añade tras la dispersión del prepolímero de poliuretano. Fundamentalmente, la polimerización por radicales puede tener lugar durante o después del alargamiento de cadenas o, respectivamente, en parte antes y en parte después del alargamiento de cadenas. Habitualmente, la polimerización por radicales se lleva a cabo después del alargamiento de cadenas. En el caso de las variantes 1A a 1C se habla de un *batch process* (proceso por lotes), en el caso de la variante 1D de un *seed-feed process* (proceso de alimentación por siembra), en el caso de las variantes 2A a 2D se presenta un procedimiento combinado.

La utilización de diluyentes reactivos conforme a las variantes 1A y 2A no está libre de problemas, puesto que para la emulsión completa de los monómeros hidrófugos en el medio acuoso se tienen que emplear con frecuencia codisolventes hidrófilos y/o aditivos de dispersión o, respectivamente, agentes tensoactivos. Por lo tanto, los contenidos en materiales sólidos de los sistemas híbridos son forzosamente bajos. Además, por la presencia de los aditivos de dispersión o, respectivamente, agentes tensoactivos, junto a la hibridización se desencadena una polimerización convencional por emulsión de los monómeros, como reacción secundaria, lo que conduce a un empeoramiento de las propiedades del material. Puesto que los diluyentes del reactivo están expuestos, al menos durante un corto tiempo, a las condiciones de reacción de la síntesis del prepolímero de poliuretano, frecuentemente es necesaria una inhibición adicional de los monómeros, la cual en la subsiguiente polimerización por radicales tiene que ser compensada eventualmente por una mayor cantidad de iniciador.

Para la disposición previa de los monómeros en el medio de dispersión conforme a las variantes 1B y 2B son igualmente necesarios aditivos de dispersión o, respectivamente, agentes tensoactivos, para poder conseguir en la dispersión por lo menos una homogeneización de los prepolímeros de poliuretano y los monómeros a nivel molecular. Por consiguiente, también aquí se pueden presentar reacciones secundarias.

En el caso del *seed-feed process* conforme a las variantes 1D y 2D, los monómeros y el iniciador se añaden dosificadamente de forma (semi)continua a la dispersión de base poliuretano calentada en el intervalo de la temperatura de descomposición del iniciador. En este caso, los monómeros pueden polimerizar en el medio acuoso ya antes de la emulsión, por la dispersión de base poliuretano, lo que puede llevar a la formación de un coagulado más o menos fuerte. Si además, aún se encuentra presente un iniciador hidrófilo o, respectivamente, soluble en agua, se produce de nuevo, como reacción secundaria, una polimerización en emulsión convencional de los monómeros.

### Variante 1A

En el documento US-PS 5.371.133 se describe un procedimiento para la preparación de látices de poliuretano/acrilato o de poliuretano/vinilo, en el cual el polímero de poliuretano no contiene grupo alguno de urea. Una resina de poliuretano hidrofílica de forma no iónica con polietilenglicol se deja reaccionar por completo en presencia de monómeros de acrilato o de vinilo como disolventes o diluyentes del reactivo. Después de pasarlos a la fase acuosa y de la adición de iniciadores de radicales se provoca una polimerización por radicales. El procedimiento descrito muestra una serie de graves desventajas. Para la disolución de la resina de poliuretano de elevado peso molecular (relación de equivalentes de NCO/OH = 1/1) se necesitan grandes cantidades de monómero, y para la dispersión son necesarios agentes tensoactivos adicionales. En el caso de la polimerización por radicales se adicionan iniciadores hidrófilos de radicales y otros monómeros hidrófilos, los cuales, en combinación con los agentes tensoactivos, permiten, según la experiencia, la formación como productos secundarios de considerables cantidades de polimerizados de emulsión de base acrilato o vinilo, convencionales. El efecto de disminución de la viscosidad de los diluyentes reactivos explica la discrepancia entre los sistemas híbridos descritos, con un contenido en material sólido de 40 a 50% en peso y una viscosidad de 1000 a 5000 mPa·s, y una dispersión pura de poliuretano, igualmente descrita, con un contenido en material sólido de sólo 33% en peso y una viscosidad de 27000 mPa·s.

### Variante 1C

El documento EP-A 666 275 describe un procedimiento para la preparación de dispersiones de polímero de poliuretano/acrilato exentos de disolventes para su empleo como pegamentos de laminación para materiales de empaquetamiento flexibles. Aunque en la preparación del prepolímero de poliuretano de base poliéster-poliol, ácido dimetilolpropiónico y diisocianato de isoforona no se emplean disolventes orgánicos, para reducir la elevada viscosidad hay que emplear sin embargo la misma cantidad de acrilato monómero como diluyente del reactivo. Condicionado por la baja relación de equivalentes NCO/OH de 1,20, los prepolímeros de poliuretano resultantes sólo presentan un contenido muy bajo en grupos isocianato libres (1,43% en peso). Después de la neutralización y dispersión se añade el iniciador

## ES 2 235 973 T5

de radicales en acetona como disolvente. A continuación de esto, se hace reaccionar con un agente de detención de cadenas y un prolongador de cadenas, cuya relación de pesos se ajusta en 20:80 hasta 80:20. Como agente de detención de cadenas se emplea una monoamina y, como prolongador de cadenas, una diamina. Por último se desencadena una polimerización por radicales elevando la temperatura. Los sistemas híbridos, así obtenidos, presentan un contenido en material sólido de sólo 41 a 42% en peso. Las dispersiones de base poliuretano utilizadas poseen masas molecular media inferior a 25.000 Dalton.

Variantes 1C, así como 2A, 2C y 2D

En el documento WO 99/16805 se describen dispersiones acuosas de polímero, las cuales constan de un polímero de poliuretano y de un polímero de vinilo dispersos en agua, y los cuales se emplean para el recubrimiento de madera y cartón. El componente poliuretano consta de polialquilenglicoles o de poliéster-poliholes, ácido dimetilolpropiónico y poliisocianatos alifáticos; el componente acrilato se compone de acrilatos, metacrilatos y estireno. Tanto la dispersión de base poliuretano como la dispersión de polímero híbrido de poliuretano presentan contenidos en materia sólida muy bajos y, además, contienen N-metilpirrolidona como disolvente. Condicionado por la baja relación de poliuretano/acrilato, ya hay que incorporar grandes cantidades de grupos ácido en la etapa de la síntesis del prepolímero de poliuretano para poder garantizar la estabilización de los monómeros o, respectivamente, de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano (índice de acidez  $\geq 44 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $> 10,5\%$  en peso de DMPA). El procedimiento empleado para la hibridación es caro y complicado y la polimerización tiene lugar con un procedimiento en tres tandas (triple batch method).

Variantes 1C así como 2C y 2D

El documento EP-A 309 114 da a conocer dispersiones acuosas de polímeros de vinilo y poliuretanos no iónicos, dispersables en agua, con cadenas laterales de óxido de polietileno. Las dispersiones de poliuretano que constituyen la base de estos sistemas híbridos son insensibles frente a los grupos con carácter ácido, y se basan en polialquilenglicoles, poliisocianatos alifáticos y/o aromáticos y dioles dispersantes a base de MPEG 750 y, en la polimerización subsiguiente, hacen posible el empleo de ácido acrílico o, respectivamente, ácido metacrílico como comonomero. Los contenidos en materia sólida de las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano se mueven a un nivel muy bajo, la síntesis de las dispersiones de base poliuretano, modificadas de forma no iónica, exige grandes cantidades de disolventes orgánicos.

El documento EP-A 297 576 da a conocer un procedimiento para la preparación de un recubrimiento de varias capas y del agente de recubrimiento acuoso adecuado para ello. Las dispersiones de base poliuretano descritas se basan en poliéster-poliholes y se preparan con ayuda del *solvent process*. Junto a acetona se añade adicionalmente N-metilpirrolidona como disolvente, la cual permanece en disolución. Como monómeros se utilizan (meta)acrilatos e hidroxialquil(meta)acrilatos y, como iniciador, 2,2'-azoisobutironitrilo. En virtud del procedimiento de preparación, se puede obtener el polímero híbrido de poliuretano con un índice de acidez relativamente bajo ( $12 \text{ a } 40 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ ). Los contenidos en materia sólida de los sistemas híbridos se encuentran en el intervalo de sólo 32 a 35% en peso.

También es conocido introducir en la resina de poliuretano, previamente preparada, dobles enlaces  $\alpha,\beta$ -olefínicos insaturados, terminales o laterales. Estos macromonómeros de poliuretano parecen ofrecer la ventaja de una mejor unión química a la resina de polímero preparada por polimerización por radicales. Se puede conseguir una reticulación química adicional por modificación de los polímeros de poliuretano con dobles enlaces polimerizables por radicales, por ejemplo, por incorporación terminal de hidroxialquil(meta)acrilatos o de  $\alpha,\alpha$ -dimetil-3-iso-propenil-bencilisocianato (m-TMI) o por incorporación lateral de ácido maleico o ácido itacónico dentro de los poliésterpoliholes, pero resulta caro y no mejora significativamente las propiedades del material de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano. En el documento DE-OS 19 53 348 ya se describe, que también sin la incorporación de grupos no saturados en el polímero de poliuretano, en el caso de la polimerización por radicales se produce un injerto más o menos acusado, y que la alta densidad de reticulación que resulta de la utilización de polímeros de poliuretano no saturados, a veces puede constituir una desventaja.

Conforme al estado actual de la técnica, los materiales sintéticos líquidos de poliuretano se emplean habitualmente para la preparación de pistas para atletismo ligero, instalaciones deportivas escolares, recubrimientos deportivos de usos varios, instalaciones de tenis o de juegos de pelota, capas elásticas bajo céspedes artificiales, parques infantiles, senderos, pequeñas superficies para juegos, gimnasios, gimnasios para atletismo ligero y polideportivos. Según demanda, se pueden construir recubrimientos permeables o impermeables al agua.

Recubrimientos de suelos para deportes, de base poliuretano para zona exterior e interior se pueden preparar sobre distintos sustratos tales como asfalto, sustratos aglomerados con cemento, madera y pavimento de madera. Individualmente se trata de estructuras para recubrimiento constituidas por prepolímeros de poliuretano con grupos isocianato libres, que endurecen por completo, por humedad, por un solo componente o por dos componentes con una formulación basada en poliol y/o amina, en una mezcla de proporción definida.

Individualmente, se trata en este caso de los siguientes productos descritos a continuación con más detalle, los cuales se emplean en las formulaciones para pavimentos deportivos:

1) Aglomerante para capas elásticas

2) Inductor de adherencia e imprimaciones

3) Recubrimientos por proyección

4) Recubrimientos por extensión

5) Masas aplicables con espátula

6) Pegamentos

7) Sellados.

Una desventaja en el caso de todas estas formulaciones de base poliuretano es el hecho de que estos productos contienen isocianato y, en parte, contienen grandes cantidades de disolvente, de modo que de estos componentes se desprende un notable potencial de riesgo para las personas y para el medio ambiente, por lo que para su elaboración son necesarias medidas especiales de protección del medio ambiente y medidas de seguridad. Además, estas formulaciones que contienen isocianato endurecen con extrema lentitud a bajas temperaturas y, por reacción secundaria con la humedad del aire, con frecuencia sólo alcanzan un reducido nivel de propiedades.

Por lo tanto, el presente invento tenía como misión, desarrollar una dispersión de polímero híbrido de poliuretano, exenta de disolvente, con un alto contenido en materia sólida de polímero o de componentes de la formulación, que no presente las desventajas del estado de la técnica, mencionadas, sino que posea buenas propiedades de aplicación técnica y que, al mismo tiempo, se pueda preparar teniendo en cuenta aspectos ecológicos, económicos y fisiológicos.

Esta misión se resolvió conforme al invento poniendo a disposición una dispersión de polímero de poliuretano, exenta de disolvente, que es obtenible mediante las etapas de procedimiento indicadas según la reivindicación 1 y los contenidos de materiales sólidos allí indicados.

De manera sorprendente se ha descubierto, que ciertamente, estas dispersiones de polímero híbrido de poliuretano no sólo se caracterizan por la ausencia total de disolvente, el alto contenido en materia sólida para una baja viscosidad y un procedimiento de preparación técnicamente sencillo, sino que, además de esto, aún presentan excelentes propiedades mecánicas (por ejemplo alargamiento y resistencia a la tracción) y, debido a su baja hidrofilia, una elevada resistencia al agua.

Además, se pueden conseguir altos grados de relleno en presencia de componentes de la formulación, lo que igualmente no era previsible de antemano.

La dispersión del polímero híbrido de poliuretano conforme al invento se define por su procedimiento de preparación en varias etapas. En la etapa de reacción a) se prepara primero una dispersión de base poliuretano que, después, en la etapa de preparación b) se transforma en una dispersión de polímero híbrido de poliuretano.

Para ejecutar este procedimiento utilizando las técnicas habituales en la química de los poliuretanos, en la etapa de reacción a<sub>1</sub>), 2 a 40% en peso de un componente polioliol (A) (i), así como eventualmente 0,1 a 2% en peso de un componente polioliol (A) (ii) se transforma en un preaducto de poliuretano con 2 a 20% en peso de un componente poliisocianato (B), eventualmente en presencia de un catalizador.

En la etapa de reacción a<sub>1</sub>) tiene lugar la formación del preaducto de poliuretano, preferentemente de modo que el componente (B) se añade o, respectivamente, dosifica a la mezcla de los componentes (A) (i) y eventualmente (A) (ii) en un espacio de tiempo de algunos minutos hasta algunas horas, o alternativamente a esto, la mezcla del componente (A) (i) y eventualmente (A) (ii) se añade o, respectivamente, dosifica al componente (B) en un espacio de tiempo de algunos minutos hasta algunas horas.

En la etapa de reacción a<sub>1</sub>) la relación de equivalentes de NCO/OH de los componentes (A) (i), (A) (ii) y (B) se ajusta preferentemente a un valor de 2,5 a 5,0.

El componente polioliol (A) (i) está constituido por al menos un polioliol de peso molecular más elevado, con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y una masa molecular media (media numérica  $M_n$ ) de 500 a 6.000 Dalton y, por cierto, especialmente a base de un poliéterpolioliol y/o poliéster-polioliol. En este caso, se trata preferentemente de polioles polímeros tales como polialquilenglicoles, poliéster alifáticos o aromáticos, policaprolactonas, policarbonatos, macromonómeros, telequeles o resinas epoxídicas o mezclas de ellos. Los poli-alquilenglicoles se obtienen a partir de monómeros tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetra-hidrofurano, por polimerización en presencia de trifluoruro de boro, o por poliadición a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno reactivos tales como agua, alcoholes, aminas o bisfenol A. En este caso, se pueden emplear también, simultánea o sucesivamente, mezclas de los monómeros. Como polialquilenglicoles adecuados se pueden utilizar, por ejemplo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles (por ejemplo tipos de Voranol® de la razón social Dow, tipos de Acclaim® de la razón social Arco Chemical), poliglicoles mixtos de base óxido de etileno y óxido de propileno, así como politetrametilenglicoles o, respectivamente, politetrahidrofuranos (por ejemplo poliTHF 2000 de la razón social BASF). Se emplean preferentemente polipropilenglicoles lineales o, respectivamente, difuncionales con una masa

molecular media (media numérica  $M_n$ ) de 1.000 a 4.000 Dalton. Los poliéster-poliolios alifáticos o aromáticos se obtienen por reacción de policondensación y/o reacción de poliadición de alcoholes bivalentes o polivalentes y ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos o ésteres de ácidos carboxílicos bivalentes o polivalentes. Como poliésteres alifáticos o aromáticos adecuados se pueden emplear, por ejemplo, condensados a base de 1,2-etanodiol o, respectivamente, etilenglicol, 1,4-butanodiol o, respectivamente, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexanodiol o, respectivamente, 1,6-hexametilenglicol y 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o, respectivamente, neopentilglicol, así como ácido 1,6-hexanodioico o, respectivamente, ácido adípico y ácido 1,3-benceno-dicarboxílico o, respectivamente, ácido isoftálico (por ejemplo de tipos Bester de la razón social Poliolchimica). Preferentemente se emplean poliéster-poliolios alifáticos lineales o, respectivamente, difuncionales o aromáticos, con una masa molecular media (media numérica  $M_n$ ) de 1.000 a 4.000 Dalton. Igualmente pertenecen al grupo de los poliésteres las policaprolactonas (por ejemplo de tipos Capa de la razón social Solvay Interrox) y policarbonatos (por ejemplo Desmophen C 200 de la razón social Bayer). Los primeros se obtienen por reacción de fosgeno o, respectivamente, carbonatos alifáticos o aromáticos como, por ejemplo, difenilcarbonato o dietilcarbonato, con alcoholes bivalentes o polivalentes. Estos últimos se preparan por poliadición de lactonas, tales como por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona, a compuestos iniciadores con átomos de hidrógeno activos tales como agua, alcoholes, aminas o bisfenol A. Cabe pensar también en combinaciones sintéticas de poliésteres, policaprolactonas y policarbonatos. Igualmente adecuados son los macromonómeros, los telequeles o las resinas epoxídicas. En el caso de los macromonómeros y telequeles se trata de polihidroxielfinas tales como, por ejemplo,  $\alpha$ - $\omega$ -dihidroxipoli-butadienos,  $\alpha$ - $\beta$ -dihidroxipoli(meta)acrilatos,  $\alpha$ - $\omega$ -dihidroxi-poli(meta)acrilatos (por ejemplo TEGO® Diol BD 1000, TEGO® Diol MD 1000 N, razón social Th. Goldschmidt AG) o  $\alpha$ - $\omega$ -dihidroxi-polisiloxanos. En el caso de las resinas epoxídicas se trata preferentemente de derivados polihidroxi funcionales del éter diglicídico del bisfenol-A (BADGE).

El componente (A) (ii) consta de al menos un polioli de bajo peso molecular con dos o varios grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y una masa molecular de 60 a 150 Dalton. Como polioliios adecuados de bajo peso molecular se pueden emplear, por ejemplo, 1,2-etanodiol o, respectivamente, etilenglicol, 1,2-propanodiol o, respectivamente, 1,2-propilenglicol, 1,3-propanodiol o, respectivamente, 1,3-propilenglicol, 1,4-butanodiol o, respectivamente, 1,4-butilenglicol, 1,6-hexano-diol o, respectivamente, 1,6-hexametilenglicol, 2-metil-1,3-propanodiol (nombre comercial MPDiol Glycol® de la razón social Arco Chemical), 2,2-dimetil-1,3-propanodiol o, respectivamente, neopentilglicol, 1,4-bis-(hidroximetil)-ciclohexano o, respectivamente, ciclohexanodimetanol, 1,2,3-propanotriol o, respectivamente, glicerol, 2-hidroximetil-2-metil-1,3-propanol o, respectivamente, trimetiloletano, 2-etil-2-hidroximetil-1,3-propanodiol o, respectivamente, trimetilolpropano, 2,2-bis-(hidroxi-metil)-1,3-propanodiol o, respectivamente, pentaeritritol.

El componente poliisocianato (B) se compone de al menos un poliisocianato, un derivado de poliisocianato o un homólogo de poliisocianato con dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos. Son especialmente adecuados los isocianatos o combinaciones de éstos, suficientemente conocidos en la química de los poliuretanos. Como poliisocianatos alifáticos adecuados se pueden emplear, por ejemplo, 1,6-diisocianato-hexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano o, respectivamente, isoforonadiisocianato (IPDI), bis-(4-isocianato-ciclohexil)-metano ( $H_{12}$ MDI), 1,3-bis-(1-isocianato-1-metil-etil)-benceno (m-TMXDI) o, respectivamente, mezclas isómeras técnicas de los poliisocianatos aromáticos individuales. Como poliisocianatos aromáticos adecuados se pueden emplear, por ejemplo, 2,4-diisocianatotolueno o, respectivamente, tolueno-diisocianato (TDI), bis-(4-isocianatofenil)-metano (MDI) y eventualmente sus homólogos superiores (MDI polimérico) o, respectivamente, mezclas técnicas de isómeros de los poliisocianatos aromáticos individuales. Además, fundamentalmente son adecuados también los denominados "poliisocianatos de lacas" en base de bis-(4-isocianatociclohexilo)-metano ( $H_{12}$ MDI), 1,6-diisocianato-hexano (HDI), 1-isocianato-5-isocianatometil-3,3,5-trimetil-ciclohexano (IPDI). La expresión "poliisocianatos de lacas" designa derivados de estos diisocianatos que presentan grupos alofanato, grupos biuret, grupos carbodiimida, grupos isocianurato, grupos uretidion, grupos uretano, en los cuales el contenido residual en diisocianatos monómeros se redujo a un mínimo, de forma correspondiente al estado actual de la técnica. Junto a esto, se pueden emplear también poliisocianatos modificados, los cuales son asequibles por modificación hidrófila de "poliisocianatos de lacas" en base de 1,6-diisocianato-hexano (HDI). Los poliisocianatos alifáticos son preferidos frente a los poliisocianatos aromáticos. Además, son preferidos los poliisocianatos con grupos isocianato de diferente reactividad.

En la siguiente etapa de reacción  $a_2$ ) tiene lugar la reacción del preaducto de poliuretano de la etapa  $a_1$ ) que haya reaccionado total o parcialmente, con 0,2 a 2% en peso del componente A (iii) para dar el correspondiente prepolímero de poliuretano, añadiéndose o dosificándose el componente polioli (A) (III) finamente molido, con un tamaño medio de partículas  $< 150 \mu\text{m}$ , en un espacio de tiempo de algunos minutos hasta algunas horas al preaducto de poliuretano de la etapa  $a_1$ ).

El componente (A) (iii) se compone de al menos un polioli de bajo peso molecular, modificable aniónicamente, con dos o varios grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y uno o varios grupos carboxilo inertes frente a poliisocianatos, los cuales en presencia de bases se pueden transformar total o parcialmente en grupos carboxilato. Como polioliios de bajo peso molecular y modificables aniónicamente se pueden emplear, por ejemplo, ácido 2-hidroximetil-3-hidroxipropiónico o, respectivamente, ácido dimetilolacético, ácido 2-hidroximetil-2-metil-3-hidroxipropiónico o, respectivamente, ácido dimetilolpropiónico, ácido 2-hidroximetil-2-etil-3-hidroxipropiónico o, respectivamente, ácido dimetilolbutírico, ácido 2-hidroximetil-2-propil-3-hidroxipropiónico o, respectivamente, ácido dimetilol-valérico, ácido cítrico, ácido tartárico. De modo preferido se emplean ácidos bishidroxicarboxílicos con una masa molecular de 100 a 200 Dalton y, preferentemente ácido 2-hidroxi-metil-2-metil-3-hidroxipropiónico o, respectivamente, ácido di-metilolpropiónico (nombre comercial DMPA® de la razón social Millinckrodt).

## ES 2 235 973 T5

En la etapa de reacción  $a_2$ ) se ajusta la relación de equivalentes de NCO/OH del preaducto de poliuretano de la etapa  $a_1$ ) y del componente (B) preferentemente en un valor de 2,5 a 5,0.

La realización de las etapas de reacción  $a_1$ ) y  $a_2$ ) no es relativamente crítica en cuanto a las condiciones de la reacción. La tanda de reacción se agita en las etapas de reacción  $a_1$ ) y  $a_2$ ) aprovechando la exotermia de la reacción de poli-adición hasta alcanzar el contenido en NCO calculado o, respectivamente, teórico, a 60°C hasta 120°C, pero especialmente a 80 hasta 100°C, bajo atmósfera de gas inerte. Los tiempos de reacción necesarios se sitúan en el espacio de algunas horas y son influenciadas por los parámetros de reacción tales como la reactividad de los componentes, la estequiometría de los componentes y la temperatura. El preaducto de poliuretano de la etapa  $a_1$ ), empleado en la etapa de reacción  $a_2$ ), puede presentar en el caso de la correspondiente conducción del proceso o, respectivamente, de una reacción incompleta, junto a grupos isocianato eventualmente también grupos hidroxilo libres.

La reacción de los componentes (A) y (B) en la etapa de reacción  $a_1$ ) y/o  $a_2$ ) puede tener lugar en presencia de un catalizador habitual para las reacciones de poliadición a poliisocianatos. En caso necesario, tiene lugar una adición de estos catalizadores en cantidades de 0,01 a 1% en peso referido a los componentes (A) y (B). Catalizadores corrientes para reacciones de policondensación a poliisocianatos son, por ejemplo, óxido de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano (DBTL), trietilamina, octoato de estaño (II), 1,4-diaza-biciclo-[2,2,2]octano (DABCO), 1,4-diaza-biciclo[3,2,0]-5-nonano (DBN), 1,5-diaza-biciclo[5,4,0]-7-undeceno (DBU).

El prepolímero de poliuretano de los componentes (A) y (B) presenta un índice de acidez preferido de 2,5 a 25 mg de KOH·g<sup>-1</sup>.

La relación de equivalentes de NCO/OH de la cantidad total de los componentes (A) (polioles) y (B) (poliisocianatos) se ajusta a un valor de 1,5 a 2,5, pero especialmente de 1,8 a 2,2.

Preferentemente se emplean poliisocianatos con grupos isocianato de diferente reactividad para obtener distribuciones de masas moleculares más estrechas con mayor homogeneidad. Por consiguiente, son preferidos los prepolímeros de poliuretano con estructura lineal, que se componen de componentes polioliol y poli-isocianato difuncionales.

La viscosidad de los prepolímeros de poliuretano es relativamente baja y ampliamente independiente de la estructura de los componentes polioliol y poliisocianato utilizados. Por consiguiente, no es necesaria una adición de disolventes para la reducción de la viscosidad o para mejorar las propiedades de dispersión de los prepolímeros de poliuretano. La estructura particular de los prepolímeros posibilita la preparación de productos con contenidos en materia sólida extraordinariamente elevados. Además, en virtud de la distribución homogénea de los grupos carboxilo o, respectivamente, carboxilato, en el polímero de poliuretano sólo se requieren pequeñas densidades de carga para la estabilización de las correspondientes dispersiones de base poliuretano.

El prepolímero de poliuretano de la etapa  $a_2$ ) se hace reaccionar en la siguiente etapa de reacción  $a_3$ ) con 0,1 a 1,5% en peso de un componente de neutralización (C) para la neutralización total o parcial de los grupos carboxilo (neutralización directa).

El componente de neutralización (C) se consta de una o varias bases, que sirven para la neutralización total o parcial de los grupos carboxilo. Como bases adecuadas se pueden emplear aminas terciarias tales como N,N-dimetiletanolamina, N-metil-dietanolamina, trietanolamina, N,N-dimetilisopropanolamina, N-metil-diisopropanolamina, triisopropilamina, N-metil-morfolina, N-etil-morfolina, trietilamina, amoniaco o hidróxidos alcalinos tales como hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio. Preferentemente se emplean aminas terciarias y, especialmente, trietilamina.

El componente de neutralización (C) se presenta preferentemente en una cantidad tal que el grado de neutralización referido a los grupos carboxilo libres del prepolímero de poliuretano se encuentra en 70 a 100% en equivalentes, preferentemente en 80 a 90% en equivalentes. En la neutralización, a partir de los grupos carboxilo se forman grupos carboxilato, los cuales sirven para la modificación aniónica o, respectivamente, estabilización de las dispersiones de poliuretano. La etapa de reacción  $a_3$ ) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 40 a 60°C, especialmente a aproximadamente 50°C.

El prepolímero de poliuretano neutralizado de la etapa  $a_3$ ) se dispersa en la subsiguiente etapa de reacción  $a_4$ ) en 10 a 60% en peso de agua, la cual para la formulación *in situ* contiene además, eventualmente, 0,1 a 70% en peso de un componente de formulación (F), constituido, por ejemplo, por sustancias de relleno, pigmentos, suavizantes, materiales de fibras y/u otros aditivos habituales tales como, por ejemplo, coadyuvantes de dispersión, coadyuvantes reológicos, desespumantes, inductores de adherencia, agentes anticongelantes, agentes protectores de las llamas, anti-oxidantes, estabilizantes UV, bactericidas, fungicidas, conservantes u otros polímeros o, respectivamente, dispersiones de polímeros y polvos de polímeros redispersables.

El componente de formulación (F), antes de la dispersión conforme a la etapa de reacción  $a_4$ ) se puede incorporar por agitación, total o parcialmente en el prepolímero de poliuretano, en caso en que el procedimiento de producción no se vea afectado por ello.

## ES 2 235 973 T5

De forma alternativa con esto, el componente de formulación (F), en el caso de una formulación convencional, sólo se puede incorporar total o parcialmente en la dispersión del polímero híbrido de poliuretano recién terminada, una vez finalizada la etapa de reacción b<sub>2</sub>).

5 El grado de dureza del agua utilizada tiene poca importancia, por lo que no es necesaria la utilización de agua destilada, desionizada o, respectivamente, desmineralizada. Elevados grados de dureza provocan una reducción más de la absorción de agua de las dispersiones de base poliuretano y de las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano, sin influir negativamente sobre sus propiedades del material.

10 En la dispersión, el prepolímero de poliuretano neutralizado se traslada al medio de dispersión, formando en este caso una dispersión de prepolímero de poliuretano. El prepolímero de poliuretano neutralizado forma en este caso micelas, las cuales presentan en la superficie grupos carboxilato estabilizantes y, en el interior, grupos isocianato reactivos. Todos los iones conjugados catiónicos de los grupos carboxilato aniónicos se encuentran disueltos en el medio de dispersión. Las expresiones “dispersionado” o, respectivamente “dispersión” comprenden que junto a componentes  
15 dispersionados con estructura micelar puede haber contenidos también componentes solvatizados y/o suspendidos. Para trasladar el prepolímero de poliuretano a la fase acuosa se puede incorporar el prepolímero de poliuretano al medio de dispersión o el medio de dispersión se puede incorporar al prepolímero de poliuretano (procedimiento inverso). La etapa de reacción a<sub>4</sub>) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 30 a 50°C, en especial de aproximadamente 40°C.

20 Alternativamente al modo de proceder descrito, las etapas a<sub>3</sub>) y a<sub>4</sub>) se pueden unir de tal manera, que el componente de neutralización (C) se añade al agua en la cual el prepolímero de poliuretano, no neutralizado, se dispersa de forma correspondiente a la etapa de reacción a<sub>4</sub>) (neutralización indirecta).

25 La dispersión del prepolímero de poliuretano de la etapa a<sub>4</sub>) se hace reaccionar en la siguiente etapa de reacción A<sub>5</sub>) con 0,1 a 2% en peso de un componente alargador de cadenas (D) y, eventualmente, con 0,05 a 1% en peso de un componente de detención de cadenas (E). La proporción del componente de detención de cadenas (E) es preferentemente inferior al 20% en peso, especialmente inferior al 10% en peso, referido a la cantidad total de los componentes (D) y (E). La etapa de reacción a<sub>4</sub>) se lleva a cabo a una temperatura preferida de 30 a 50°C, especialmente a aproximadamente 40°C.  
30

El componente alargador de cadenas (D) se compone de al menos una poliamina con dos o varios grupos amino reactivos frente a poliisocianatos. Poliaminas adecuadas son, por ejemplo, dihidrazida del ácido adípico, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, dipropilentriamina, hexametildiamina, hidrazina, isoforonadiamina, N-(2-amino-etil)-2-aminoetanol, aductos de sales del ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico (AMPS) y etilen-diamina, aductos de sales del ácido (meta)acrílico y etilen-diamina o combinaciones arbitrarias de estas poliaminas. Preferentemente se emplean aminas primarias difuncionales y, especialmente, etilendiamina.  
35

40 El componente de detención de cadenas (E) se compone de al menos una monoamina con un grupo amino reactivo frente a poliisocianatos. Monoaminas adecuadas son, por ejemplo, etilamina, dietilamina, n-propilamina, di-n-propilamina, isopropilamina, diisopropilamina, n-butilamina, di-n-butilamina, etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, morfolina, piperidina, pirrolidina o combinaciones arbitrarias de estas poliaminas. Preferentemente se emplean aminas primarias mono-funcionales y, especialmente, isopropilamina.  
45

El componente alargador de cadenas (D) conforme a una forma de ejecución preferida se emplea en una cantidad tal, que el grado de alargamiento de cadenas referido a los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano se sitúa en 50 a 100% en equivalentes, preferentemente en 70 a 80% en equivalentes. El componente de detención de cadenas (E) se emplea eventualmente en una cantidad tal, que el grado de detención de cadenas referido a los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano se sitúa en 1 a 20% en equivalentes, preferentemente en 5 a 10% en equivalentes. En el caso de la utilización del componente alargador de cadenas (D) y del componente de detención de cadenas (E), los componentes se pueden añadir a la dispersión del prepolímero de poliuretano de la etapa a<sub>4</sub>) bien sea sucesiva o simultáneamente o, respectivamente, como mezcla. El componente alargador de cadenas (D) y el componente de detención de cadenas (E) se pueden diluir en partes de agua separadas previamente, en proporciones en peso de 1:1 hasta 1:10, para reprimir la exotermia adicional por la hidratación de las aminas.  
50  
55

El alargamiento de cadenas de la dispersión del prepolímero de poliuretano conduce a la constitución de la masa molecular dentro de las micelas y a la formación de una dispersión de poliurea-poliuretano de elevada masa molecular. El componente alargador de cadenas (D) reacciona, en este caso, con grupos isocianato reactivos de manera esencialmente más rápida que el agua. La detención de cadenas de la dispersión del prepolímero de poliuretano conduce a la interrupción de la constitución de la masa molecular dentro de las micelas y a la formación de una dispersión de poliurea-poliuretano con menor masa molecular. El componente de detención de cadenas (E) reacciona en este caso con grupos isocianato reactivos de manera esencialmente más rápida que el agua. A continuación de la etapa de reacción a<sub>5</sub>), los grupos isocianato libres, eventualmente aún presentes, sufren con el agua un alargamiento de sus cadenas.  
60  
65

## ES 2 235 973 T5

El contenido en materia sólida del polímero de poliuretano constituido por los componentes (A) a (E) se ajusta especialmente a 40 hasta 70% en peso, preferentemente a 50 hasta 60% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión de base poliuretano pura. El contenido en materia sólida del polímero de poliuretano constituido por los componentes (A) a (E) se ajusta especialmente a 10 hasta 50% en peso, preferentemente a 20 hasta 40% en peso y, el contenido en materia sólida del componente de formulación (F), especialmente a 10 hasta 70% en peso, preferentemente 20 hasta 60% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión de base poliuretano formulada *in situ* o de forma convencional.

El contenido en grupos carboxilato en el polímero de poliuretano a base de los componentes (A) a (E) se ajusta especialmente en 10 hasta 40 meq·(100 g)<sup>-1</sup>, preferentemente en 15 hasta 35 meq·(100 g)<sup>-1</sup>. El polímero de poliuretano a base de los componentes (A) a (E) presenta preferentemente un índice de acidez de 5 a 25 mg de KOH·g<sup>-1</sup>, especialmente 7,5 a 22,5 mg de KOH·g<sup>-1</sup>.

El polímero de poliuretano presenta por lo regular una masa molecular media de 25.000 hasta 250.000 Dalton. Los datos correspondientes se refieren a la media numérica  $M_n$  y a las mediciones con ayuda de la cromatografía de penetración en gel (GPC).

El tamaño medio de partículas de las micelas del polímero de poliuretano es especialmente de 100 a 500 nm, preferentemente 200 a 400 nm. Los datos correspondientes se refieren a mediciones con ayuda de la espectroscopia de correlación de fotones (PCS).

La viscosidad según Brookfield de la dispersión de base poliuretano es preferentemente menor que 300 mPa·s, especialmente menor que 150 mPa·s (LV, 20°C, husillo 1, 60 rpm).

Para la ulterior realización de este procedimiento aplicando las técnicas habituales en polimerizaciones, en la etapa de reacción b<sub>1</sub>) la dispersión de base poliuretano de la etapa a<sub>5</sub>) se trata con una mezcla preparada previamente de 3 a 60% en peso del componente monómero (G) y 0,01 a 1% en peso del componente iniciador (H). La relación molar de iniciador/monómero de los componentes (H) y (G) se ajusta preferentemente en el intervalo de 0,001 a 0,05. La etapa de reacción b<sub>1</sub>) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 15 a 35°C, especialmente a 20 hasta 30°C. Conforme a una forma de realización preferida, una parte del agua de la etapa a<sub>4</sub>) se añade en la etapa b<sub>1</sub>) para ajustar el contenido en materia sólida.

El componente monómero (F) se compone de uno o varios monómeros con uno o varios dobles enlaces polimerizables por radicales.

Monómeros adecuados son, por ejemplo, el ácido acrílico y sus derivados tales como amida del ácido acrílico, dimetilamida del ácido acrílico, nitrilo del ácido acrílico, metiléster del ácido acrílico, etiléster del ácido acrílico, viniléster del ácido acrílico, propiléster del ácido acrílico, isopropiléster del ácido acrílico, butiléster del ácido acrílico, isobutiléster del ácido acrílico, terc-butiléster del ácido acrílico, hexil-éster del ácido acrílico, ciclohexiléster del ácido acrílico, octiléster del ácido acrílico, (2-etilhexiléster) del ácido acrílico, (3,3,5-trimetilhexiléster) del ácido acrílico, dodeciléster del ácido acrílico, isododeciléster del ácido acrílico, octadeciléster del ácido acrílico así como (2-hidroxi-éter) del ácido acrílico, (hidroxipropiléster) del ácido acrílico (mezcla de isómeros), [(2-dimetilamino)-etiléster] del ácido acrílico, [(3-dimetilamino)-propiléster] del ácido acrílico, sal de potasio de (3-sulfopropiléster) del ácido acrílico, ácido metacrílico y sus derivados tales como ácido metacrílico, anhídrido del ácido metacrílico, amida del ácido metacrílico, dimetilamida del ácido metacrílico, nitrilo del ácido metacrílico, metiléster del ácido metacrílico, etiléster del ácido metacrílico, viniléster del ácido metacrílico, propiléster del ácido metacrílico, isopropiléster del ácido metacrílico, butiléster del ácido metacrílico, isobutiléster del ácido metacrílico, terc-butil-éster del ácido metacrílico, hexiléster del ácido metacrílico, ciclohexiléster del ácido metacrílico, octiléster del ácido metacrílico, (2-etilhexiléster) del ácido metacrílico, dodeciléster del ácido metacrílico, isododeciléster del ácido metacrílico, octadeciléster del ácido metacrílico, benciléster del ácido metacrílico, así como (2-hidroxi-éter) del ácido metacrílico, (hidroxipropiléster) del ácido metacrílico (mezcla de isómeros), [(2-dimetilamino)-etiléster] del ácido metacrílico, 2,3-epoxipropiléster del ácido metacrílico, [2-(acetoacetoxi)-etiléster] del ácido metacrílico, sal de potasio de (3-sulfopropiléster) del ácido metacrílico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano-1-sulfónico (AMPS) y sus sales; pero también estireno y sus derivados tales como metilestireno, etilestireno, divinilbenceno. Junto a ello, también se pueden emplear ésteres del ácido (meta) acrílico con un doble enlace polimerizable por radicales en base de metoxipoli-éterenglicol, ésteres del ácido (meta) acrílico con dos o más dobles enlaces polimerizables por radicales en base de polioles polímeros de bajo peso molecular y/o de alto peso molecular, o también viniltriisopropoxisilano (CoatOSil® 1706, razón social Witco) y gamma-metacrililoiloxipropil-triisopropoxisilano (CoatOSil® 1757, razón social Witco). Fundamentalmente, son igualmente adecuados vinilhalogenuros tales como cloruro de vinilo, ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo, 1,3-butadieno, isopreno, así como el anhídrido del ácido maleico y sus derivados. Se emplean preferentemente ácido acrílico y sus derivados y/o ácido metacrílico y sus derivados y/o estireno y sus derivados, sin embargo, preferentemente, combinaciones de 5 a 95% en peso de metilmetacrilato y 5 a 95% en peso de n-butilacrilato o combinaciones de 5 a 25% en peso de ésteres hidroxialquílicos del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico y 75 a 95% en peso de otros monómeros con uno o varios dobles enlaces polimerizables por radicales.

El componente iniciador (G) está constituido por al menos un iniciador de radicales lipófilo, el cual a una temperatura de descomposición en el intervalo de 40 a 120°C presenta un tiempo de semivida de una hora.

## ES 2 235 973 T5

Iniciadores adecuados son, por ejemplo, peróxidos inorgánicos tales como peroxodisulfato de amonio, peroxodisulfato de sodio, peroxodisulfato de potasio, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos tales como percarbonatos, peróxidos de diacilo tales como peróxido de dibenzóilo, peróxidos de alquilo tales como hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumol, peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-terc-butilo, peróxidos de acilalquilo tales como peróxibenzoato de terc-butilo, azoiniciadores tales como 2,2'-azobis(2-metilbutiro-nitrilo), 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) o, respectivamente, 2,2'-azoisobutironitrilo. Preferentemente se emplean iniciadores de radicales con uno o varios grupos azo o perojo, los cuales a una temperatura de descomposición de 70 a 90°C presentan un tiempo de semivida de 1 hora. De modo particularmente preferido se emplea 2,2'-azoisobutironitrilo.

En la siguiente etapa de reacción  $b_2$ ), por la descomposición térmica del componente (H) en el interior de las micelas de la dispersión de base poliuretano se lleva a cabo una polimerización por radicales del componente (G). La etapa de reacción  $b_2$ ) se lleva a cabo preferentemente a una diferencia de temperaturas de  $\pm 10^\circ\text{C}$  referido a la temperatura a la cual el componente (H) presenta un tiempo de semivida de 1 hora. En el caso de utilizar 2,2'-azoisobutironitrilo como componente (H), la etapa de reacción  $b_2$ ) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de  $80 \pm 10^\circ\text{C}$ . La polimerización en emulsión en la etapa de reacción  $b_2$ ) se lleva a cabo preferentemente sin otros emulsionantes. Conforme a una forma de realización preferida, una vez finalizada la polimerización, la dispersión del polímero híbrido de poliuretano, acabada, se enfría y se filtra por un filtro de  $100\ \mu\text{m}$ , separándose totalmente en este caso la espuma endurecida eventualmente presente.

La ventaja de este método de producción está en que los monómeros y el iniciador se pueden añadir juntos a la temperatura ambiente, y que para su estabilización en la dispersión de base poliuretano no son necesarios ningún tipo de emulsionantes (agentes tensoactivos) adicionales.

Los monómeros y el iniciador se emulsionan por las micelas de la dispersión de poliuretano. En la polimerización por radicales se forma en el interior de las micelas una *estructura reticular interpenetrante* de resinas de poliuretano y resinas polímeras, unidas entre sí por una reticulación física.

En la hibridación, habitualmente se reduce de forma considerable la densidad de carga o, respectivamente, el número de grupos carboxilato en el polímero híbrido de poliuretano [ $\text{meq}\cdot(100\ \text{g})^{-1}$ ]. La densidad de carga de las micelas de la dispersión de base poliuretano o, respectivamente, de los polímeros de poliuretano modificados aniónicamente, en cualquier caso es lo suficientemente elevada como para poder estabilizar adicionalmente de modo suficiente, tanto los monómeros como también los polímeros producidos a partir de los monómeros. Por lo tanto, está garantizada la estabilidad frente al almacenamiento de las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano durante espacios de tiempo más prolongados. Las películas de las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano presentan, en comparación con las películas de las dispersiones de base poliuretano en que se fundan, una hidrofilia claramente reducida y, por lo tanto, son menos expansibles por agua.

El polímero puro de los componentes (G) y (H) en la etapa  $b_2$ ) presenta una temperatura de transición vítrea preferida de  $-50$  a  $+100^\circ\text{C}$ , especialmente  $-25$  a  $+25^\circ\text{C}$ . El cálculo se efectúa con ayuda de la ecuación de Fox.

El contenido en materia sólida de polímero híbrido de poliuretano constituido por los componentes (A) a (E), (G) y (H) se ajusta especialmente en 40 a 70% en peso, preferentemente en 50 a 60% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano pura. La relación de los contenidos en materias sólidas participantes de la resina de poliuretano de los componentes (A) a (E) y de la resina polímera de los componentes (G) y (H) se ajusta preferentemente en 20 a 80 hasta 80 a 20% en peso, especialmente en 40 a 60 hasta 60 a 40% en peso. El contenido en materia sólida de polímero híbrido de poliuretano constituido por los componentes (A) a (E), (G) y (H) se ajusta preferentemente en 10 a 50% en peso, preferentemente en 20 a 40% en peso, y el contenido en materia sólida de componente de formulación (F), especialmente en 10 a 70% en peso, preferentemente en 20 a 60% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano formulada *in situ* o convencionalmente.

El contenido en grupos carboxilato en el polímero híbrido de poliuretano de los componentes (A) a (E) se ajusta especialmente en 5 a  $20\ \text{meq}\cdot(100\ \text{g})^{-1}$ , preferentemente en 10 a  $15\ \text{meq}\cdot(100\ \text{g})^{-1}$ . El polímero de poliuretano de los componentes (A) a (E) presenta un índice de acidez preferido de 2,5 a  $12,5\ \text{mg de KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ , especialmente de 5 a  $10\ \text{mg de KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ .

El polímero híbrido de poliuretano presenta por lo regular una masa molecular media de 100.000 a 500.000 Dalton. Los datos correspondientes se refieren a la media numérica  $M_n$  y a mediciones con ayuda de la cromatografía de penetración en gel (GPC).

El tamaño medio de partículas de las micelas del polímero híbrido de poliuretano es especialmente 50 a 500 nm, preferentemente 100 a 400 nm. Los datos correspondientes se refieren a mediciones con ayuda de la espectroscopia de correlación de fotones (PCS).

La viscosidad según Brookfield de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano es preferentemente menor que 200 mPa-s, especialmente menor que 100 mPa-s (LV,  $20^\circ\text{C}$ , husillo 1, 60 rpm).

## ES 2 235 973 T5

La dispersión de polímero híbrido de poliuretano de los componentes (A) a (E), (G) y (H), en el caso de una cantidad de aplicación de 0,8 a 1,6 kg m<sup>-2</sup> muestra una absorción de agua preferida de 1 a 25% en peso de agua destilada, después de 2 d de secado a 23°C y 50% de humedad relativa, así como de 7 d de almacenamiento en agua a 23°C.

El contenido en monómero residual preferido es menor que 0,1% en peso referido a la cantidad total de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano. Los datos correspondientes se refieren a mediciones con ayuda de la cromatografía de gases (GC Headspace).

Las propiedades del material de las películas producidas a partir de las dispersiones de base poliuretano son excelentes. Condicionado por la estructura ideal segmentada linealmente de los polímeros de poliuretano resulta intermolecularmente una estructura de dominios muy acusada y regular de segmentos duros y segmentos blandos. Los segmentos duros se componen de elementos estructurales con grupos uretano y grupos urea rígidos, los cuales ejercen una fuerte interacción entre cadenas. Los segmentos blandos se componen de elementos estructurales flexibles con grupos carbonato, éster y éter, los cuales ejercen una débil interacción entre cadenas. En virtud de su procedimiento de producción, la dispersión de base poliuretano presenta una estructura ideal segmentada de forma lineal. La expresión "estructura ideal segmentada de forma lineal" define en este caso que el polímero de poliuretano posee una estructura lineal y que contiene todos los componentes estructurales en una secuencia regular, a partir de lo cual resultan las particulares propiedades del material de la dispersión de base poliuretano. En el caso de un adecuada conducción del proceso, las excelentes propiedades del material de las dispersiones de base poliuretano se transmiten a las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano. Según se elijan las dispersiones de base poliuretano y los componentes monómeros, se pueden variar en amplios intervalos, casi arbitrariamente, el alargamiento y la resistencia a la tracción. Por la escasa densidad de carga se reduce a un mínimo la hidrofilia de las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano formuladas y no formuladas. Precisamente en el caso de aplicaciones químicas en el ramo de la construcción se requieren aglomerantes con elevada elasticidad que, en estado formulado, no tiendan a la fragilización y puedan resistir una carga permanente de agua.

EL procedimiento utilizado conforme al invento, designado como *High Solids Zero VOC Process*, representa un método general para la producción de dispersiones de base poliuretano y dispersiones de polímero híbrido de poliuretano, confeccionadas a la medida. Las escasas exigencias técnicas del procedimiento y la renuncia total a disolventes orgánicos volátiles y/o no volátiles posibilitan elevados rendimientos espacio/tiempo con bajos costes. El conjunto de características de las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano en lo referente a ausencia de disolventes, contenido en materia sólida, propiedades del material y resistencia al agua son dignas de mención. Cabe destacar, además, la reproducibilidad del procedimiento y la estabilidad al almacenamiento de los productos.

En las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano formuladas *in situ* o de forma convencional se consiguen contenidos en materia sólida extraordinariamente elevados con viscosidades comparativamente bajas. La formulación se puede integrar, en este caso, total o parcialmente en el procedimiento de producción de la dispersión de base poliuretano, o puede tener lugar total o parcialmente después del acabado de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano.

Las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano se caracterizan por la ausencia total de disolventes, contenidos en materia sólida extraordinariamente elevados con viscosidades comparativamente bajas, excelentes propiedades del material (como, por ejemplo, alargamiento, resistencia a la tracción) y un procedimiento de producción técnicamente sencillo.

La dispersión de polímero híbrido de poliuretano conforme al invento, en comparación con los productos conocidos en el estado actual de la técnica, es menos compleja en cuanto a la técnica del proceso, está constituida de forma menos complicada en cuanto a la composición de las sustancias, y representa, por consiguiente, un aglomerante barato para aplicaciones químicas en la construcción que, en sus características y propiedades del material, supera a los productos comercialmente disponibles.

El presente invento se refiere, además, a la utilización de dispersiones de polímero híbrido de poliuretano exentas de disolventes en formulaciones para recubrimientos de suelos para deportes.

Las dispersiones acuosas de polímero híbrido de poliuretano propuestas conforme al invento son adecuadas como aglomerantes en la preparación de formulaciones para recubrimientos de suelos para deportes, especialmente en el caso de las siguientes aplicaciones:

- a) como aglomerantes para capas elásticas constituidas por granulados de goma o fibras, producidas especialmente por granulado de SBR, EPDM, EVA o de reciclado, de granulometría 0,5 a 50 mm, o por fibras de 0,1 a 50 mm de longitud. Eventualmente, estas capas elásticas pueden contener, además, sustancias minerales adicionales de granulometría 1 a 20 mm.
- b) como inductores de adherencia o imprimación sobre sustratos (tales como, por ejemplo, asfalto, sustratos ligados con cemento, madera o pavimentos de madera) de recubrimientos de suelos para deportes.

## ES 2 235 973 T5

- c) para recubrimientos por proyección sobre sustratos elásticos (por ejemplo esterillas de granulado de goma) o rígidos (por ejemplo asfalto), los cuales eventualmente pueden contener, además, 5 a 80% en peso de sustancias de relleno estructurales (como, por ejemplo, granulado de SBR, EPDM o PVC, fragmentos de PU).
- 5 d) como recubrimientos extensibles sobre sustratos elásticos (por ejemplo esterillas de granulado de goma) o rígidos (por ejemplo asfalto u hormigón), pudiendo tener lugar la aplicación en una o varias capas, así como eventualmente con incorporación de un granulado por diseminación (especialmente granulado de EPDM, 1 a 4 mm).
- 10 e) como masas aplicables con espátula para el cierre de poros de sustratos (por ejemplo, pavimentos de granulado de goma prefabricados o constituidos en el sitio) de pavimentos para deportes, para la subsiguiente aplicación de un recubrimiento extensible o para la construcción de recubrimientos estructurales por proyección, impermeables al agua.
- 15 f) como pegamentos para encolar capas elásticas prefabricadas (por ejemplo esterillas de granulado de goma, prefabricadas) sobre asfalto o sobre sustratos ligados con cemento de pavimentos para deportes.
- g) para el sellado (eventualmente de forma pigmentada) de pavimentos para deportes para incrementar la resistencia al desgaste, resistencia a la intemperie, resistencia del tono de color, o resistencia a los productos químicos
- 20 o, respectivamente para el ajuste de brillo y de la resistencia al deslizamiento.

Empleando estabilizante UV del tipo de aminas estéricamente impedidas en concentraciones de 0,1 a 1,0% en peso, referido a la masa total de la formulación, se puede incrementar sensiblemente la resistencia a la formación de tiza y a las aguas de larga duración (agua caliente a aproximadamente 50°C) de las formulaciones a base de dispersiones de polímero híbrido de poliuretano. Esto se pudo demostrar claramente en un aparato concebido especialmente para este fin, en un clima extremo (radiación UV intensa, temperatura elevada, lluvia simultánea). También sobre recubrimientos convencionales protegidos del mismo modo (que contienen isocianatos), se pudo conseguir una notable mejora.

En el caso de los estabilizantes UV utilizados, se trata de sistemas de tipo HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) tales como, por ejemplo, 1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidiniléster del ácido didecanoico (HALS I) o 2,2,6,6-tetrametil-1-isooctiloxi-4-piperidiniléster del ácido didecanoico (HALS II). Preferente-mente se emplean tipos HALS-I. En combinación con estabilizantes UV de tipo HALS, se pueden utilizar también absorbentes UV tales como, por ejemplo, hidroxipentilbenzotriazoles sustituidos, hidroxifenil-s-triazinas, y antioxidantes tales como, por ejemplo, 2,6-di-terc-butilfenoles sustituidos.

Las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano formuladas conforme al invento se pueden depositar en este caso, según la aplicación, en capas con un grosor total de 0,1 a 50 mm sobre sustratos elásticos o rígidos. Para ello, por lo regular, son necesarios 0,1 a 10,0 kg de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano formulada, por m<sup>2</sup> de la superficie a recubrir, y por etapa de trabajo.

Aun cuando la dispersión de polímero híbrido de poliuretano formulada conforme al invento se pueda emplear en forma de uno o dos componentes, la forma de un solo componente se debe considerar como preferida debido a la mejor capacidad de manipulación. En el caso de una aplicación en forma de dos componentes, las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano exentas de disolventes, formuladas conforme al invento, se emplean como componente aglomerante, y los poliisocianatos emulsionables en agua, como componente endurecedor.

Además de esto, en principio también es posible combinar las formulaciones en base de dispersiones de polímero híbrido de poliuretano, conformes al invento, con formulaciones en base de dispersiones de poliuretano exentas de disolventes, dispersiones polímeras, polvos polímeros redispersables o polímeros no acuosos. Este tipo de dispersiones de poliuretano exentas de disolventes se describen en la solicitud de patente alemana DE 198 12 751.0. Formulaciónes en base de estas dispersiones de poliuretano exentas de disolventes se describen en la solicitud de patente alemana DE 198 33 819.8.

Junto a esta capacidad de elaboración mejorada, así como a la excelente compatibilidad con el medio ambiente, las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano propuestas conforme al invento hacen posibles, además, las siguientes propiedades ventajosas del producto en lo referente a los correspondientes pavimentos para deportes:

- Las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción, alargamiento) de las películas del producto son, en contra de lo esperado, al menos igual, generalmente incluso claramente mejores que en los sistemas que contienen isocianatos.
- Todos los sistemas muestran una estabilidad UV y de los colores muy buena, de manera que en el caso de capas elásticas coloreadas, sin sobrecapas, se puede renunciar a un sellado. Los sistemas convencionales habituales en el mercado presentan una resistencia UV y a la intemperie claramente menor.
- En su aplicación se pueden depositar mayores grosores de capa que en el caso de los sistemas que contienen isocianatos y que endurecen con la humedad del aire.

- La viscosidad posee una menor dependencia con la temperatura, que en el caso de los sistemas convencionales.
- La estabilidad frente a la hidrólisis es también inesperadamente elevada, también sin reticulación posterior.
- Se obtiene una adherencia ilimitada en el interior de cada una de las capas de los sistemas antes mencionados.
- En comparación con sistemas convencionales, cabe resaltar un mayor brillo de color con menos tendencia a la formación de tiza.
- Las formulaciones para inductores de adherencia, recubrimientos por extensión, recubrimientos por proyección, aglomerantes, pegamento y material aplicable con espátula fueron elaborados en el exterior. Duración, estabilidad UV, adherencia de las capas, estabilidad al agua, estabilidad a la intemperie, etc. se pudieron enjuiciar en la realidad. Se pudieron confirmar los resultados obtenidos en el laboratorio.
- En el recubrimiento estructural por proyección, el secado de una etapa de proyección (aprox. 2-6 h según las condiciones) tiene lugar de forma significativamente más rápida que en el caso de los recubrimientos estructurales por proyección que contienen disolventes e isocianatos, habituales en el mercado (~ 24 h). Esto tiene como consecuencia, que superficies de dimensiones adecuadas se pueden recubrir sin problemas en un día, en dos etapas de proyección. Para el operario esto significa un gran ahorro de tiempo, de lo que resulta un abaratamiento del montaje. Esto es de gran importancia sobre todo para superficies pequeñas (< 2000 m<sup>2</sup>).
- Las extraordinariamente buenas propiedades mecánicas de los recubrimientos en base de dispersiones de polímero híbrido de poliuretano permiten también concebir nuevos sistemas con espesores de capa claramente menores para el sector deportivo exterior e interior.

Las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano conformes al invento se pueden emplear, además, en el sector de la construcción como aglomerantes de un solo componente, exentos de isocianatos y exentos de disolventes o, respectivamente, como productos acabados. En el caso de estas aplicaciones químicas para el sector de la construcción, se trata de recubrimientos, sustancias impermeabilizantes, pegamentos, barnices o membranas para las superficies de materiales de construcción minerales tales como hormigón, yeso, cemento, así como vidrio, madera, papel, metal o material sintético. La aplicación de las dispersiones de poliuretano conformes al invento se efectúa con los métodos conocidos en la tecnología de los barnices, como por ejemplo inundar, regar, aplicar con rasqueta, proyectar, aplicar con brocha, sumergir, laminar.

Los ejemplos siguientes deben ilustrar con más detalle el invento.

## Ejemplos de producción A

### Ejemplo A.1

#### *Dispersión de base poliuretano, exenta de disolventes*

(Base: polipropilenglicol de masa molecular 2000 Dalton)

En un matraz de cuatro bocas equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, termómetro y cobertura de nitrógeno, se agita una mezcla de 100,00 g de un polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 56,1 mg de KOH·g<sup>-1</sup> (nombre comercial Acclaim® 2200 de la razón social Arco Chemical, low monol type) y 35,49 g de diisocianato de isoforona (nombre comercial Vestanat IPDI de la razón social Degussa-Hüls) bajo cobertura de nitrógeno, durante 2 h a 80-90°C, en presencia de 0,1 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL) como catalizador. Tras la adición al preaducto de 4,00 g de ácido dimetilolpropiónico finamente molido (nombre comercial DMPA® de la razón social Mallinckrodt), se sigue agitando la mezcla bajo cobertura de nitrógeno a 80-90°C, hasta que se alcanza el contenido en NCO calculado (en teoría: 4,81% en peso, NCO/OH = 2,00). El transcurso de la reacción se sigue por acidimetría.

Después de enfriar a 60°C, el prepolímero se neutraliza directamente con 2,72 g (90% en equivalentes) de trietilamina. 142,21 g del prepolímero se dispersan después, bajo intensa agitación, en 146,04 g de agua y, a continuación, para la construcción de la dispersión de poliuretano se somete a una prolongación de cadena con 3,83 g (80% en equivalentes) de etilendiamina.

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

## ES 2 235 973 T5

|    |                                |                                |
|----|--------------------------------|--------------------------------|
|    | Aspecto                        | Líquido lechoso blanco         |
|    | Contenido en materia sólida    | aproximadamente 50% en peso    |
| 5  | pH                             | 7,5                            |
|    | Viscosidad Brookfield          | 172 mPa·s (20°C)               |
|    | Tamaño medio de las partículas | 309 nm                         |
| 10 | Densidad de carga              | 18,4 meq·(100 g) <sup>-1</sup> |

### Ejemplo A.2

*Dispersión de polímero híbrido de poliuretano, exenta de disolventes*

(n-butilacrilato : metilmetacrilato = 70 : 30, T<sub>g</sub> = - 22°C)

En un recipiente con doble camisa, equipado con termostato, mecanismo agitador, refrigerante de reflujo y termómetro interno se disponen previamente 292,08 g de la dispersión de base poliuretano, exenta de disolvente, del Ejemplo A.1 y se diluye con 146,04 g de agua. En un recipiente separado se prepara una mezcla de 101,09 g de n-butilacrilato, 43,33 g de metil-metacrilato y 1,62 g de 2,2'-azoisobutironitrilo (relación en moles de iniciador/monómero 0,00808) y con ayuda de una bomba de dosificación se añade durante 1 h a la dispersión de base poliuretano diluida. La mezcla de reacción se calienta entonces lentamente a 50 hasta 60°C y después del inicio de la reacción de polimerización se sigue agitando durante 5 h más a 80-90°C.

Se obtiene una dispersión estable de polímero híbrido de poliuretano con las siguientes características:

|    |                                |                               |
|----|--------------------------------|-------------------------------|
|    | Aspecto                        | Líquido lechoso blanco        |
|    | Contenido en materia sólida    | aproximadamente 50% en peso   |
| 35 | pH                             | 7,5                           |
|    | Viscosidad Brookfield          | 98,5 mPa·s (20°C)             |
| 40 | Tamaño medio de las partículas | 204 nm                        |
|    | Densidad de carga              | 9,2 meq·(100 g) <sup>-1</sup> |

### Ejemplo A.3

*Dispersión de polímero híbrido de poliuretano, exenta de disolventes*

(n-butilacrilato : metilmetacrilato = 65 : 35, T<sub>g</sub> = - 16°C)

La realización tiene lugar análogamente al Ejemplo A.2. Se emplean 93,87 g de n-butilacrilato, 50,55 g de metil-metacrilato y 1,62 g de 2,2'-azoisobutironitrilo (relación en moles de iniciador/monómero 0,00798).

Se obtiene una dispersión estable de polímero híbrido de poliuretano con las siguientes características:

|    |                             |                             |
|----|-----------------------------|-----------------------------|
|    | Aspecto                     | Líquido lechoso blanco      |
|    | Contenido en materia sólida | aproximadamente 50% en peso |
|    | pH                          | 7,5                         |
| 65 | Viscosidad Brookfield       | 103,0 mPa·s (20°C)          |

## ES 2 235 973 T5

|                                |                               |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Tamaño medio de las partículas | 204 nm                        |
| Densidad de carga              | 9,2 meq·(100 g) <sup>-1</sup> |

5

### Ejemplo A.4

10 *Dispersión de polímero híbrido de poliuretano, exenta de disolventes*

(n-butilacrilato : metilmetacrilato = 60 : 40, T<sub>g</sub> = - 10°C)

15 La realización tiene lugar análogamente al Ejemplo A.2. Se emplean 86,65 g de n-butilacrilato, 57,77 g de metilmetacrilato y 1,62 g de 2,2'-azoisobutironitrilo (relación en moles de iniciador/monómero 0,00788).

Se obtiene una dispersión estable de polímero híbrido de poliuretano con las siguientes características:

20

|                                |                               |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Aspecto                        | Líquido lechoso blanco        |
| Contenido en materia sólida    | aproximadamente 50% en peso   |
| pH                             | 7,5                           |
| Viscosidad Brookfield          | 103,5 mPa·s (20°C)            |
| Tamaño medio de las partículas | 191 nm                        |
| Densidad de carga              | 9,2 meq·(100 g) <sup>-1</sup> |

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 1: Propiedades del material de las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano exentas de disolventes

| Ejemplo                                                | A.1<br>PUD         | A.2<br>PUPHD       | A.3<br>PUPHD       | A.4<br>PUPH        |
|--------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Tensión a 100% de alargamiento $\sigma_{100}$          | 2,09 MPa           | 1,11 MPa           | 1,66 MPa           | 2,13 MPa           |
| Tensión a 300% de alargamiento $\sigma_{300}$          | 3,95 MPa           | 2,05 MPa           | 3,30 MPa           | 4,36 MPa           |
| Tensión a 500% de alargamiento $\sigma_{500}$          | 6,96 MPa           | 3,16 MPa           | 5,83 MPa           | 8,20 MPa           |
| Resistencia a la tracción $\sigma_M$                   | 24,84 MPa          | 6,26 MPa           | 10,58 MPa          | 13,30 MPa          |
| Alargamiento a la resistencia de tracción $\epsilon_M$ | 862 %              | 790 %              | 681 %              | 643 %              |
| Absorción de agua                                      | aprox. 27% en peso | aprox. 19% en peso | aprox. 19% en peso | aprox. 19% en peso |

PUD = dispersión de base poliuretano, exenta de disolventes  
PUPHD = dispersión de polímero híbrido de poliuretano, exenta de disolvente

- 10 Ensayo del material según DIN EN-ISO 527-3: 500  $\mu\text{m}$  de espesor de la película húmeda, 7 d de secado en clima normal
- Absorción de agua (método propio): cantidad aplicada 0,8 kg m<sup>-2</sup>, 2 d de secado en clima normal y 7 d de almacenamiento en agua a 23°C
- Clima normal: 23°C, 50% de humedad relativa del aire

## ES 2 235 973 T5

### Ejemplo A.5

#### Dispersión de base poliuretano, exenta de disolventes

5 (Base: polipropilenglicol de masa molecular 3000 Dalton)

En un matraz de cuatro bocas equipado con agitador KPG, refrigerante de reflujo, termómetro y cobertura de nitrógeno, se agita una mezcla de 100,00 g de un polipropilenglicol con un índice de hidroxilo de 56,1 mg de KOH·g<sup>-1</sup> (nombre comercial Voranol® P2000 de la razón social Dow Chemical) y 26,75 g de diisocianato de isoforona (nombre comercial Vestanat IPDI de la razón social Degussa-Hüls) bajo cobertura de nitrógeno, durante 2 h a 80-90°C, en presencia de 0,1 g de dilaurato de dibutil-estaño (DBTL) como catalizador.

Tras la adición al preaducto de 3,60 g de ácido dimetilol-propiónico finamente molido (nombre comercial DMPA® de la razón social Mallinckrodt), se sigue agitando la mezcla bajo cobertura de nitrógeno a 80-90°C, hasta que se alcanza el contenido en NCO calculado (en teoría: 3,88% en peso, NCO/OH = 2,00). El transcurso de la reacción se sigue por acidimetría.

Después de enfriar a 60°C, el prepolímero se neutraliza directamente con 2,44 g (90% en equivalentes) de trietilamina. 132,79 g del prepolímero se dispersan después, bajo intensa agitación, en 135,68 g de agua y, a continuación, para la construcción de la dispersión de poliuretano se somete a una prolongación de cadena con 2,89 g (80% en equivalentes) de etilendiamina.

Se obtiene una dispersión estable de base poliuretano con las siguientes características:

25

| Aspecto                        | Líquido lechoso blanco         |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Contenido en materia sólida    | aproximadamente 50% en peso    |
| pH                             | 7,5                            |
| Viscosidad Brookfield          | 254 mPa·s (20°C)               |
| Tamaño medio de las partículas | 345 nm                         |
| Densidad de carga              | 17,8 meq·(100 g) <sup>-1</sup> |

30

35

### 40 Ejemplo A.6

#### Dispersión de base poliuretano, exenta de disolventes

45 (n-butilacrilato : metilmetacrilato = 70 : 30, T<sub>g</sub> = - 22°C)

La realización tiene lugar análogamente al Ejemplo A.2. Se emplean 271,36 g de la dispersión de base poliuretano del Ejemplo A.5, 135,68 g de agua, 93,92 g de n-butilacrilato, 40,25 g de metilmetacrilato y 1,51 g de 2,2'-azoisobutironitrilo (relación en moles de iniciador/monómero 0,00808).

50 Se obtiene una dispersión estable de polímero híbrido de poliuretano con las siguientes características:

55

| Aspecto                        | Líquido lechoso blanco        |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Contenido en materia sólida    | aproximadamente 50% en peso   |
| pH                             | 7,5                           |
| Viscosidad Brookfield          | 105,5 mPa·s (20°C)            |
| Tamaño medio de las partículas | 217 nm                        |
| Densidad de carga              | 8,9 meq·(100 g) <sup>-1</sup> |

60

65

## ES 2 235 973 T5

### Ejemplo A.7

*Dispersión de base poliuretano, exenta de disolventes*

5 (n-butilacrilato : metilmetacrilato = 65 : 35,  $T_g = -16^\circ\text{C}$ )

La realización tiene lugar análogamente al Ejemplo A.2. Se emplean 271,36 g de la dispersión de base poliuretano del Ejemplo A.5, 135,68 g de agua, 87,21 g de n-butilacrilato, 46,96 g de metilmetacrilato y 1,51 g de 2,2'-azoisobutironitrilo (relación en moles de iniciador/monómero 0,00798).

10

Se obtiene una dispersión estable de polímero híbrido de poliuretano con las siguientes características:

15

| Aspecto                        | Líquido lechoso blanco        |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Contenido en materia sólida    | aproximadamente 50% en peso   |
| pH                             | 7,5                           |
| Viscosidad Brookfield          | 142,0 mPa·s (20°C)            |
| Tamaño medio de las partículas | 297 nm                        |
| Densidad de carga              | 8,9 meq·(100 g) <sup>-1</sup> |

25

### Ejemplo A.8

30

*Dispersión de base poliuretano, exenta de disolventes*

(n-butilacrilato : metilmetacrilato = 60 : 40,  $T_g = -10^\circ\text{C}$ )

35

La realización tiene lugar análogamente al Ejemplo A.2. Se emplean 271,36 g de la dispersión de base poliuretano del Ejemplo A.5, 135,68 g de agua, 80,50 g de n-butilacrilato, 53,67 g de metilmetacrilato y 1,51 g de 2,2'-azoisobutironitrilo (relación en moles de iniciador/monómero 0,00788).

40

Se obtiene una dispersión estable de polímero híbrido de poliuretano con las siguientes características:

45

| Aspecto                        | Líquido lechoso blanco        |
|--------------------------------|-------------------------------|
| Contenido en materia sólida    | aproximadamente 50% en peso   |
| pH                             | 7,5                           |
| Viscosidad Brookfield          | 143,5 mPa·s (20°C)            |
| Tamaño medio de las partículas | 298 nm                        |
| Densidad de carga              | 8,9 meq·(100 g) <sup>-1</sup> |

50

55

60

65

Tabla 2: Propiedades del material de las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano exentas de disolventes

| Ejemplo                                                | A.5<br>PUD         | A.6<br>PUPHD       | A.7<br>PUPHD       | A.8<br>PUPH        |
|--------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Tensión a 100% de alargamiento $\sigma_{100}$          | 1,17 MPa           | 0,49 MPa           | 0,78 MPa           | 0,76 MPa           |
| Tensión a 300% de alargamiento $\sigma_{300}$          | 2,52 MPa           | 1,14 MPa           | 1,79 MPa           | 1,80 MPa           |
| Tensión a 500% de alargamiento $\sigma_{500}$          | 3,84 MPa           | 1,80 MPa           | 3,43 MPa           | 3,03 MPa           |
| Resistencia a la tracción $\sigma_M$                   | 12,69 MPa          | 5,88 MPa           | 8,72 MPa           | 7,55 MPa           |
| Alargamiento a la resistencia de tracción $\epsilon_M$ | 1183 %             | 1123 %             | 960 %              | 735 %              |
| Absorción de agua                                      | aprox. 30% en peso | aprox. 20% en peso | aprox. 20% en peso | aprox. 20% en peso |

PUD = dispersión de base poliuretano, exenta de disolventes

PUPHD = dispersión de polímero híbrido de poliuretano, exenta de disolventes

Ensayo del material según DIN EN-ISO 527-3: 500  $\mu\text{m}$  de espesor de la película húmeda, 7 d de secado en clima normal

Absorción de agua (método propio): cantidad aplicada 0,8  $\text{kg m}^{-2}$ , 2 d de secado en clima normal y 7 d de almacenamiento en agua a 23°C

Clima normal: 23°C, 50% de humedad relativa del aire

## ES 2 235 973 T5

### Ejemplos de formulación B.1 a B.10

Los datos porcentuales se refieren en cada caso a % en peso PUPHD = dispersión de polímero híbrido de poliuretano exenta de disolventes

PUD = dispersión de base poliuretano exenta de disolventes

#### Ejemplo B.1

##### *Aglomerante para capas elásticas*

- (1) 98,2% de PUPHD del Ejemplo A.4
- (2) 0,5% de agente de evacuación de aire  
(mezcla de polisiloxanos destructores de espuma)
- (3) 1,0% de agente humectante (tensoactivo de silicona)
- (4) 0,3% de espesante de poliuretano

Los componentes líquidos (1) a (3) se disponen previamente y se homogeneizan durante 5 min a baja velocidad de cizalla. Tras la adición de (4) se dispersa hasta alcanzar la viscosidad final. En este caso, la temperatura de la formulación no debe sobrepasar de 40°C.

|                           |          |
|---------------------------|----------|
| Resistencia a la tracción | 13,0 MPa |
| Alargamiento de rotura    | 575 %    |

#### Ejemplo B.2

##### *Inductor de adherencia*

- (1) 97,00% de PUPHD del Ejemplo A.4
- (2) 3,00% de aditivo de reticulación y dispersión  
(polímero de bloque con grupos afines a los pigmentos)

|                           |          |
|---------------------------|----------|
| Resistencia a la tracción | 12,5 MPa |
| Alargamiento de rotura    | 550 %    |

## ES 2 235 973 T5

### Ejemplo B.3

#### *Recubrimiento por proyección / recubrimiento por extensión*

- 5 (1) 69,80% de PUPHD del Ejemplo A.2
- (2) 0,40% de agente de evacuación de aire  
(mezcla de polisiloxanos destructores de espuma)
- 10 (3) 0,80% de aditivo de reticulación y dispersión  
(polímero de bloque con grupos afines a los pigmentos)
- 15 (4) 0,20% de aditivo de extensión (organopolisiloxanos modificados)
- (5) 0,30% de absorbente UV (tipo HALS)
- 20 (6) 0,30% de aditivo para mejorar la humectación de base  
(agente tensoactivo de silicona)
- (7) 13,10% de carbonato de calcio
- 25 (8) 13,00% de mica
- (9) 2,00% de pigmento (por ejem. rojo de óxido de hierro)
- 30 (10) 0,10% de espesante de poliuretano

35 Los componentes líquidos (1) a (6) se disponen previamente y se homogeneizan durante 5 min a baja velocidad de cizalla. A continuación, se añaden (7), (8) y (9) y se dispersan a elevada velocidad de cizalla. Tras la adición de (10) se dispersa hasta alcanzar la viscosidad final. En este caso, la temperatura de la formulación no debe sobrepasar de 40°C.

40

|                                              |           |
|----------------------------------------------|-----------|
| Resistencia a la tracción                    | 4,3 MPa   |
| Alargamiento de rotura                       | 730 %     |
| 45 Resistencia al<br>desgarramiento ulterior | 14,2 N/mm |

### 50 Ejemplo B.4

#### *Recubrimiento por proyección / recubrimiento por extensión (variante 2)*

55 La realización se efectúa análogamente al Ejemplo B.3. Se emplea el PUPHD del Ejemplo A.3

60

|                                              |           |
|----------------------------------------------|-----------|
| Resistencia a la tracción                    | 5,2 MPa   |
| Alargamiento de rotura                       | 660 %     |
| 65 Resistencia al<br>desgarramiento ulterior | 16,1 N/mm |

## ES 2 235 973 T5

### Ejemplo B.5

*Recubrimiento por proyección / recubrimiento por extensión (variante 3)*

5 La realización se efectúa análogamente al Ejemplo B.3. Se emplea el PUPHD del Ejemplo A.4

10

|                                           |           |
|-------------------------------------------|-----------|
| Resistencia a la tracción                 | 5,6 MPa   |
| Alargamiento de rotura                    | 580 %     |
| Resistencia al<br>desgarramiento ulterior | 20,5 N/mm |

15

### 20 Ejemplo B.6

*Masa aplicable con espátula (variante 1)*

25

(1) 48,58% de PUPHD del Ejemplo A.2

(2) 0,40% de agente de evacuación de aire  
(mezcla de polisiloxanos destructores de espuma)

30

(3) 0,80% de aditivo de reticulación y dispersión  
(polímero de bloque con grupos afines a los pigmentos)

35

(4) 0,20% de aditivo para mejorar la humectación de base  
(agente tensioactivo de silicona)

(5) 35,90% de carbonato de calcio

40

(6) 2,00% de pigmento (por ejem. rojo de óxido de hierro)

(7) 12,00% de caolín

45

(8) 0,12% de espesante de poliuretano

50

Los componentes líquidos (1) a (4) se disponen previamente y se homogeneizan durante 5 min a baja velocidad de cizalla. A continuación, se añaden (5), (6) y (7) y se dispersan a elevada velocidad de cizalla durante 10 min. Tras la adición de (8) se dispersa hasta alcanzar de viscosidad final. En este caso, la temperatura de la formulación no debe sobrepasar de 40°C.

55

|                                           |           |
|-------------------------------------------|-----------|
| Resistencia a la tracción                 | 5,9 MPa   |
| Alargamiento de rotura                    | 151 %     |
| Resistencia al<br>desgarramiento ulterior | 18,0 N/mm |

60

65

## ES 2 235 973 T5

### Ejemplo B.7

#### *Masa aplicable con espátula (variante 2)*

La realización se efectúa análogamente al Ejemplo B.6. Se emplea el PUPHD del Ejemplo A.3

|                                        |           |
|----------------------------------------|-----------|
| Resistencia a la tracción              | 6,2 MPa   |
| Alargamiento de rotura                 | 129 %     |
| Resistencia al desgarramiento ulterior | 16,6 N/mm |

### Ejemplo B.8

#### *Masa aplicable con espátula (variante 3)*

La realización se efectúa análogamente al Ejemplo B.6. Se emplea el PUPHD del Ejemplo A.4

|                                        |           |
|----------------------------------------|-----------|
| Resistencia a la tracción              | 7,1 MPa   |
| Alargamiento de rotura                 | 130 %     |
| Resistencia al desgarramiento ulterior | 16,5 N/mm |

### Ejemplo B.9

#### *Pegamento*

- (1) 60,00% de PUPHD del Ejemplo A.4
- (2) 0,50% de aditivo de reticulación y dispersión (polímero de bloque con grupos afines a los pigmentos)
- (3) 0,50% de agente de evacuación de aire (mezcla de polisiloxanos destructores de espuma)
- (4) 38,90% de espato pesado
- (5) 0,10% de espesante de poliuretano

Los componentes líquidos (1) a (3) se disponen previamente y se homogeneizan durante 5 min a baja velocidad de cizalla. A continuación se añade (4) y se dispersa durante 10 min a elevada velocidad de cizalla. Tras la adición de (5) se dispersa hasta alcanzar de viscosidad final. En este caso, la temperatura de la formulación no debe sobrepasar de 40°C.

|                           |         |
|---------------------------|---------|
| Resistencia a la tracción | 5,0 MPa |
| Alargamiento de rotura    | 300 %   |

## ES 2 235 973 T5

### Ejemplo B.10

*Recubrimiento estructural por proyección, en base de una dispersión de poliuretano*

- (1) 71,5% de PUD del Ejemplo A.1
- (2) 0,6% de agente de reticulación (agente tensioactivo de silicona)
- (3) 0,5% de aditivo de dispersión (copolímero con grupos afines a los pigmentos)
- (4) 0,3% de agente de evacuación de aire  
(mezcla de polisiloxanos destructores de espuma)
- (5) 24,0% agente de carga (carbonato de calcio)
- (6) 2,0% de pigmento (óxidos de hierro)
- (7) 1,0% de ácido silícico pirogénico
- (8) 0,1% de espesante de poliuretano

Los componentes líquidos (1) a (4) se disponen previamente y se homogeneizan durante 5 min a baja velocidad de cizalla. A continuación, se añaden (5), (6) y (7) y se dispersan a elevada velocidad de cizalla durante 10 min. Tras la adición de (8) se dispersa hasta alcanzar de viscosidad final. En este caso, la temperatura de la formulación no debe sobrepasar de 40°C.

|                                        |           |
|----------------------------------------|-----------|
| Resistencia a la tracción              | 16,0 MPa  |
| Alargamiento de rotura                 | 300 %     |
| Resistencia al desgarramiento ulterior | 25,0 N/mm |

### Ejemplos comparativos V.1 a V.5

#### Ejemplo V.1

*Valores típicos de un aglomerante 1K convencional (Conipur 322, razón social Conica Technik AG)*

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Resistencia a la tracción | 15 MPa     |
| Alargamiento de rotura    | 400 %      |
| Viscosidad (20°C)         | 4000 mPa·s |

#### Ejemplo V.2

*Valores típicos de un recubrimiento por proyección 1K convencional (Conipur 217, razón social Conica Technik AG) o 2K (Conipur 216, razón social Conica Technik AG)*

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Resistencia a la tracción | 8 MPa      |
| Alargamiento de rotura    | 400 %      |
| Viscosidad (20°C)         | 1000 mPa·s |

## ES 2 235 973 T5

### Ejemplo V.3

Valores típicos de un recubrimiento por extensión 2K convencional (Conipur 210, razón social Conica Technik AG)

|                           |            |
|---------------------------|------------|
| Resistencia a la tracción | 2 MPa      |
| Alargamiento de rotura    | 150 %      |
| Viscosidad (20°C)         | 3600 mPa·s |

### Ejemplo V.4

Valores típicos de un material aplicable por espátula 2K convencional (Conipur 203, razón social Conica Technik AG)

|                           |             |
|---------------------------|-------------|
| Resistencia a la tracción | 3,5 MPa     |
| Alargamiento de rotura    | 80 %        |
| Viscosidad (20°C)         | tixotrópico |

### Ejemplos de aplicación C.1 a C.8

PUPHD = dispersión de polímero híbrido de poliuretano exenta de disolventes

PUD = dispersión de base poliuretano exenta de disolventes

### Ejemplo C.1

Aplicación como inductor de adherencia y aglomerante para capas elásticas

10 mm de capa de granulado EPDM permeable al agua

Substrato: asfalto u hormigón

0,2 kg/m<sup>2</sup> de inductor de adherencia de base PUPHD conforme al Ejemplo B.2

9,5 kg/m<sup>2</sup> de granulado EPDM, 1 a 4 mm

3,2 kg/m<sup>2</sup> de aglomerante de base PUPHD conforme al Ejemplo B.1

Después del secado del inductor de adherencia aplicado por proyección o con rodillos, una mezcla de granulado EPDM y aglomerante se compacta en forma de granulado.

### Ejemplo C.2

Aplicación como recubrimiento por proyección

13 mm de recubrimiento estructural por proyección sobre una capa de granulado de goma, permeable al agua

Substrato: asfalto u hormigón

0,2 kg/m<sup>2</sup> de inductor de adherencia (convencional), por ejemplo Conipur 70

6,9 kg/m<sup>2</sup> de granulado SBR, 1 a 4 mm

1,5 kg/m<sup>2</sup> de aglomerante de poliuretano (convencional) por ejemplo Conipur 322

1,2 kg/m<sup>2</sup> de recubrimiento por proyección de base PUPHD conforme al ejemplo B.3

## ES 2 235 973 T5

0,8 kg/m<sup>2</sup> de granulado EPDM, 0,5 a 1,5 mm

Sobre una capa de granulado de goma, instalada y sobre la cual se puede caminar, en dos etapas de trabajo se aplica por proyección una mezcla de recubrimiento a proyectar y granulado EPDM de baja granulometría.

### Ejemplo C.3

#### *Aplicación como recubrimiento por proyección*

13 mm de recubrimiento estructural por proyección, impermeable al agua, sobre una capa de granulado de goma

Substrato: asfalto u hormigón

0,2 kg/m<sup>2</sup> de inductor de adherencia (convencional), por ejemplo Conipur 70

6,9 kg/m<sup>2</sup> de granulado SBR, 1 a 4 mm

1,5 kg/m<sup>2</sup> de aglomerante de poliuretano (convencional) por ejemplo Conipur 322

1,5 kg/m<sup>2</sup> de material para aplicar con espátula (convencional) por ejemplo Conipur 203

1,2 kg/m<sup>2</sup> de recubrimiento por proyección de base PUPHD conforme al ejemplo B.4

0,8 kg/m<sup>2</sup> de granulado EPDM, 0,5 a 1,5 mm

Para conseguir un pavimento para deportes impermeable al agua, los poros de una capa de granulado de goma se cierran con un material aplicable con espátula, antes de la aplicación del recubrimiento por proyección.

### Ejemplo C.4

#### *Aplicación como material aplicable con espátula y recubrimiento por proyección*

13 mm de recubrimiento estructural por proyección, impermeable al agua, sobre una capa de granulado de goma

Substrato: asfalto u hormigón

0,2 kg/m<sup>2</sup> de inductor de adherencia (convencional), por ejemplo Conipur 70

6,9 kg/m<sup>2</sup> de granulado SBR, 1 a 4 mm

1,5 kg/m<sup>2</sup> de aglomerante de poliuretano (convencional) por ejemplo Conipur 322

1,5 kg/m<sup>2</sup> de material aplicable con espátula, de base PUPHD conforme al ejemplo B.6

1,2 kg/m<sup>2</sup> de recubrimiento por proyección de base PUPHD conforme al Ejemplo B.5

0,8 kg/m<sup>2</sup> de granulado EPDM, 0,5 a 1,5 mm

### Ejemplo C.5

#### *Aplicación como recubrimiento de extensión*

13 mm de recubrimiento de extensión impermeable al agua, sobre una capa de granulado de goma

Substrato: asfalto u hormigón

0,2 kg/m<sup>2</sup> de inductor de adherencia (convencional), por ejemplo Conipur 70

6,5 kg/m<sup>2</sup> de granulado SBR, 1 a 4 mm

1,4 kg/m<sup>2</sup> de aglomerante de poliuretano (convencional) por ejemplo Conipur 322

1,5 kg/m<sup>2</sup> de material aplicable con espátula (convencional), por ejemplo Conipur 203

## ES 2 235 973 T5

2,5 kg/m<sup>2</sup> de recubrimiento de extensión de base PUPHD conforme al Ejemplo B.3

2,5 kg/m<sup>2</sup> de granulado EPDM, 1 a 4 mm

5 Para conseguir un cierre de poros sobre una capa de granulado de goma instalada y sobre la cual se puede caminar se deposita un material aplicable con espátula. Después del endurecimiento, se deposita un recubrimiento de extensión, el cual en estado aún líquido se espolvorea, en exceso, con granulado EPDM. La cantidad de granulado EPDM, no incorporado, se elimina por barrido del recubrimiento después de endurecer a fondo, y puede volver a ser utilizado.

10

### Ejemplo C.6

#### *Aplicación como recubrimiento de extensión*

15 4 a 5 mm de capa maciza, sellada, impermeable al agua

Substrato: asfalto

20 3 x 2,0 kg/m<sup>2</sup> de recubrimiento de extensión de base PUPHD conforme al Ejemplo B.4

0,3 kg/m<sup>2</sup> de sellado de poliuretano (liso o resistente al deslizamiento), por ejemplo Conipur 63 HE, Conipur 64 HE

25 El recubrimiento de extensión se aplica en tres etapas de trabajo y una vez endurecido a fondo se sella en dos etapas de proyección.

### Ejemplo C.7

30 *Aplicación como pegamento, masa aplicable con espátula y recubrimiento de extensión*

13 mm de recubrimiento de extensión impermeable al agua, sobre una capa de granulado de goma prefabricada

35 Substrato: asfalto u hormigón

0,2 kg/m<sup>2</sup> de inductor de adherencia (convencional), por ejemplo Conipur 70

40 1,0 kg/m<sup>2</sup> de pegamento de base PUPHD conforme al ejemplo B.9 esterilla de granulado de goma, prefabricada, 10 mm

0,5 kg/m<sup>2</sup> de material aplicable con espátula de base PUPHD conforme al ejemplo B.7

2,5 kg/m<sup>2</sup> de recubrimiento de extensión de base PUPHD conforme al Ejemplo B.5

45 2,5 kg/m<sup>2</sup> de granulado EPDM, 1 a 4 mm

50 Después de preparar la base con un inductor de adherencia se pega sobre ésta una esterilla de granulado de goma, prefabricada, con un material aplicable con espátula se emprende un cierre de poros y, de la manera descrita anteriormente, se aplica el recubrimiento de extensión, el cual se espolvorea con granulado EPDM.

### Ejemplo C.8

55 *Aplicación como inductor de adherencia, aglomerante, material aplicable con espátula y recubrimiento por proyección*

13 mm de recubrimiento estructural por proyección, impermeable al agua, sobre una capa de granulado de goma

60 Substrato: asfalto u hormigón

0,2 kg/m<sup>2</sup> de inductor de adherencia de base PUPHD conforme al ejemplo B.2

6,9 kg/m<sup>2</sup> de granulado SBR, 1 a 4 mm

65 2,3 kg/m<sup>2</sup> de aglomerante de base PUPHD conforme al ejemplo B.1

## ES 2 235 973 T5

|     |                                                                                            |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,5 | kg/m <sup>2</sup> de material aplicable con espátula de base PUPHD conforme al Ejemplo B.8 |
| 1,2 | kg/m <sup>2</sup> de recubrimiento por proyección de base PUPHD conforme al ejemplo B.10   |
| 5   | 0,8 kg/m <sup>2</sup> de granulado EPDM, 0,5 a 1,5 mm.                                     |
| 10  |                                                                                            |
| 15  |                                                                                            |
| 20  |                                                                                            |
| 25  |                                                                                            |
| 30  |                                                                                            |
| 35  |                                                                                            |
| 40  |                                                                                            |
| 45  |                                                                                            |
| 50  |                                                                                            |
| 55  |                                                                                            |
| 60  |                                                                                            |
| 65  |                                                                                            |

## REIVINDICACIONES

1. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano exenta de disolvente, con un elevado contenido en material sólido de polímero o de componentes de formulación, obtenible por

a) la preparación de una dispersión de base poliuretano, de modo que

a<sub>1</sub>) 2 a 40% en peso de un componente poliol de elevado peso molecular (A) (i) con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y una masa molecular de 500 a 6.000 Dalton y, eventualmente, 0,1 a 2% en peso de un componente poliol de bajo peso molecular (A) (ii) con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y una masa molecular de 60 a 150 Dalton, se dejan reaccionar, eventualmente en presencia de un catalizador, con 2 a 20% en peso de un componente poliisocianato (B), constituido por al menos un poliisocianato, un derivado de poliisocianato o un homólogo de poliisocianato con dos o más grupos isocianato alifáticos o aromáticos,

a<sub>2</sub>) el preaducto de poliuretano de la etapa a<sub>1</sub>), que ha reaccionado total o parcialmente, se hace reaccionar con 0,1 a 2% en peso de un componente poliol de bajo peso molecular y modificable aniónicamente (A) (iii) con una masa molecular de 50 a 250 Dalton y con dos o más grupos hidroxilo reactivos frente a poliisocianatos y con uno o más grupos carboxilo inertes frente a poliisocianatos, los cuales en presencia de bases se pueden transformar total o parcialmente en grupos carboxilato,

a<sub>3</sub>) el prepolímero de poliuretano de la etapa a<sub>2</sub>) se hace reaccionar con 0,1 a 1,5% en peso de un componente de neutralización (C) para la neutralización total o parcial de los grupos carboxilo y, a continuación o al mismo tiempo,

a<sub>4</sub>) el prepolímero de poliuretano neutralizado de la etapa a<sub>3</sub>) se dispersa en 10 a 60% en peso de agua, que para la formulación *in situ* contiene eventualmente 0,1 a 70% en peso de un componente de formulación (F), que consta de materiales de relleno, pigmentos, suavizantes, materiales de fibra y/o demás aditivos habituales, a continuación de lo cual

a<sub>5</sub>) la dispersión de prepolímero de poliuretano de la etapa a<sub>4</sub>) se hace reaccionar con 0,1 a 2% en peso de un componente alargador de cadenas (D), constituido por al menos una poliamina con uno o más grupos amino reactivos frente a poliisocianatos y, eventualmente, con 0,05 a 1% en peso de un componente de detención de cadenas (E), constituido por al menos una monoamina con un grupo amino reactivo frente a poliisocianatos,

así como

b) por la subsiguiente preparación de una dispersión de polímero híbrido de poliuretano, haciendo que

b<sub>1</sub>) la dispersión de base poliuretano de la etapa a<sub>5</sub>) reaccione con una mezcla previamente preparada de 3 a 60% en peso de un componente monómero (G), constituido por uno o varios monómeros con uno o varios enlaces dobles polimerizables por radicales, y 0,01 a 1% en peso de un componente iniciador (H), constituido por al menos un iniciador de radicales lipófilo, el cual a una temperatura de descomposición en el intervalo de 40 a 120°C presenta un tiempo de semivida de una hora, y por último

b<sub>2</sub>) por la descomposición térmica del componente (H) se lleva a cabo una polimerización por radicales del componente (G) dentro de las micelas de la dispersión de base poliuretano,

en donde el contenido en material sólido de polímero de poliuretano constituido por los componentes (A) a (E) se ajusta en 40 a 70% en peso referido a la cantidad total de la dispersión de base poliuretano, y el contenido de material sólido de polímero híbrido de poliuretano constituido por los componentes (A) a (E), (G) y (H) se ajusta en 40 a 70% en peso referido a la cantidad total de una dispersión de híbrido de polímero de poliuretano puro.

2. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el componente poliol (A) (i) se compone de un poliéterpoliol y/o poliésterpoliol.

3. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada** porque en el caso del componente (A) (i) se trata de polioles polímeros tales como polialquilenglicoles, poliésteres alifáticos o aromáticos, policaprolactonas, policarbonatos, macromonómeros, telequels o resinas epoxídicas.

4. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque como componente (A) (i) se emplean polipropilenglicoles lineales o, respectivamente, bifuncionales, con una masa molecular de 1.000 a 4.000 Dalton.

5. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque como componente (A) (i) se utilizan poliéster-poliolios alifáticos lineales o, respectivamente, bifuncionales, o aromáticos, con una masa molecular de 1.000 a 4.000 Dalton.

5 6. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el componente (A) (iii) presenta una masa molecular de 100 a 200 Dalton.

7. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque en el caso del componente (A) (iii) se trata de un ácido bisidroxicarboxílico.

10 8. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según la reivindicación 7, **caracterizada** porque como ácido bishidroxicarboxílico se emplea ácido dimetilolpropiónico.

15 9. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque la relación de equivalentes de NCO/OH de los componentes (A) (i), (A) (ii) y (B) en la etapa a<sub>1</sub>) se ajusta a un valor de 2,5 a 5,0.

20 10. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque la relación de equivalentes de NCO/OH del preaducto de poliuretano de la etapa a<sub>1</sub>) y del componente (B) en la etapa a<sub>2</sub>) se ajusta a un valor de 2,5 a 5,0.

25 11. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** porque la relación de equivalentes de NCO/OH de la cantidad total de los componentes (A) y (B) en las etapas a<sub>1</sub>) y a<sub>2</sub>) se ajusta a un valor de 1,5 a 2,5, preferentemente 1,8 a 2,2.

12. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** porque las etapas de reacción a<sub>1</sub>) y a<sub>2</sub>) se llevan a cabo en presencia de 0,01 a 1% en peso, referido a los componentes (A) y (B), de un catalizador habitual para las reacciones de adición a poli-isocianatos.

30 13. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque el prepolímero de poliuretano de los componentes (A) y (B) en la etapa a<sub>2</sub>) presenta un índice de acidez de 2,5 a 25 meq de KOH·g<sup>-1</sup>.

35 14. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada** porque las etapas de reacción a<sub>1</sub>) y a<sub>2</sub>) se llevan a cabo a una temperatura de 60 a 120°C.

15. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según la reivindicación 14, **caracterizada** porque las etapas de reacción a<sub>1</sub>) y a<sub>2</sub>) se llevan a cabo a una temperatura de 80 a 100°C.

40 16. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizada** porque como componente de neutralización (C) se utilizan aminas terciarias, amoníaco o hidróxidos alcalinos.

45 17. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 16, **caracterizada** porque como componente de neutralización (C) se emplea trietilamina.

18. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizada** porque el componente de neutralización (C) se añade en una cantidad tal que el grado de neutralización referido a los grupos carboxilo libres del prepolímero de poliuretano se encuentra en 70 a 100% de equivalentes, preferentemente en 80 a 90% en equivalentes.

50 19. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizada** porque la etapa de reacción a<sub>3</sub>) se lleva a cabo a una temperatura de 40 a 60°C.

55 20. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizada** porque las etapas a<sub>3</sub>) y a<sub>4</sub>) se unieron de tal manera que el componente de neutralización (C) se añadió al agua en la cual se dispersa el prepolímero de forma correspondiente a la etapa de reacción a<sub>4</sub>).

60 21. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 20, **caracterizada** porque los demás aditivos habituales en el componente (F) se componen de coadyuvantes de dispersión, coadyuvantes reológicos, desespumantes, inductores de adherencia, agentes anticongelantes, agentes protectores de las llamas, antioxidantes, estabilizantes UV, bactericidas, fungicidas, agentes conservantes u otros polímeros o, respectivamente, dispersiones de polímeros y/o polvos polímeros redispersables.

65 22. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 21, **caracterizada** porque el componente de formulación (F), antes de la dispersión conforme a la etapa de reacción a<sub>4</sub>), se incorpora total o parcialmente en el prepolímero de poliuretano.

## ES 2 235 973 T5

23. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 22, **caracterizada** porque el componente de formulación (F), en el caso de formulación convencional, se incorpora total o parcialmente en la dispersión de polímero híbrido de poliuretano acabada de preparar, sólo después de finalizada la etapa de reacción  $b_2$ ).
- 5 24. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizada** porque la etapa de reacción  $a_4$ ) se lleva a cabo a 30 hasta 50°C.
- 10 25. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 24, **caracterizada** porque el componente alargador de cadenas (D) se emplea en una cantidad tal que el grado de alargamiento de cadena referido al los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano se encuentra en 50 hasta 100% en equivalentes, preferentemente en 70 a 80% en equivalentes.
- 15 26. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 25, **caracterizada** porque como componente alargador de cadenas (D) se utiliza una amina primaria difuncional.
- 20 27. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 26, **caracterizada** porque como amina primaria difuncional se emplea etilendiamina.
- 25 28. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 27, **caracterizada** porque el componente de detención de cadena (E) se emplea en una cantidad tal que el grado de detención de cadenas, referido a los grupos de isocianato libres del prepolímero de poliuretano, se encuentra en 1 hasta 20% en equivalentes, preferentemente en 5 hasta 10% en equivalentes.
- 30 29. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 28, **caracterizada** porque como componente de detención de cadenas (E) se utiliza una amina primaria monofuncional.
- 35 30. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 29, **caracterizada** porque como amina primaria monofuncional se emplea isopropilamina.
- 30 31. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 30, **caracterizada** porque los componentes (D) y (E) en la etapa de reacción  $a_5$ ) se diluyen en partes del agua previamente separada, en la proporción en peso de 1:1 hasta 1:10.
- 35 32. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 31, **caracterizada** porque a continuación de la etapa de reacción  $a_5$ ) los grupos NCO libres, eventualmente aún presentes, se someten a un alargamiento de cadenas con agua.
- 40 33. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 32, **caracterizada** porque la etapa de reacción  $a_5$ ) se lleva a cabo a 30 hasta 50°C.
- 45 34. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 33, **caracterizada** porque el contenido en material sólido de polímero de poliuretano constituido por los componentes (A) hasta (E) se ajusta en 50 hasta 60% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión de base poliuretano.
- 50 35. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 34, **caracterizada** porque el contenido en material sólido de polímero de poliuretano constituido por los componentes (A) hasta (E) se ajusta en 10 hasta 50% en peso, preferentemente en 20 hasta 40% en peso, y el contenido en material sólido del componente de formulación (F), en 10 hasta 70% en peso, preferentemente en 20 hasta 60% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión de base poliuretano formulada *in situ* o convencionalmente.
- 55 36. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 35, **caracterizada** porque el contenido en grupos carboxilato en el polímero de poliuretano de los componentes (A) hasta (E) se ajusta en 10 hasta 40 meq·(100 g)<sup>-1</sup>, preferentemente en 15 hasta 35 meq·(100 g)<sup>-1</sup>.
- 60 37. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 36, **caracterizada** porque el polímero de poliuretano de los componentes (A) hasta (E) presenta un índice de acidez de 5 a 25 mg de KOH·g<sup>-1</sup>, preferentemente 7,5 hasta 22,5 mg de KOH·g<sup>-1</sup>.
- 65 38. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 37, **caracterizada** porque el polímero de poliuretano de los componentes (A) hasta (E) presenta una masa molecular media de 25.000 hasta 250.000 Dalton.
39. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 38, **caracterizada** porque el tamaño medio de partículas de las micelas del polímero de poliuretano constituido por los componentes (A) hasta (E) es 100 hasta 500 nm, preferentemente 200 hasta 400 nm.

## ES 2 235 973 T5

40. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 39, **caracterizada** porque en el caso del componente (G) se trata de ácido acrílico y sus derivados y/o estireno o sus derivados.

5 41. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 40, **caracterizada** porque como componente (G) se emplean combinaciones de 5 a 95% en peso de metilmetacrilato y 5 a 95% en peso de n-butilacrilato, referido a la cantidad del componente (G).

10 42. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 41, **caracterizada** porque como componente (G) se emplean combinaciones de 5 a 25% en peso de hidroxialquilésteres del ácido acrílico y/o metacrílico y 75 a 95% en peso de otros monómeros con uno o varios dobles enlaces polimerizables por radicales.

43. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 42, **caracterizada** porque en el caso del componente (H) se trata por un iniciador de radicales con uno o varios grupos azo o peroxo.

15 44. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 43, **caracterizada** porque como componente (H) se emplea un iniciador de radicales, el cual a una temperatura de descomposición en el intervalo de 40 a 120°C presenta un tiempo de semivida de 1 hora.

20 45. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 44, **caracterizada** porque como componente (H) se emplea 2,2'-azobisisobutironitrilo.

25 46. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 45, **caracterizada** porque la relación molar de iniciador/monómero de los componentes (H) y (G) se ajusta en el intervalo de 0,001 a 0,05.

47. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 46, **caracterizada** porque una parte del agua de la etapa a<sub>4</sub>) se añade en la etapa b<sub>1</sub>) para ajustar el contenido en material sólido.

30 48. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 47, **caracterizada** porque la etapa de reacción b<sub>1</sub>) se lleva a cabo a una temperatura de 15 hasta 35°C, preferentemente a 20 hasta 30°C.

35 49. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 48, **caracterizada** porque la etapa de reacción b<sub>2</sub>) se lleva a cabo a una diferencia de temperaturas de  $\pm 10^\circ\text{C}$ , referida a la temperatura a la cual el componente (H) presenta un tiempo de semivida de 1 hora.

50 50. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 49, **caracterizada** porque la etapa de reacción b<sub>2</sub>) se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de  $80 \pm 10^\circ\text{C}$  en el caso de la utilización de 2,2'-azobisisobutironitrilo como componente (H).

40 51. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 50, **caracterizada** porque la polimerización por radicales se lleva a cabo en la etapa de reacción b<sub>2</sub>) sin más emulsionantes.

45 52. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 51, **caracterizada** porque el polímero puro de los componentes (G) y (H) en la etapa b<sub>2</sub>) presenta una temperatura de transición vítrea de -50 hasta + 100°C, preferentemente -25 hasta +25°C.

50 53. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 52, **caracterizada** porque el contenido en material sólido de polímero híbrido de poliuretano constituido por los componentes (A) hasta (E), (G) y (H) se ajusta en 40 a 70% en peso, preferentemente en 50 hasta 60% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión pura de polímero híbrido de poliuretano.

55 54. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 53, **caracterizada** porque la relación de los contenidos de material sólido participantes de la resina de poliuretano de los componentes (A) hasta (E) y de la resina polímera de los componentes (G) y (H) se ajusta en 20 a 80 hasta 80 a 20% en peso, preferentemente en 40 a 60 hasta 60 a 40% en peso.

60 55. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 54, **caracterizada** porque el contenido en material sólido de polímero híbrido de poliuretano constituido por los componentes (A) hasta (E), (G) y (H) se ajusta en 10 a 50% en peso, preferentemente en 20 hasta 40% en peso, y el contenido en material sólido de las sustancias de relleno se ajusta en 10 hasta 70% en peso, preferentemente en 20 hasta 60% en peso, referido a la cantidad total de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano formulada *in situ* o convencionalmente.

65 56. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 55, **caracterizada** porque el contenido en grupos carboxilato en el polímero híbrido de poliuretano de los componentes (A) hasta (E), (G) y (H) se ajusta en 5 a 20 meq·(100 g)<sup>-1</sup>, presentemente en 10 a 15 meq·(100 g)<sup>-1</sup>.

57. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 56 **caracterizada** porque el polímero híbrido de poliuretano de los componentes (A) hasta (E), (G) y (H) presenta un índice de acidez de 2,5 hasta 12,5 mg de KOH·g<sup>-1</sup>, preferentemente en 5 hasta 10 mg de KOH·g<sup>-1</sup>.

5 58. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 57, **caracterizada** porque el tamaño medio de partículas de las micelas del polímero híbrido de poliuretano es 50 a 500 nm, preferentemente 100 a 400 nm.

10 59. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 58, **caracterizada** porque el polímero híbrido de poliuretano de los componentes (A) hasta (E), (G) y (H) presenta una masa molecular media de 100.000 hasta 500.000 Dalton.

15 60. Dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 59, **caracterizada** porque la dispersión de polímero híbrido de poliuretano de los componentes (A) hasta (E), (G) y (H), en el caso de una cantidad de aplicación de 0,8 a 1,6 kg m<sup>-2</sup>, presenta una absorción de agua de 1 a 25% en peso de agua destilada, tras 2 d de secado a 23°C y 50% de humedad relativa, así como tras 7 d de almacenamiento en agua a 23°C.

20 61. Utilización de una dispersión de polímero híbrido de poliuretano según al menos una de las reivindicaciones 1 a 60, en formulaciones para pavimentos para deportes en forma de

- a) aglomerantes para capas elásticas, constituidas por granulados de goma o fibras, así como eventualmente de sustancias aditivas,
- b) inductores de adherencia o imprimación para los sustratos de recubrimientos de suelos para deportes,
- 25 c) recubrimientos por proyección eventualmente con sustancias de relleno estructurales para aplicar sobre sustratos elásticos o rígidos,
- d) recubrimientos extensibles para aplicar sobre sustratos elásticos o rígidos,
- 30 e) masas aplicables con espátula para el cierre de poros de sustratos elásticos o rígidos de pavimentos para deportes,
- f) pegamentos para encolar capas elásticas prefabricadas para pavimentos para deportes,
- 35 g) sellados de pavimentos para deportes, eventualmente con pigmentos.

40 62. Utilización según la reivindicación 61, **caracterizada** porque las formulaciones se emplean en una cantidad de 0,1 a 10,0 kg por m<sup>2</sup> de la superficie a recubrir, y por etapa de trabajo.

63. Utilización según al menos una de las reivindicaciones 61 y 62, **caracterizada** porque las formulaciones se aplican en capas con un grosor total de 0,1 a 50 mm sobre los sustratos elásticos o rígidos.

45 64. Utilización según al menos una de las reivindicaciones 61 a 63, **caracterizada** porque las formulaciones contienen 0,1 a 1,0% en peso, referido a la masa total de la formulación, de un estabilizante UV en base de una amina estéricamente impedida.

50 65. Utilización según al menos una de las reivindicaciones 61 a 64, **caracterizada** porque las formulaciones se emplean en forma de un sólo componente y de dos componentes.

55 66. Utilización según al menos una de las reivindicaciones 61 a 65, **caracterizada** porque en el caso de la aplicación de dos componentes, la formulación en base de la dispersión de polímero híbrido de poliuretano exenta de disolventes se emplea como componente aglomerante, y los poliisocianatos emulsionables en agua, como componente endurecedor.

60 67. Utilización según al menos una de las reivindicaciones 61 a 66, **caracterizada** porque las formulaciones en base de las dispersiones de polímero híbrido de poliuretano exentas de disolventes se combinan con formulaciones en base de dispersiones de poliuretano exentas de disolventes, dispersiones polímeras, polvos polímeros redispersables o polímeros no acuosos.

65 68. Utilización de una dispersión de polímero híbrido de poliuretano, según al menos una de las reivindicaciones 1 a 60, en el sector de la construcción para recubrimientos de un sólo componente, exentos de isocianatos y exentos de disolventes, para materiales de junta, pegamentos, barnices o membranas para las superficies de materiales de construcción minerales tales como, por ejemplo, hormigón, yeso, cemento, así como vidrio, madera y materiales de madera, papel, metal y materiales sintéticos.