



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 271 106**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01992730 .0**

(86) Fecha de presentación : **30.10.2001**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1330480**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2003**

(54) Título: **Mezclas poliméricas basadas en poliuretanos que contienen grupos sulfuro y utilización de las mismas.**

(30) Prioridad: **31.10.2000 DE 100 53 890**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

(73) Titular/es: **BASF Coatings Aktiengesellschaft
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE**

(72) Inventor/es: **Löcken, Wilma;
Rink, Heinz-Peter;
Krüger, Thomas;
Schwarte, Stefan;
Moritz, Hans-Ulrich y
Kagerer, Hartmut**

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 271 106 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas poliméricas basadas en poliuretanos que contienen grupos sulfuro y utilización de las mismas.

5 La presente invención se refiere a nuevas mezclas poliméricas basadas en poliuretanos que contienen grupos sulfuro. Además, la presente invención se refiere a la preparación de las nuevas mezclas poliméricas basadas en poliuretanos que contienen grupos sulfuro. La presente invención también se refiere a nuevas dispersiones que contienen las nuevas mezclas poliméricas. La presente invención se refiere además a la utilización de las nuevas mezclas poliméricas y de sus dispersiones para la producción de nuevos materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación. Además, la presente invención se refiere a la producción de nuevos revestimientos, adhesivos y sellados sobre y en sustratos imprimados y no imprimados. La presente invención también se refiere a los sustratos imprimados y no imprimados revestidos con un nuevo revestimiento, pegados con una nueva capa de adhesivo y/o sellados con una nueva obturación.

15 En el marco de la presente invención, por “mezclas poliméricas” se entienden materiales poliméricos que resultan de la polimerización de monómeros olefinicamente insaturados en presencia de poliuretanos. Se puede tratar de polímeros mixtos de injerto que no contienen poliuretanos ni (co)polímeros de monómeros olefinicamente insaturados o que sólo los contienen en cantidades muy pequeñas. No obstante, las mezclas poliméricas también pueden consistir en poliuretanos y (co)polímeros. También se puede tratar de mezclas de polímeros mixtos de injerto, poliuretanos y (co)polímeros de monómeros olefinicamente insaturados.

20 Ejemplos de iniciadores de polimerización adecuados son iniciadores formadores de radicales libres como peróxidos de dialquilo, por ejemplo peróxido de di-terc-butilo o peróxido de dicumilo; hidroperóxidos como hidroperóxido de cumol o hidroperóxido de terc-butilo; perésteres como perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, per-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo o per-2-etilhexanoato de terc-butilo; peroxodisulfato de potasio, de sodio o amonio; azodinitrilos como azobisisobutironitrilo; iniciadores disociadores de C-C como benzopinacol silil éter; o una combinación de un iniciador no oxidante con peróxido de hidrógeno. Preferiblemente se utilizan iniciadores insolubles en agua. Los iniciadores se utilizan preferentemente en una cantidad entre un 0,1 y un 25% en peso, en especial de entre un 0,75 y un 10% en peso, con respecto al peso total de los monómeros (a).

30 Después, los monómeros (a) se polimerizan en las soluciones o las emulsiones acuosas con ayuda de los iniciadores formadores de radicales arriba mencionados a temperaturas de 0 a 95°C, preferentemente de 40 a 95°C y, si se utilizan sistemas redox, a temperaturas de 30 a 70°C. Si se trabaja con sobrepresión, la polimerización en emulsión también se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a 100°C. Lo mismo es aplicable a la polimerización en solución cuando se utilizan disolventes orgánicos de mayor punto de ebullición y/o sobrepresión.

35 Es preferible que la alimentación del iniciador comience algo antes que la alimentación de los monómeros, en general aproximadamente de 1 a 15 minutos antes. También es preferible un procedimiento en el que la adición de iniciador comienza al mismo tiempo que la adición de los monómeros y termina aproximadamente media hora después de haber concluido la adición de los monómeros. El iniciador se añade preferentemente en una cantidad constante por unidad de tiempo. Una vez finalizada la adición del iniciador, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de polimerización hasta que hayan reaccionado en lo esencial por completo todos los monómeros utilizados (por regla general de 1 a 1,5 horas), *en lo esencial se entiende penetrar en la fase acuosa o permanecer en la misma. Correspondientemente, en el marco de la presente invención, por la propiedad “hidrófoba” se ha de entender la propiedad constitucional de una molécula o de un grupo funcional para comportarse de forma exófila frente al agua, es decir, que tiene tendencia a no penetrar en agua o a abandonar la fase acuosa. Para más detalles, véase Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Hydrophilie”, “Hydrophobie”, páginas 294 y 295.

50 Las mezclas poliméricas basadas en poliuretano conocidas se utilizan sobre todo para la producción de lacas base acuosas. Las lacas base acuosas conocidas sirven principalmente para producir lacados base de coloración y/o de efecto decorativo en lacados multicapa de acuerdo con el procedimiento húmedo-sobre-húmedo, tal como se describen por ejemplo en los documentos y solicitudes de patente anteriormente indicadas.

55 Sin embargo, la preparación de las mezclas poliméricas basadas en poliuretano conocidas puede plantear problemas.

60 Por ejemplo, con frecuencia se incorporan grupos alilo laterales y/o terminales como centros de polimerización. Sin embargo, la reactividad de los grupos alilo es relativamente baja. Si en lugar de éstos se utilizan grupos acrilato o metacrilato, que son más reactivos, se puede producir una gelificación de los poliuretanos antes de la polimerización mixta de injerto o durante la misma.

65 Por otra parte, en algunos casos el contenido de grupos olefinicamente insaturados en los poliuretanos puede ser demasiado bajo para lograr un injerto completo, de modo que una gran parte de los monómeros a injertar forman homopolímeros y/o copolímeros independientes junto con el poliuretano, lo cual influye negativamente en las propiedades técnicas de aplicación de las mezclas poliméricas y de los materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación producidos con ellas. Esta desventaja no se puede eliminar sin más mediante un aumento de la proporción de enlaces dobles en los poliuretanos a injertar, dado que esto afecta a otras propiedades técnicas de aplicación importantes de los poliuretanos.

Ya se conocen poliuretanos que contienen grupos tiol, en particular grupos tiol terminales.

La solicitud de patente alemana DE 40 17 940 A1 da a conocer prepolímeros alfa,omega-difuncionales que contienen grupos tiol terminales y grupos tiocarbamato en la cadena. Se preparan mediante reacción de ditioles con diisocianatos. Se pueden utilizar para la producción de polímeros lineales, en red, resinas coladas, materiales compuestos, materiales laminados, adhesivos, revestimientos y lacas, y también como productos de partida para la producción de materiales termoplásticos de alto peso molecular. Sin embargo, en dicho documento no se dan detalles con respecto a estos usos.

La solicitud de patente alemana DE 35 08 428 A1 da a conocer oligoureteranos con grupos tiol terminales. Se preparan mediante reacción de poliisocianatos con un exceso de polioles y mercaptoalcanoles. Se utilizan como ligantes en materiales de revestimiento y masillas de obturación endurecibles por oxidación, como aditivos para resinas epóxico o como reticulantes para plásticos o productos primarios de plástico con contenido en compuestos olefinicamente insaturados.

La solicitud de patente alemana DE 21 21 478 A1 da a conocer un procedimiento para la reticulación de polímeros que contienen grupos tiol. Como reticulantes se utilizan nitril N-óxidos o sus etapas previas, como poli(haluro de hidroxamoflo).

La solicitud de patente alemana DE 34 07 031 A1 da a conocer un procedimiento para la producción de adhesivos, materiales de revestimiento, masillas de obturación y masas de moldeo basados en poliuretano y endurecibles químicamente o vulcanizables con agua. En este procedimiento, los prepolímeros que contienen grupos isocianato libres se someten a reacción con prepolímeros que contienen tioles que se pueden obtener mediante reacción de los prepolímeros con contenido en grupos isocianato libres con mercaptoalcanoles.

La solicitud de patente alemana DE 20 28 892 A1 da a conocer una composición endurecible que contiene un componente con varios enlaces olefínica o acetilénicamente insaturados y un politiol como reticulante. La reacción entre estos componentes se puede acelerar mediante ácidos alfa-hidroxicarboxílicos.

El documento EP 0 465 070 A2 da a conocer poliuretanos que contienen grupos tiol a utilizar para medios de grabación magnéticos.

El objetivo de la presente invención consiste en la creación de nuevas mezclas poliméricas basadas en poliuretano que ya no presenten las desventajas del estado actual de la técnica, sino que se puedan preparar con un alto rendimiento de forma sencilla y selectiva en presencia de poliuretanos hidrófilos e hidrófobos fácilmente accesibles, y que presenten muy buenas propiedades técnicas de aplicación independientemente de que contengan cantidades pequeñas o grandes de homopolímeros y/o copolímeros. Las nuevas mezclas poliméricas basadas en poliuretano han de ser adecuadas para la producción de materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación acuosos que, al ser aplicados sobre y/o en sustratos imprimados o no imprimados, proporcionen revestimientos, capas de adhesivo y sellados que al menos mantengan, o incluso superen, el perfil de propiedades de los revestimientos, capas de adhesivo y sellados conocidos hasta la fecha.

En consecuencia se descubrió la nueva mezcla polimérica que se puede preparar polymerizando como mínimo un monómero olefinicamente insaturado en solución o en dispersión acuosa de al menos un poliuretano hidrófobo o hidrófilo, teniendo el poliuretano que contiene grupos sulfuro al menos un grupo de fórmula general I incorporado en la cadena principal polimérica y/o como mínimo un grupo de fórmula general II incorporado en el extremo de la cadena:



teniendo las variables el siguiente significado:

S átomo de azufre;

X e Y independientemente entre sí, átomos de oxígeno, átomos de azufre o grupos -NZ, siendo Z = un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono; y

A y B independientemente entre sí, grupos orgánicos bivalentes.

En lo sucesivo, el poliuretano que contiene grupos sulfuro se denominará "poliuretano según la invención".

En lo sucesivo, la nueva mezcla polimérica se denominará "mezcla polimérica según la invención".

ES 2 271 106 T3

Además se descubrieron las nuevas dispersiones acuosas del poliuretano según la invención y de la mezcla polimérica según la invención.

5 También se descubrieron los nuevos materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación basados en el poliuretano según la invención, en la mezcla polimérica según la invención y/o en sus dispersiones.

Además se descubrieron los nuevos revestimientos, capas de adhesivo sellados sobre y/o en sustratos imprimados o no imprimados, que en lo sucesivo se denominarán “revestimientos, capas de adhesivo y sellados según la invención”.

10 Otros objetos de la invención se desprenden de la siguiente descripción.

En vista del estado actual de la técnica resultó sorprendente que el complejo objetivo que sirve de base a la presente invención se pudiera resolver de forma elegante con ayuda de los poliuretanos según la invención y de las mezclas poliméricas según la invención. Todavía sorprendió más el hecho de que no se requerían nuevas medidas especiales en equipos o técnicas para el procedimiento de preparación de los poliuretanos según la invención ni para el procedimiento de preparación de las mezclas poliméricas según la invención, sino que se podían utilizar las medidas de procedimiento y los equipos conocidos en el estado actual de la técnica. En este contexto se ha de destacar que con el citado procedimiento según la invención no se plantean los problemas técnicos de procedimiento y seguridad relacionados con la utilización de poliuretanos olefinicamente insaturados, por ejemplo gelificación de la carga. Aun más sorprendente resultó la utilidad extraordinariamente amplia de los poliuretanos y mezclas poliméricas según la invención y de las dispersiones según la invención.

La preparación de la mezcla polimérica según la invención parte de como mínimo uno y preferentemente un poliuretano hidrófilo o hidrófobo según la invención.

25 El poliuretano según la invención tiene como mínimo un grupo de fórmula general I incorporado en la cadena principal polimérica y/o como mínimo un grupo de fórmula general II incorporado en el extremo de la cadena:

30
$$\text{-X-A-S-B-Y-} \quad (\text{I})$$

$$\text{-X-A-S-B-YH} \quad (\text{II}),$$

35 teniendo las variables el siguiente significado:

S átomo de azufre;

40 X e Y independientemente entre sí, átomos de oxígeno, átomos de azufre o grupos -NZ, siendo Z = un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono; y

A y B independientemente entre sí, grupos orgánicos bivalentes.

45 Como ejemplos de grupos alquilo Z adecuados se mencionan metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo.

Los grupos orgánicos bivalentes A y B pueden ser iguales o diferentes entre sí. Son adecuados todos los grupos orgánicos bivalentes A y B que no sean reactivos frente a isocianato.

50 Como ejemplos de grupos bivalentes adecuados se mencionan grupos bivalentes, sustituidos o no sustituidos, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, alifático-cicloalifáticos, alifático-aromáticos y/o cicloalifático-aromáticos, que pueden contener heteroátomos, pero no deben ser reactivos frente a isocianato.

55 Algunos sustituyentes adecuados son átomos aceptores o dadores de electrones o grupos orgánicos no reactivos frente a isocianato.

60 Como ejemplos de sustituyentes adecuados se mencionan átomos de halógenos, en particular cloro y flúor, grupos nitrilo, grupos nitro, grupos alquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, cicloalquilari-
lo, arilalquilo y arilcicloalquilo parcial o totalmente halogenados, en particular clorados y/o fluorados; grupos ariloxi, alquiloxi y cicloalquiloxi, principalmente fenoxi, naftoxi, metoxi, etoxi, propoxi, butiloxi o ciclohexiloxi.

De acuerdo con la invención, son ventajosos aquellos grupos orgánicos bivalentes A y B no sustituidos que no contienen ningún heteroátomo y por ello se utilizan preferentemente según la invención.

65 Grupos alifáticos bivalentes A y B especialmente adecuados son los derivados de hidrocarburos alifáticos como metano, etano, propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, nonano o decano.

ES 2 271 106 T3

Grupos cicloalifáticos bivalentes A y B especialmente adecuados son los derivados de hidrocarburos cicloalifáticos como ciclobutano, ciclopentano, ciclohexano, norborneno o decalina.

5 Grupos aromáticos bivalentes A y B especialmente adecuados son los derivados de hidrocarburos aromáticos como benceno, naftaleno o bifenilo.

Grupos alifático-cicloalifáticos bivalentes A y B especialmente adecuados son los derivados de hidrocarburos alifático-cicloalifáticos como etilciclopentano o metilciclohexano.

10 Grupos alifático-aromáticos bivalentes A y B especialmente adecuados son los derivados de hidrocarburos alifático-aromáticos como tolueno o xileno.

15 Grupos cicloalifático-aromáticos bivalentes A y B especialmente adecuados son los derivados de hidrocarburos cicloalifático-aromáticos como ciclohexilbenceno o ciclohexilbifenilo.

Como grupos alifáticos bivalentes A y B son totalmente adecuados, en particular, grupos etano-1,2-diflo (grupo dimetileno).

20 Por consiguiente, el grupo de fórmula general I utilizado de forma totalmente preferente consiste en el grupo 1,7-dioxa-4-tiaheptano-1,7-diílo y el grupo de fórmula general II utilizado de forma totalmente preferente consiste en el grupo 1,7-dioxa-4-tiaheptan-1-ilo.

25 Preferentemente, los poliuretanos según la invención contienen como mínimo uno y en particular como mínimo dos grupos de fórmula I en la cadena principal. Además pueden contener como mínimo uno y en particular como mínimo dos grupos terminales de fórmula general II. El contenido de grupos de fórmula general I o de grupos de fórmulas generales I y II se puede ajustar mediante las proporciones estequiométricas de los compuestos de partida descritos más abajo para los poliuretanos según la invención.

30 Los poliuretanos según la invención tienen una estructura lineal, ramificada en estrella o a modo de peine, pero principalmente lineal. Además de los grupos de las fórmulas generales I y/o II esenciales de la invención, también pueden contener otros grupos funcionales.

35 Tanto los poliuretanos según la invención hidrófilos como los hidrófobos pueden contener grupos funcionales reactivos que hacen que las mezclas poliméricas según la invención resultantes sean autorreticulables térmicamente o por reticulación externa. Para ello es condición indispensable que estos grupos no obstaculicen o impidan la polimerización mixta de injerto.

En general, los poliuretanos hidrófilos contienen

40 (f1) grupos funcionales que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización, o

(f2) grupos funcionales que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización, y/o grupos aniónicos, y/o

45 (f3) grupos hidrófilos no iónicos, en particular grupos poli(alquilen éter),

que favorecen la dispersabilidad en agua de los poliuretanos y de las mezclas poliméricas según la invención.

50 Como ejemplos de grupos funcionales (f1) adecuados a utilizar según la invención y que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o de cuaternización se mencionan: grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos sulfuro secundarios o grupos fosfina terciarios, en particular grupos amino terciarios o grupos sulfuro secundarios.

55 Como ejemplos de grupos catiónicos (f1) adecuados a utilizar según la invención se mencionan: grupos amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios o grupos fosfonio cuaternarios, preferentemente grupos amonio cuaternarios o grupos sulfonio terciarios, pero principalmente grupos sulfonio terciarios.

60 Como ejemplos de grupos funcionales (f2) adecuados a utilizar según la invención y que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización se mencionan: grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico.

Como ejemplos de grupos aniónicos (f2) adecuados a utilizar según la invención se mencionan: grupos carboxilato, grupos sulfonato o grupos fosfonato, en particular grupos carboxilato.

65 Como ejemplos de agentes de neutralización adecuados para los grupos funcionales (f1) que se pueden transformar en cationes se mencionan: ácidos inorgánicos y orgánicos como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido dimetilopropiónico o ácido cítrico.

ES 2 271 106 T3

Como ejemplos de agentes de neutralización adecuados para grupos funcionales (f2) que se pueden transformar en aniones se mencionan: amoníaco o aminas, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tributilamina, dimetilaminilina, dietilaminilina, trifenilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, metildietanolamina, 2-aminometilpropanol, dimetilisopropilamina, dimetilisopropanolamina o trietanolamina. Preferentemente, como agente de neutralización se utiliza dimetiletanolamina y/o trietilamina.

Ventajosamente, dependiendo del tipo de estabilización, el poliuretano según la invención presenta un índice de acidez o un índice amina de 10 a 250 mg KOH/g (estabilización iónica o estabilización no iónica más estabilización iónica), o de 0 a 10 mg KOH/g (estabilización no iónica), un índice OH de 30 a 350 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número de 1.500 a 55.000 dalton.

Los poliuretanos según la invención se pueden preparar mediante cualquiera de los métodos habituales y conocidos de la química de poliuretanos. No obstante, de acuerdo con la invención resulta ventajoso prepararlos por reacción de un prepolímero de poliuretano que contiene grupos isocianato con como mínimo un compuesto de fórmula general III



(III).

En la fórmula general III, las variables tienen el significado indicado anteriormente para las fórmulas generales I y II. Por consiguiente, como ejemplos de compuestos de fórmula general III adecuados se mencionan: tiodietanol, tiodiciclohexan-4-ol o tiodifenol, pero principalmente tiodietanol.

Los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato consisten en polímeros u oligómeros lineales, ramificados en estrella o a modo de peine. Preferentemente se utilizan prepolímeros de poliuretano lineales.

En el marco de la presente invención, aquí y en lo sucesivo, por oligómeros se entienden resinas que contienen como mínimo de 2 a 15 unidades monoméricas en su molécula. En el marco de la presente invención, por polímeros se entienden resinas que contienen como mínimo 10 unidades monoméricas en su molécula. Para más detalles con respecto a estos términos, véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Oligomere", página 425.

La reacción de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato con los compuestos de fórmula general III no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que se realiza de acuerdo con los métodos habituales y conocidos de la química de poliisocianatos orgánicos, tal como se describen por ejemplo en las solicitudes de patente alemanas DE 34 07 031 A1 o DE 40 17 940 A1. Normalmente, la reacción se prolonga hasta que ya no se detecte ningún grupo isocianato libre.

La preparación de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar por ejemplo tal como se describe en los documentos de patente EP 0 089 497 B1 o EP 0 228 003 B1, mediante reacción de como mínimo un poliisocianato, en particular un diisocianato, con como mínimo un poliol, en particular un diol, utilizándose el componente isocianato en un exceso molar para obtener grupos isocianato libres terminales.

Preferentemente, para la preparación de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato se utilizan diisocianatos y en caso dado también cantidades menores de poliisocianatos para introducir ramificaciones. En el marco de la presente invención, por la expresión "cantidades menores" se han de entender cantidades que no provoquen la gelificación de los prepolímeros de poliuretano durante su preparación. Esto último también se puede evitar utilizando además pequeñas cantidades de monoisocianatos.

Diisocianatos adecuados son, por ejemplo, diisocianato de isoforona (= 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetilciclohexano), 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, 1,2-diisocianatociclobutano, 1,3-diisocianatociclobutano, 1,2-diisocianatociclopentano, 1,3-diisocianatociclopentano, 1,2-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, dicitlohexilmetano-2,4'-diisocianato, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de etiletileno, diisocianato de trimetilhexano, diisocianato de heptanometileno o diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos, tales como los vendidos por la firma Henkel bajo la denominación comercial DDI 1410 y los descritos en los documentos de patente DO 97/49745 y WO 97/49747, en particular 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentilciclohexano, o 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(2-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianatobut-1-il)ciclohexano, bis(4-isocianatociclohexil)metano líquido con un contenido en trans/trans de hasta un 30% en peso, preferentemente de un 25% en peso y en particular un 20% en peso, tal como se describen en los documentos de patente DE 44 14 032 A1, GB 1 220 717 A1, DE-A-16 18 795 o DE 17 93 785 A1; diisocianato de toluileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de bisfenileno, diisocianato de naftileno o diisocianato de difenilmetano.

Poliisocianatos adecuados son, por ejemplo, los isocianuratos de los diisocianatos anteriormente descritos.

ES 2 271 106 T3

Como ejemplos de monoisocianatos adecuados se mencionan: isocianato de fenilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de estearilo, isocianato de vinilo, isocianato de metacriloflo y/o 1-(1-isocianato-1-metiletil)-3-(1-metiletenil)benceno (TMI® de la firma CYTEC).

Polioles adecuados son, por ejemplo, poliésterpolioles saturados u olefinicamente insaturados preparados mediante la reacción de

- ácidos policarboxílicos saturados y/o insaturados, dado el caso sulfonados, o sus derivados aptos para la esterificación, en caso dado junto con ácidos monocarboxílicos, y

- polioles saturados y/o insaturados, dado el caso junto con monooles.

Ácidos policarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácidos policarboxílicos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Preferentemente se utilizan ácidos policarboxílicos aromáticos y/o alifáticos.

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos adecuados se mencionan: ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, monosulfonato de ácido ftálico, de ácido isoftálico o de ácido tereftálico, o ácidos haloftálicos como ácido tetracloroftálico o tetrabromoftálico. Entre éstos, el ácido isoftálico es ventajoso y por ello se utiliza de forma preferente.

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos acíclicos alifáticos o insaturados adecuados se mencionan: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico o ácido dodecanodioico o ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico. Entre éstos, el ácido adípico, el ácido glutárico, el ácido acelaico, el ácido sebácico, ácidos grasos diméricos y el ácido maleico son ventajosos y por ello se utilizan de forma preferente.

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos insaturados cicloalifáticos y cíclicos adecuados se mencionan: ácido 1,2-ciclobutanodioico, ácido 1,3-ciclobutanodioico, ácido 1,2-ciclopentanodioico, ácido 1,3-ciclopentanodioico, ácido hexahidroftálico, ácido 1,3-ciclohexanodioico, ácido 1,4-ciclohexanodioico, ácido 4-metilhexahidroftálico, ácido tricloodecanodioico, ácido tetrahidroftálico o ácido 4-metiltetrahidroftálico. Estos ácidos dicarboxílicos se pueden utilizar tanto en su forma “cis” como en su forma “trans”, y también como mezcla de ambas formas.

Otros ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados son ácidos grasos poliméricos, en particular los que presentan un contenido en dímeros de más de un 90% en peso, también denominados ácidos grasos diméricos.

También son adecuados los derivados aptos para la esterificación de los ácidos policarboxílicos arriba mencionados, por ejemplo sus ésteres monovalentes o polivalentes con alcoholes alifáticos de 1 a 4 átomos de C. También se pueden utilizar los anhídridos de los ácidos policarboxílicos arriba mencionados, siempre que existan.

En caso dado, junto con los ácidos policarboxílicos también se pueden utilizar ácidos monocarboxílicos, por ejemplo ácido benzoico, ácido terc-butilbenzoico, ácido láurico, ácido isononanoico o ácidos grasos de aceites naturales, y también ácido acrílico, metacrílico, etacrílico o crotónico. Preferentemente, como ácido monocarboxílico se utiliza ácido isononanoico.

Polioles adecuados son, por ejemplo, dioles y trioles, en particular dioles. Normalmente, junto con los dioles se utilizan cantidades menores de trioles para incorporar ramificaciones en los poliésterpolioles. En el marco de la presente invención, por “cantidades menores” se entienden cantidades que no provoquen la gelificación de los poliésterpolioles durante su preparación.

Como dioles adecuados se mencionan: etilenglicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-butanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4- o 1,5-pentanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- o 1,6-hexanodiol, neopentil éster de ácido hidroxipivalínico, neopentilglicol, dietilenglicol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodimetanol, trimetilpentanodiol, etilbutilpropanodiol, dietiloctanodioles isómeros de posición, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-propil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-di-terc-butil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-propil-1,3-propanodiol, 1-dihidroximetilbiciclo[2.2.1]heptano, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2-dipropil-1,3-propanodiol, 2-ciclohexil-2-metil-1,3-propanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,5-dietil-2,5-hexanodiol, 2-etil-5-metil-2,5-hexanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 1,4-bis(2'-hidroxipropil)benceno o 1,3-bis(2'-hidroxipropil)benceno.

Entre estos dioles, el 1,6-hexanodiol y el neopentilglicol son especialmente ventajosos y por ello se utilizan de forma especialmente preferente.

Los dioles anteriormente mencionados también se pueden utilizar directamente como tal para la preparación de los prepolímeros de poliuretano.

Como ejemplos de trioles adecuados se mencionan: trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina, en particular trimetilolpropano.

Los trioles arriba mencionados también se pueden emplear directamente como tal para la preparación de los prepolímeros de poliuretano (véase el documento de patente EP 0 339 433 A1).

En caso dado también se pueden utilizar conjuntamente cantidades menores de monooles. Como ejemplos de monooles adecuados se mencionan: alcoholes o fenoles como etanol, propanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, alcoholes amílicos, hexanoles, alcoholes grasos, fenol o alcohol alílico.

La preparación de los poliésterpolioles se puede llevar a cabo en presencia de pequeñas cantidades de disolventes adecuados como agentes de arrastre. Como agentes de arrastre se utilizan, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, principalmente xileno, e hidrocarburos (ciclo)alifáticos, por ejemplo ciclohexano o metilciclohexano.

Otros ejemplos de polioles adecuados son los poliésterdioles obtenidos mediante reacción de una lactona con un diol. Éstos se caracterizan por la presencia de grupos hidroxilo terminales y proporciones poliéster recurrentes de fórmula $-(\text{-CO-(CHR)}_m\text{-CH}_2\text{-O-})-$. El subíndice m preferentemente tiene un valor de 4 a 6 y el sustituyente R = hidrógeno, grupo alquilo, cicloalquilo o alcoxi. Ningún sustituyente contiene más de 12 átomos de carbono. La cantidad total de átomos de carbono en el sustituyente no es superior a 12 por anillo de lactona. Como ejemplos se mencionan: ácido hidroxicaproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico y/o ácido hidroxiesteárico.

Para la preparación de los poliésterdioles es preferente una épsilon-caprolactona no sustituida en la que m es igual a 4 y todos los sustituyentes R son hidrógeno. La reacción con lactona se inicia mediante polioles de bajo peso molecular como etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol o dimetilolciclohexano. No obstante también se pueden someter a reacción otros componentes de reacción como etilendiamina, alquildialcanolaminas o también urea con caprolactona. Como dioles de mayor peso molecular también son adecuados los polilactamadioles preparados mediante reacción de, por ejemplo, épsilon-caprolactama con dioles de bajo peso molecular.

Otros polioles adecuados son, por ejemplo, poliéterpolioles, en particular con un peso molecular promedio en número de 400 a 5.000, en particular de 400 a 3.000. Poliéterdioles adecuados son, por ejemplo, los poliéterdioles de fórmula general $\text{H-(O-(CHR}^1\text{)}_o\text{)}_p\text{OH}$, en la que el sustituyente R^1 = hidrógeno o grupo alquilo inferior dado el caso sustituido, el subíndice o = 2 a 6, preferentemente 3 a 4, y el subíndice p = 2 a 100, preferentemente 5 a 50. Como ejemplos especialmente adecuados se mencionan poliéterdioles lineales o ramificados como poli(oxietilenglicoles), poli(oxipropilenglicoles) y poli(oxibutilenglicoles).

A través de los poliéterdioles se pueden introducir grupos funcionales hidrófilos no iónicos (f_3), o parte de ellos, en la o las cadenas principales de los prepolímeros de poliuretano.

Para la preparación de los prepolímeros de poliuretano también se pueden utilizar otros compuestos de partida adicionales para variar de forma ventajosa el perfil de propiedades de los poliuretanos según la invención y de las mezclas poliméricas según la invención.

Si los poliuretanos y mezclas poliméricas según la invención han de presentar propiedades autorreticulables, se puede utilizar al menos un compuesto con como mínimo un grupo isocianato bloqueado y como mínimo dos grupos funcionales reactivos frente a isocianato. Grupos reactivos frente a isocianato adecuados son, por ejemplo, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $>\text{NH}$, $-\text{OH}$, $-\text{O-(CO)-NH-(CO)-NH}_2$ o $-\text{O-(CO)-NH}_2$. Entre éstos, los grupos amino primarios y secundarios y los grupos hidroxilo son ventajosos, en particular los grupos hidroxilo son especialmente ventajosos. Agentes de bloqueo adecuados son, por ejemplo, los dados a conocer en el documento de patente US 4,444,954 A1. Entre éstos, las oximas y cetoximas xiii), en particular las cetoximas xiii), en especial la metil etil cetoxima ofrecen ventajas especiales y por ello se utilizan de forma especialmente preferente. No obstante, los grupos isocianato bloqueados también pueden resultar de la reacción de los grupos isocianato libres del prepolímero de poliuretano con los agentes de bloqueo.

Para la introducción de grupos olefínicamente insaturados - si se emplean - se puede utilizar al menos un compuesto con como mínimo un grupo olefínicamente insaturado y como mínimo dos grupos funcionales reactivos frente a isocianato. Grupos funcionales reactivos frente a isocianato adecuados son por ejemplo los arriba descritos. En las solicitudes de patente y documentos de patente DE 197 22 862 C2, DE 196 45 761 A1, EP 0 401 565 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 755 946 A1, EP 0 608 021 A1, EP 0 708 788 A1 o EP 0 730 613 A1 y también en las solicitudes de patente alemana no publicadas previamente DE 199 53 446.2, DE 199 53 445.2 o DE 199 53 203.6, se describen ejemplos de grupos olefínicamente insaturados y compuestos adecuados para su introducción. Como alternativa, los grupos olefínicamente insaturados también se pueden introducir a través de los compuestos anteriormente descritos con como mínimo un grupo olefínicamente insaturado y un grupo funcional reactivo frente a isocianato.

Para la preparación de los poliuretanos hidrófilos según la invención, en los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato también se incorporan compuestos con al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos un grupo funcional reactivo frente a isocianato.

La introducción de grupos catiónicos (potenciales) funcionales hidrófilos (f_1) en los prepolímeros de poliuretano tiene lugar a través de la incorporación de compuestos que contienen en su molécula como mínimo uno y principalmente dos grupos reactivos frente a grupos isocianato y como mínimo un grupo apto para la formación de cationes; la cantidad a utilizar se puede calcular a partir del índice amina perseguido.

Algunos grupos reactivos frente a grupos isocianato adecuados son los anteriormente descritos, en particular grupos hidroxilo y también grupos amino primarios y/o secundarios, utilizándose de forma preferente los grupos hidroxilo.

Compuestos adecuados de este tipo son, por ejemplo, 2,2-dimetiloletilamina o 2,2-dimetilolpropilamina bloqueadas con cetona, hidrolizándose de nuevo el grupo cetoxima resultante antes de la formación del grupo catiónico (f1), o N,N-dimetil-, N,N-dietil- o N-metil-N-etil- 2,2-dimetiloletil- o -propil- amina.

La introducción de grupos aniónicos (potenciales) funcionales hidrófilos (f2) en los prepolímeros de poliuretano tiene lugar a través de la incorporación de compuestos que contienen en su molécula como mínimo un grupo reactivo frente a grupos isocianato y como mínimo un grupo apto para la formación de aniones; la cantidad a utilizar se puede calcular a partir del índice de acidez perseguido.

Compuestos adecuados de este tipo son, por ejemplo, aquellos que contienen en su molécula dos grupos reactivos frente a grupos isocianato. Grupos reactivos frente a grupos isocianato adecuados son, en particular, los grupos hidroxilo y también los grupos amino primarios y/o secundarios. Por consiguiente se pueden utilizar por ejemplo ácidos alcanoicos con dos sustituyentes en el átomo de carbono en posición alfa. El sustituyente puede ser un grupo hidroxilo, un grupo alquilo o preferentemente un grupo alquiloilo. Estos ácidos alcanoicos tienen como mínimo uno, en general de 1 a 3, grupos carboxilo en su molécula. Tienen de 2 a aproximadamente 25, preferentemente de 3 a 10, átomos de carbono. Ácidos alcanoicos adecuados son, por ejemplo, los ácidos dihidroxipropiónico, dihidroxisuccínico y dihidroxibenzoico. Un grupo especialmente preferente de ácidos alcanoicos es el formado por los ácidos alfa,alfa-dimetilolalcanoicos de fórmula general $R^2-C(CH_2OH)_2COOH$, siendo R^2 un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo con un máximo de aproximadamente 20 átomos de carbono. Como ejemplos de ácidos alcanoicos especialmente adecuados se mencionan: ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilolpropiónico, ácido 2,2-dimetilolbutírico y ácido 2,2-dimetilolpentanoico. El ácido dihidroxialcanoico preferente es el ácido 2,2-dimetilolpropiónico. Compuestos que contienen grupos amino son, por ejemplo, ácido ###,###-diaminovaleriánico, ácido 3,4-diaminobenzoico, ácido 2,4-diaminotoluensulfónico y ácido 2,4-diamino difenil éter sulfónico.

Los grupos poli(oxialquilen) no iónicos funcionales hidrófilos (f3) se pueden incorporar en la molécula de poliuretano como grupos laterales o terminales. Para ello, además de los poliéterdioles anteriormente descritos, también se pueden utilizar por ejemplo alcoholes alcoxipoli(oxialquilen) de fórmula general $R^3O-(CH_2-CHR^4-O)_rH$, en la que R^3 representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, R^4 representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono y el subíndice r es igual a un número entre 20 y 75 (véanse las solicitudes de patente EP 0 354 261 A1 o EP 0 424 705 A2).

La elección de los grupos funcionales hidrófilos (f1) o (f2) se ha de realizar de tal modo que no se pueda producir ninguna reacción desfavorable, por ejemplo una salificación o reticulación con los grupos funcionales dado el caso presentes en el resto de los compuestos de partida y/o en los componentes de los poliuretanos según la invención o en las mezclas poliméricas, dispersiones, materiales de revestimiento, masillas de obturación o adhesivos según la invención. Por consiguiente, los especialistas pueden llevar a cabo la elección de forma sencilla basándose en sus conocimientos técnicos.

Entre estos grupos iónicos (potenciales) funcionales hidrófilos (f1) y (f2) y los grupos no iónicos funcionales hidrófilos (f3) son ventajosos los grupos aniónicos (potenciales) (f2), por lo que éstos se utilizan de forma especialmente preferente.

La preparación de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato a partir de los compuestos de partida anteriormente descritos tampoco presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar en masa o en un medio orgánico inerte, preferentemente en un medio orgánico inerte, utilizándose preferiblemente disolventes orgánicos polares, en particular disolventes miscibles con agua como cetonas, ésteres, éteres, amidas cíclicas o sulfóxidos. La reacción puede tener lugar en varias etapas o en una sola etapa. Lo esencial es que la reacción se prolongue hasta que el contenido de grupos isocianato libres sea constante.

Los poliuretanos según la invención se pueden aislar de las soluciones o dispersiones en las que se producen y llevar a los usos más diversos, en particular en materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación con contenido en disolventes, sólidos en polvo libres de agua y disolventes o líquidos libres de agua y disolventes. Por consiguiente son adecuados para la producción de lacas convencionales o acuosas pigmentadas o no pigmentadas, lacas en polvo, lacas en suspensión espesa de polvo o sistemas 100%. Pero principalmente sirven para la producción de las mezclas poliméricas según la invención.

Para ello, como mínimo un monómero olefínicamente insaturado (a) se polimeriza en presencia de como mínimo un poliuretano según la invención, en una solución orgánica o dispersión.

Si la polimerización se lleva a cabo en una solución orgánica, esto tiene la ventaja de que este paso de procedimiento se puede llevar a cabo directamente después de la preparación del poliuretano según la invención, es decir, sin intercalar ningún paso de dispersión. Esto facilita en determinadas circunstancias el aislamiento de las mezclas poliméricas según la invención para usos especiales. Para ello se pueden utilizar los métodos de polimerización en solución habituales y conocidos.

De acuerdo con la invención resulta ventajoso polimerizar el monómero (a) o los monómeros (a) en una dispersión de como mínimo un poliuretano según la invención en un medio acuoso, en particular cuando las mezclas poliméricas resultantes sirven para producir materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación acuosos.

El medio acuoso contiene esencialmente agua. En este contexto, el medio acuoso puede contener cantidades menores de disolventes orgánicos, agentes de neutralización, reticulantes y/o los aditivos habituales para lacas y/u otras sustancias sólidas disueltas, líquidas o gaseosas, orgánicas y/o inorgánicas, de bajo y/o alto peso molecular. En el marco de la presente invención, por el concepto “cantidad menor” se ha de entender una cantidad que no neutralice el carácter acuoso del medio acuoso. No obstante, el medio acuoso también puede consistir en agua pura.

Para la dispersión, los poliuretanos según la invención hidrófilos que contienen los grupos funcionales hidrófilos iónicos (potenciales) (f1) o (f2) anteriormente descritos se neutralizan con como mínimo uno de los agentes de neutralización anteriormente descritos y después se dispersan. En el caso de los poliuretanos según la invención hidrófilos que sólo contienen los grupos funcionales hidrófilos no iónicos (f3) no es necesario utilizar agentes de neutralización.

Los poliuretanos según la invención hidrófobos también se pueden dispersar en un medio acuoso. Ventajosamente, esto se lleva a cabo bajo un campo de alta cizalla. Este procedimiento no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que puede tener lugar por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de dispersión en microfluidizador descrito en la solicitud de patente europea EP 0 401 565 A1.

Como ejemplos de monómeros (a) adecuados para la preparación de las mezclas poliméricas según la invención se mencionan:

Monómeros (a1)

Hidroxialquil ésteres de ácido acrílico, metacrílico o de ácido carboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado derivados de un alquilenglicol esterificado con el ácido o que se pueden obtener mediante reacción del ácido con un óxido de alquileo; principalmente hidroxialquil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, crotonico o etacrílico en los que el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo acrilato, metacrilato, etacrilato o crotonato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 3-hidroxibutilo o 4-hidroxibutilo; monoacrilato, monometacrilato, monoetacrilato o monocrotonato de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, octahidro-4,7-metano-1*H*-indendimetanol o metilpropanodiol; o productos de reacción de ésteres cíclicos, por ejemplo épsilon-caprolactona, y estos hidroxialquil ésteres; o alcoholes olefinicamente insaturados como alcohol alílico o polioles como monoalil o dialil trimetilolpropano éter o monoalil, dialil o trialil pentaeritrita éter. Generalmente, estos monómeros (a1) de funcionalidad superior sólo se utilizan en cantidades menores. En el marco de la presente invención, por el concepto “cantidades menores” de monómeros de funcionalidad superior se han de entender aquellas cantidades que no conducen a una reticulación o gelificación de las resinas de poliácrlato, a no ser que las mezclas poliméricas según la invención se deban presentar en forma de partículas de microgel reticuladas.

Monómeros (a2)

Alquil o cicloalquil ésteres de los ácidos (met)acrílico, crotonico o etacrílico con hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo, en particular acrilato, metacrilato, crotonato o etacrilato de metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, hexilo, etilhexilo, estearilo y laurilo; ésteres cicloalifáticos de los ácidos (met)acrílico, crotonico o etacrílico, en particular (met)acrilato, crotonato o etacrilato de ciclohexilo, isobornilo, didiclopentadienilo, octahidro-4,7-metano-1*H*-indenmetanol o terc-butilciclohexilo; oxaalquil u oxacicloalquil ésteres de los ácidos (met)acrílico, crotonico o etacrílico como (met)acrilato de etiltriglicol y (met)acrilato de metoxioligoglicol, preferentemente con un peso molecular M_n de 550; u otros derivados de los ácidos (met)acrílico, crotonico o etacrílico etoxilados y/o propoxilados libres de grupos hidroxilo. Éstos pueden contener cantidades menores de alquil o cicloalquil ésteres de los ácidos (met)acrílico, crotonico o etacrílico de funcionalidad superior como di(met)acrilato de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, octahidro-4,7-metano-1*H*-indendimetanol o 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol; di(met)acrilato o tri(met)acrilato de trimetilolpropano; o di(met)acrilato, tri(met)acrilato o tetra(met)acrilato de pentaeritrita, y también los etacrilatos o crotonatos análogos. En el marco de la presente invención, por la expresión “cantidades menores” de monómeros (a2) de funcionalidad superior se han de entender aquellas cantidades que no conducen a una reticulación o gelificación de las resinas de poliácrlato, a no ser que las mezclas poliméricas según la invención se deban presentar en forma de partículas de microgel reticuladas.

Monómeros (a3)

Monómeros etilénicamente insaturados que portan por molécula como mínimo un grupo ácido, preferentemente un grupo carboxilo, o una mezcla de monómeros de este tipo. De forma especialmente preferente, como componente (a3) se utiliza ácido acrílico y/o ácido metacrílico. No obstante, también se pueden utilizar otros ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados de hasta 6 átomos de C en su molécula. Como ejemplos de estos ácidos se mencionan: ácido etacrílico, ácido crotonico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico. También se pueden utilizar como componente (a3) ácidos sulfónicos o fosfónicos etilénicamente insaturados, o sus ésteres parciales. Como monómeros (a3) también entran en consideración mono(met)acrilolioxietil ésteres de los ácidos maleico, succínico y ftálico, y también ácido vinilbenzoico (todos sus isómeros), ácido alfa-metilvinilbenzoico (todos sus isómeros) o ácido vinilbencenosulfónico (todos sus isómeros).

ES 2 271 106 T3

Monómeros (a4)

Vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa de 5 a 18 átomos de C en su molécula. Los ácidos monocarboxílicos ramificados se pueden obtener mediante reacción de ácido fórmico o monóxido de carbono y agua con olefinas, en presencia de un catalizador líquido muy ácido; las olefinas pueden ser productos de craqueo de hidrocarburos parafínicos como fracciones de aceite mineral, y pueden contener olefinas acíclicas y/o cicloalifáticas, tanto ramificadas como de cadena lineal. En la reacción de estas olefinas con ácido fórmico o con monóxido de carbono y agua se forma una mezcla de ácidos carboxílicos en los que los grupos carboxilo están situados principalmente en un átomo de carbono cuaternario. Otras sustancias de partida olefínicas son, por ejemplo, trímero de propileno, tetrámero de propileno y diisobutileno. Sin embargo, los vinil ésteres también se pueden preparar de forma conocida en sí a partir de los ácidos, por ejemplo sometiendo a reacción el ácido con acetileno. Debido a su buena disponibilidad, de forma especialmente preferente se emplean vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados de 9 a 11 átomos de C ramificados en el átomo de C alfa.

15 Monómeros (a5)

El producto de reacción de los ácidos acrílico y/o metacrílico con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula. La reacción del ácido acrílico o metacrílico con el glicidil éster de un ácido carboxílico con un átomo de carbono alfa terciario puede tener lugar antes, durante o después de la reacción de polimerización. Preferentemente, como componente (a5) se emplea el producto de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con el glicidil éster del ácido Versatic®. Este glicidil éster se puede obtener en el mercado bajo el nombre Cardura® E10. Para más detalles, véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, páginas 605 y 606.

25 Monómeros (a6)

Monómeros etilénicamente insaturados esencialmente libres de grupos de ácido, por ejemplo

- 30 - olefinas como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, ciclohexeno, ciclopenteno, norboneno, butadieno, isopreno, ciclopentadieno y/o dicitopentadieno;
- 35 - amidas de ácido (met)acrílico como (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N,N-dipropil(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N,N-dibutil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida y/o N,N-ciclohexilmetil(met)acrilamida, y/o N-metilol(met)acrilamida, N,N-dimetilol(met)acrilamida, N-metoximetil(met)acrilamida, N,N-di(metoximetil)(met)acrilamida, N-etoximetil(met)acrilamida y/o N,N-di(etoxietil)(met)acrilamida, que se utilizan sobre todo cuando las mezclas poliméricas según la invención han de presentar propiedades autorreticulables;
- 40 - monómeros que contienen grupos epóxido como glicidil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, crotónico, maleico, fumárico y/o itacónico;
- acrilato de aminoetilo, metacrilato de aminoetilo, alilamina o acrilato de N-metiliminoetilo;
- 45 - acrilato o metacrilato de N,N-di(metoximetil)aminoetilo o acrilato o metacrilato de N,N-di(butoximetil)aminopropilo;
- carbamato o alofanato de acrililoiloxi- o metacrililoiloxi- etilo, -propilo o -butilo; en los documentos de patente US 3,479,328 A1, US 3,674,838 A1, US 4,126,747 A1, US 4,279,833 A1 o US 4,340,497 A1 se describen otros ejemplos de monómeros adecuados que contienen grupos carbamato;
- 50 - hidrocarburos vinilaromáticos como estireno, alfa-alquilestirenos, principalmente alfa-metilestireno, arilestirenos, principalmente difeniletileno, y/o viniltolueno;
- 55 - nitrilos como acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo;
- compuestos vinílicos como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, dicloruro de vinilideno, difluoruro de vinilideno; N-vinilpirrolidona; vinil éteres como etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter y/o ciclohexil vinil éter; vinil ésteres como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo, vinil ésteres de los ácidos Versatic®, distribuidos por la firma Deutsche Shell Chemie con el nombre de marca VeoVa® (para más detalles, véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, página 598 y páginas 605 y 606) y/o vinil ésteres de ácido 2-metil-2-etilheptanoico; y/o
- 60
- 65 - macromonómeros de polisiloxano que presentan un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 40.000, preferentemente de 2.000 a 20.000, en especial de 2.500 a 10.000 y en particular de 3.000 a 7.000 y, por término medio, entre 0,5 y 2,5, preferentemente entre 0,5 y 1,5, enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula, tal como se describen en el documento DE 38 07 571 A1, páginas 5 a 7, el

ES 2 271 106 T3

documento DE 37 06 095 A1, columnas 3 a 7, el documento EP 0 358 153 B1, páginas 3 a 6, el documento US 4,754,014 A1, columnas 5 a 9, el documento DE 44 21 823 A1 o en la solicitud de patente internacional WO 92/22615, desde la página 12, renglón 18, hasta la página 18, renglón 10, o monómeros vinílicos con contenido en acriloxisilano que se pueden preparar mediante la reacción de silanos hidroxifuncionales con epiclorhidrina y reacción subsiguiente del producto de reacción con ácido metacrílico y/o con hidroxialquil ésteres de ácido (met)acrílico.

Entre estos monómeros (a) adecuados arriba descritos a modo de ejemplo, los especialistas pueden elegir fácilmente aquellos particularmente adecuados para el uso previsto correspondiente en función de sus propiedades físico-químicas y de las reactividades conocidas. Por ejemplo, puede elegirse monómeros (a1), (a3) y/o (a6) que se introducen a través de grupos funcionales reactivos necesarios para la reticulación térmica. En caso dado pueden realizarse algunos ensayos previos orientativos para este fin. En particular deberán tenerse en cuenta que los monómeros (a) no deben contener ningún grupo funcional, en particular ningún grupo funcional iónico (potencial), que pueda experimentar interacciones y/o reacciones químicas no deseadas con los grupos funcionales iónicos (potenciales) en los poliuretanos hidrófilos según la invención.

Si las mezclas poliméricas según la invención se han de utilizar en forma de partículas de microgel reticuladas o si han de contener éstas, se utilizan monómeros (a) de funcionalidad superior, en particular los monómeros (a1) y/o (a2) de funcionalidad superior anteriormente descritos, en cantidades que conducen a una reticulación selectiva de los (co) polímeros injertados y/o no injertados.

De acuerdo con la invención se pueden lograr ventajas especiales si los monómeros (a) se eligen de tal modo que el perfil de propiedades de los (co)polímeros injertados venga determinado esencialmente por los monómeros de (met) acrilato (a) anteriormente descritos, variando los otros monómeros (a) dicho perfil de propiedades de forma ventajosa dentro de amplios márgenes.

De acuerdo con la invención, utilizando mezclas de los monómeros (a1), (a2) y (a6), y dado el caso también (a3), se logran ventajas muy especiales.

La preparación de las mezclas poliméricas según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar de acuerdo con los métodos habituales y conocidos de polimerización radical en solución o en emulsión, polimerización en miniemulsión o en microemulsión en presencia de como mínimo un iniciador de polimerización, tal como se describe por ejemplo en las solicitudes de patente y los documentos de patente DE 197 22 862 C2, DE 196 45 761 A1, EP 0 401 565 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A2, EP 0 755 946 A1, EP 0 608 021 A1, EP 0 708 788 A1 o EP 0 730 613 A1, y también en las solicitudes de patente alemana no publicadas previamente DE 199 53 446.2, DE 199 53 445.2 o DE 199 53 203.6.

En la polimerización en emulsión los monómeros (a) también se pueden elaborar en forma de preemulsión con ayuda de una parte de la dispersión de poliuretano según la invención y agua. Esta preemulsión se añade después lentamente y de forma dosificada a la carga en la que se desarrolla la polimerización en emulsión propiamente dicha.

Iniciadores de polimerización adecuados son, por ejemplo, iniciadores formadores de radicales libres, por ejemplo peróxidos de dialquilo como peróxido de di-terc-butilo o peróxido de dicumilo; hidroperóxidos como hidroperóxido de cumol o hidroperóxido de terc-butilo; perésteres como perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, per-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo o per-2-etilhexanoato de terc-butilo; peroxodisulfato de potasio, sodio o amonio; azodinitrilos como azobisisobutironitrilo; iniciadores disociadores de C-C como benzopinacol silil éter; o una combinación de un iniciador no oxidante con peróxido de hidrógeno. Preferiblemente se utilizan iniciadores insolubles en agua. Los iniciadores se utilizan preferentemente en una cantidad de entre un 0,1 y un 25% en peso, en especial de entre un 0,75 y un 10% en peso, con respecto al peso total de los monómeros (a).

Después, los monómeros (a) se polimerizan en las soluciones o emulsiones acuosas con ayuda de los iniciadores formadores de radicales arriba mencionados, a temperaturas de 0 a 95°C, preferentemente de 40 a 95°C y, si se utilizan sistemas redox a temperaturas de 30 a 70°C. Si se trabaja con sobrepresión, la polimerización en emulsión también se puede llevar a cabo a temperaturas superiores a 100°C. Lo mismo es aplicable a la polimerización en solución cuando se utilizan disolventes orgánicos de mayor punto de ebullición y/o sobrepresión.

Es preferible que la alimentación del iniciador comience algo antes que la alimentación de los monómeros, en general aproximadamente de 1 a 15 minutos antes. También es preferible un procedimiento en el que la adición de iniciador comienza al mismo tiempo que la adición de los monómeros y termina aproximadamente media hora después de haber concluido la adición de los monómeros. El iniciador se añade preferentemente en una cantidad constante por unidad de tiempo. Una vez finalizada la adición del iniciador, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de polimerización hasta que hayan reaccionado en lo esencial por completo todos los monómeros utilizados (por regla general 1,5 horas). La expresión "haber reaccionado en lo esencial por completo" quiere decir que preferentemente ha reaccionado el 100% en peso de los monómeros empleados, pero que también es posible que quede sin reaccionar un pequeño contenido de monómeros residual de como máximo aproximadamente un 0,5% en peso con respecto al peso de la mezcla de reacción.

Como reactores para la polimerización entran en consideración los recipientes de agitación, cascadas de recipientes de agitación, reactores de tubos, reactores de paletas o reactores de Taylor habituales y conocidos, tal como se describen por ejemplo en el documento de patente DE 1 071 241 B1 o en las solicitudes de patente EP 0 498 583 A1 o DE 198 28 742 A1, o en el artículo de K. Kataoka en Chemical Engineering Science, Tomo 50, Cuaderno 9, 1995, páginas 1409 a 1416.

De acuerdo con la invención resulta ventajoso elegir los poliuretanos según la invención y los monómeros (a) de tal modo que el copolímero injertado y/o el poliuretano hidrófilo según la invención injertado, pero principalmente el poliuretano hidrófilo según la invención injertado, contengan grupos funcionales hidrófilos, en particular grupos ácido carboxílico y/o grupos carboxilato (f2).

En los polímeros mixtos de injerto según la invención, que están o pueden estar contenidos en las mezclas poliméricas según la invención, la proporción cuantitativa entre la base de injerto o núcleo (poliuretano según la invención) y la envoltura de injerto o cáscara puede variar dentro de márgenes extraordinariamente amplios, lo que constituye una ventaja especial de las mezclas poliméricas según la invención.

En la utilización preferente según la invención de grupos funcionales hidrófilos aniónicos (potenciales) (f2), en particular de grupos ácido carboxílico, se obtienen otras ventajas especiales, ya que en los polímeros mixtos de injerto según la invención la relación entre el índice de acidez de la envoltura y el índice de acidez del núcleo también puede variar dentro de amplios márgenes.

Las mezclas poliméricas según la invención se pueden aislar de las soluciones o dispersiones en las que se producen y llevar a los usos más diversos, en particular en materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación con contenido de disolventes, sólidos en polvo libres de agua y disolventes o líquidos libres de agua y disolventes. Sobre todo son adecuados para la producción de lacas convencionales o acuosas pigmentadas o no pigmentadas, lacas en polvo, lacas en suspensión espesa de polvo o sistemas 100%.

No obstante, de acuerdo con la invención, las dispersiones según la invención, que se producen en el procedimiento según la invención como dispersiones primarias o como dispersiones secundarias mediante dispersión de las soluciones de las mezclas poliméricas según la invención en agua, se utilizan como tales para la producción de materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación acuosos según la invención o como materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación acuosos. Cuando se utilizan como materiales de revestimiento presentan excelentes propiedades de formación de película.

En este contexto, los materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación acuosos según la invención pueden ser endurecibles físicamente, térmicamente o térmicamente y con radiación actínica.

En el marco de la presente invención, el concepto “endurecimiento físico” se refiere al endurecimiento de una capa de un material de revestimiento, un adhesivo o una masilla de obturación mediante formación de película por emisión de disolventes desde el material de revestimiento, el adhesivo o la masilla de obturación, teniendo lugar la reticulación dentro del revestimiento a través de la formación de enlaces de las moléculas poliméricas de los ligantes (con respecto a este concepto, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Bindemittel”, páginas 73 y 74). O la formación de película tiene lugar a través de la coalescencia de las partículas del ligante (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Härtung”, páginas 274 y 275). Normalmente no se requiere ningún reticulante para ello. En caso dado, el endurecimiento físico se puede apoyar mediante oxígeno atmosférico, calor o irradiación con radiación actínica.

En el marco de la presente invención, el concepto “autorreticulable” designa la propiedad de un ligante para experimentar reacciones de reticulación consigo mismo. Para ello es necesario que los ligantes ya contengan los dos tipos de grupos funcionales reactivos complementarios necesarios para una reticulación. En cambio, con el concepto “reticulable por reticulación externa” se designan aquellos materiales de revestimiento, adhesivos y masillas de obturación que contienen uno de los tipos de grupos funcionales reactivos complementarios en el ligante, y el otro tipo se encuentra en un endurecedor o reticulante. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Härtung”, páginas 274 a 276, en particular página 275, parte inferior.

En el marco de la presente invención, por radiación actínica se ha de entender radiación electromagnética como luz infrarroja cercana (IRC), luz visible, radiación UV o radiación X, en particular radiación UV; y radiación corpuscular como haz electrónico. Si se utilizan conjuntamente el endurecimiento térmico y el endurecimiento con radiación actínica, también se habla de “*dual cure*” y “material de revestimiento *dual cure*”, “adhesivo *dual cure*” o “masilla de obturación *dual cure*”.

Además de las mezclas poliméricas según la invención, los adhesivos acuosos según la invención también pueden contener otros componentes adecuados habituales y conocidos en cantidades eficaces. Componentes adecuados son, por ejemplo, los reticulantes y aditivos descritos más abajo, siempre que entren en consideración para la producción de adhesivos.

Del mismo modo, además de las mezclas poliméricas según la invención, las masillas de obturación acuosas según la invención también pueden contener otros componentes adecuados habituales y conocidos en cantidades eficaces.

ES 2 271 106 T3

Componentes adecuados también son, por ejemplo, los reticulantes y aditivos descritos más abajo, siempre que entren en consideración para la producción de masillas de obturación.

Las dispersiones primarias y dispersiones secundarias según la invención de las mezclas poliméricas según la invención son adecuadas sobre todo para la producción de materiales de revestimiento acuosos, en particular lacas acuosas. Las lacas acuosas según la invención son, por ejemplo, materiales de carga, lacas cubrientes lisas, lacas base acuosas y lacas transparentes. Las dispersiones primarias y dispersiones secundarias según la invención ofrecen ventajas muy especiales si se utilizan para la producción de las lacas base acuosas.

Las lacas base acuosas contienen las mezclas poliméricas según la invención ventajosamente en una cantidad entre el 1,0 y el 50, preferentemente entre el 2,0 y el 40, en especial entre el 3,0 y el 35, de forma totalmente preferente entre el 4,0 y el 30 y en particular entre el 5,0 y el 25% en peso, en cada caso con respecto al peso total de la laca base acuosa correspondiente.

Otro componente esencial de la laca base acuosa según la invención consiste en como mínimo un pigmento de coloración y/o de efecto decorativo. Los pigmentos pueden consistir en compuestos inorgánicos u orgánicos.

Pigmentos de efecto decorativo adecuados son, por ejemplo, pigmentos de efecto metálico como bronce de aluminio comerciales, bronce de aluminio cromados según el documento DE 36 36 183 A1 y bronce de acero fino comerciales, y también pigmentos de efecto decorativo no metálicos, por ejemplo pigmentos de brillo perlino o de interferencia, pigmentos de efecto decorativo en forma de copos basados en óxido de hierro, que presenta un tono de color desde rosa hasta rojo acastañado, o pigmentos de efecto decorativo de cristal líquido. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 176, "Effektpigmente" y páginas 380 y 381 "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" hasta "Metallpigmente", y las patentes y solicitudes de patente DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A o US 5,244,649 A.

Como ejemplos de pigmentos de coloración inorgánicos adecuados se mencionan: pigmentos blancos como dióxido de titanio, blanco de cinc, sulfuro de cinc o litopón; pigmentos negros como hollín, negro de ferromanganeso o negro de espinela; pigmentos de color como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde cobalto o verde ultramar, azul cobalto, azul ultramar o azul de manganeso, violeta ultramar o violeta de cobalto y manganeso, rojo óxido de hierro, sulfoseleniuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo ultramar; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel-titanio, amarillo de cromo-titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio-cinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

Como ejemplos de pigmentos de coloración orgánicos adecuados se mencionan: pigmentos monoazoicos, pigmentos bisazoicos, pigmentos de antraquinona, pigmentos de benzimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrololpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos azometina, pigmentos tioíndigo, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina.

Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 180 y 181, desde "Eisenblau-Pigmente" hasta "Eisenoxidschwarz"; páginas 451 a 453, desde "Pigmente" hasta "Pigmentvolumenkonzentration"; página 563, "Thioindigo-Pigmente"; página 567, "Titandioxid-Pigmente"; páginas 400 y 467, "Natürlich vorkommende Pigmente"; página 459, "Polycyclische Pigmente"; página 52, "Azomethin-Pigmente", "Azopigmente"; y página 379, "Metallkomplex-Pigmente".

La laca base acuosa puede contener como mínimo un reticulante que presente los grupos funcionales reactivos complementarios necesarios para la reticulación térmica.

Reticulantes adecuados son, por ejemplo, resinas aminoplásticas tal como se describen por ejemplo en Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 29, "Aminoharze", en el manual "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, páginas 242 y siguientes, el libro "Paints, Coatings and Solvents", segunda edición completamente revisada, Edit. D. Stoye y W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, páginas 80 y siguientes, en los documentos de patente US 4 710 542 A o EP 0 245 700 A1 y en el artículo de B. Singh y col. "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, tomo 13, páginas 193 a 207; compuestos o resinas que contienen grupos carboxilo tal como se describen por ejemplo en el documento de patente DE 196 52 813 A1; compuestos o resinas que contienen grupos epóxido tal como se describen por ejemplo en los documentos de patente EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A o US 3,781,379 A; poliisocianatos bloqueados tal como se describen por ejemplo en los documentos de patente US 4,444,954 A1, DE 196 17 086 A1, DE 196 31 269 A1, EP 0 004 571 A1 o EP 0 582 051 A1; y/o tris(alcoxycarbonilamino)triazinas tal como se describen en los documentos de patente US 4,939,213 A, US 5,084,541 A, US 5,288,865 A o EP 0 604 922 A.

Si las mezclas poliméricas según la invención incluidas en las lacas base acuosas tienen propiedades autorreticula- bles o se reticulan físicamente, se puede prescindir de la utilización de reticulantes.

ES 2 271 106 T3

Además de los componentes anteriormente descritos, la laca base acuosa según la invención puede contener los ligantes y/o aditivos habituales y conocidos en cantidades eficaces.

Como ejemplos de ligantes habituales y conocidos se mencionan: poli(met)acrilatos oligoméricos y poliméricos endurecibles térmicamente, lineales y/o ramificados y/o formados a modo de bloque, a modo de peine y/o estadísticamente, o copolímeros de acrilato, en particular los descritos en el documento de patente DE 197 36 535 A1, poliésteres, en particular los descritos en los documentos de patente DE 40 09 858 A1 o DE 44 37 535 A1, alquidas, poliésteres acrilados, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, aductos de resina epóxido-amina, (met)acrilatodiles, polivinil ésteres parcialmente saponificados, poliuretanos y poliuretanos acrilados, tal como se describen en los documentos de patente EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 730 613 A1 o DE 44 37 535 A1, o poliureas, o ligantes endurecibles con radiación actínica tal como se describen por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE 198 35 206 A1.

Como ejemplos de aditivos adecuados se mencionan: materiales de carga orgánicos e inorgánicos, diluyentes reactivos endurecibles térmicamente o diluyentes reactivos endurecibles con radiación actínica (véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Stuttgart, New York, 1998, página 491), disolventes orgánicos de bajo y/o alto punto de ebullición ("disolventes largos"), absorbentes UV, productos fotoprotectores, captadores de radicales, iniciadores radicales termolábiles, fotoiniciadores, catalizadores para la reticulación, agentes de desgasificación, aditivos de deslizamiento (slip), inhibidores de polimerización, antiespumantes, emulsionantes, humectantes, agentes de adherencia, agentes de nivelación, agentes auxiliares filmógenos, aditivos de control de reología o productos de apresto ignífugo. En el manual "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, se describen otros ejemplos de aditivos de laca adecuados.

La preparación de la laca base acuosa según la invención no presenta ninguna particularidad, sino que tiene lugar de forma habitual y conocida, mezclando los componentes anteriormente descritos en equipos de mezcla adecuados como recipientes de agitación, recipientes de disolución ("dissolver"), molinos agitadores, mezcladoras estáticas, aparatos de dispersión de corona dentada o extrusoras, de acuerdo con el procedimiento adecuado para la producción de las lacas base acuosas correspondientes.

Evidentemente, los pigmentos, reticulantes y otros aditivos anteriormente descritos, al igual que los métodos anteriormente descritos, también se pueden utilizar para la producción de los adhesivos y masillas de obturación según la invención.

La laca base acuosa es extraordinariamente adecuada para la producción de lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo mediante el procedimiento húmedo-sobre-húmedo, en el que se aplica una capa de laca base acuosa, se seca y se sobrelaca con una capa de laca transparente. Después se endurecen conjuntamente la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente. Como es sabido, este procedimiento se utiliza de forma ventajosa en el lacado inicial y de reparación de automóviles.

No obstante, gracias a sus propiedades especialmente ventajosas, los materiales de revestimiento según la invención también entran en consideración para el revestimiento de interiores y exteriores de edificios, el lacado de muebles, ventanas y puertas y el lacado industrial, incluyendo "coil coating" (revestimiento de bobinas), "container coating" (revestimiento de contenedores), y la impregnación o revestimiento de componentes electrotécnicos. En el marco del lacado industrial son adecuados para el lacado de prácticamente todos los elementos de uso privado o industrial como radiadores, aparatos domésticos, piezas pequeñas de metal como tornillos y tuercas, tapacubos, llantas, embalajes o componentes electrotécnicos, como devanados de motor o de transformador.

Los adhesivos y masillas de obturación según la invención son extraordinariamente adecuados para la producción de capas de adhesivo y sellados que tienen una fuerza de adherencia y una capacidad de sellado especialmente altas y duraderas, incluso bajo condiciones climáticas extremas y/o rápidamente cambiantes.

Por consiguiente, los sustratos imprimados y no imprimados utilizados habitualmente en los campos tecnológicos anteriormente indicados que están revestidos con como mínimo un revestimiento según la invención, pegados con como mínimo un adhesivo según la invención y/o sellados con como mínimo una obturación según la invención, presentan una vida útil especialmente larga con un perfil de propiedades técnicas de aplicación especialmente ventajoso, lo que los hace especialmente atractivos desde el punto de vista económico.

Ejemplos

Ejemplo de Preparación 1

Preparación de un poliésterpoliol

En una instalación adecuada para la síntesis de poliésteres, se sometieron a reacción 891,2 partes en peso de Pripol® 1013 (ácido graso dimérico comercial), 292,8 partes en peso de hexanodiol-1,6, 360,3 partes en peso de ácido isoftálico y 250,7 partes en peso de neopentilglicol con xileno como agente de arrastre hasta alcanzar un índice de acidez < 5 mg KOH/g. A continuación se separó el xileno por destilación y la reacción del poliéster continuó hasta alcanzar un índice de acidez de 3 a 4 mg KOH/g. El poliéster se enfrió a 110°C y se disolvió con metil etil cetona

ES 2 271 106 T3

hasta un contenido en sólidos de un 73% en peso (teórico). El peso molecular promedio en peso era de 2.333 dalton y el peso molecular promedio en masa era de 4.912 dalton.

Ejemplo de Preparación 2

Preparación de un prepolímero de poliuretano con contenido en grupos isocianato

En una instalación adecuada para la reacción de isocianatos, se calentaron a 90°C 1.535,1 partes en peso de la solución de poliéster según el Ejemplo de Preparación 1, 160 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico, 16 partes en peso de neopentilglicol y 636 partes en peso de diisocianato de tetrametilxililideno (TMXDI). La mezcla resultante se diluyó con 413,9 partes en peso de metil etil cetona hasta un contenido en sólidos de un 70% en peso (teórico) y se dejó reaccionar hasta que el contenido de isocianato fue constante (2,16% en peso con respecto al contenido en sólidos del prepolímero de poliuretano).

Ejemplo 1

Preparación de un poliuretano según la invención y una dispersión acuosa del mismo

En la instalación se cargaron 1.498 partes en peso de la solución del prepolímero de poliuretano con contenido en grupos isocianato del Ejemplo de Preparación 1 a 90°C. A esta carga se añadieron de forma dosificada y bajo agitación 32,3 partes en peso de tiodietanol. La mezcla resultante se agitó a 90°C hasta que ya no se pudo detectar ningún grupo isocianato.

La solución del poliuretano según la invención (contenido en sólidos teórico: 73,9% en peso) se neutralizó a 82°C con trietilamina.

La solución neutralizada se dispersó en 1.686,5 partes en peso de agua, con lo que se obtuvo una dispersión con un contenido en sólidos de un 27,3% en peso.

Ejemplo 2

Preparación de una dispersión primaria de una mezcla polimérica según la invención

En un recipiente de reacción habitual y conocido, equipado con agitador, condensador de reflujo y dos recipientes de alimentación, se cargaron 2.674,5 partes en peso de la dispersión del Ejemplo 1 y se calentaron a 82°C. A esta carga se le añadió de forma dosificada y a lo largo de 4 horas a través del primer alimentador una mezcla monomérica de 243 partes en peso de metacrilato de hidroxipropilo, 70 partes en peso de acrilato de n-butilo, 139 partes en peso de estireno, 139 partes en peso de acrilato de terc-butilciclohexilo y 104 partes de metacrilato de metilo y, a lo largo de 4,5 horas a través del segundo alimentador, 35 partes en peso de per-2-etilhexanonato de terc-butilo, y la carga se copolimerizó a 82°C. La alimentación de monómeros y la alimentación de iniciador comenzaron al mismo tiempo. Una vez finalizada la alimentación de iniciador, la carga se siguió polimerizando durante 1 hora. La dispersión primaria resultante (contenido teórico en sólidos: 46,7% en peso) se diluyó con 652,5 partes en peso de agua. Su contenido en sólidos (1 hora/130°C) era del 34,8% en peso, su índice de acidez era de 23,1 mg KOH/g y su pH era 7,1. El contenido de coágulos era del 0,06% en peso. El polímero mixto de injerto según la invención presentaba un peso molecular promedio en número de 8.569 dalton y un peso molecular promedio en masa de 200.560 dalton.

La dispersión se vertió sobre vidrio y, después de su secado y endurecimiento físico, formó revestimientos transparentes. Además era extraordinariamente adecuada para la producción de lacas base acuosas o de adhesivos y masillas de obturación.

REIVINDICACIONES

1. Mezclas poliméricas basadas en poliuretano que se pueden preparar polimerizando en solución o en dispersión acuosa al menos un monómero olefinicamente insaturado con como mínimo un poliuretano que contiene grupos sulfuro, teniendo el poliuretano con contenido en grupos sulfuro al menos un grupo de fórmula general I incorporado en la cadena principal polimérica y/o al menos un grupo de fórmula general II incorporado en el extremo de la cadena:



teniendo las variables el siguiente significado:

S átomo de azufre;

X e Y independientemente entre sí, átomos de oxígeno, de azufre o grupos -NZ, siendo Z = átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono; y

A y B independientemente entre sí, grupos orgánicos bivalentes.

2. Mezclas poliméricas basadas en poliuretano según la reivindicación 1, **caracterizadas** porque como grupos alquilo Z se utilizan metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y/o decilo.

3. Mezclas poliméricas basadas en poliuretano según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizadas** porque X o Y representan átomos de oxígeno.

4. Mezclas poliméricas basadas en poliuretano según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizadas** porque X e Y representan átomos de oxígeno.

5. Mezclas poliméricas basadas en poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizadas** porque los grupos orgánicos bivalentes A y B consisten en grupos bivalentes iguales o diferentes, sustituidos o no sustituidos, alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, alifático-cicloalifáticos, alifático-aromáticos y/o cicloalifático-aromáticos.

6. Mezclas poliméricas basadas en poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizadas** porque los poliuretanos tienen como mínimo un grupo de fórmula general I incorporado en la cadena principal polimérica o como mínimo un grupo de fórmula general I incorporado en la cadena principal polimérica y como mínimo un grupo de fórmula general II incorporado en el extremo de la cadena.

7. Mezclas poliméricas basadas en poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizadas** porque los poliuretanos se pueden preparar sometiendo a reacción como mínimo un compuesto de fórmula general III:



en la que las variables tienen el siguiente significado:

S átomo de azufre;

H átomo de hidrógeno;

X e Y independientemente entre sí, átomos de oxígeno, de azufre o grupos -NZ, siendo Z = átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 10 átomos de carbono; y

A y B independientemente entre sí, grupos orgánicos bivalentes;

con como mínimo un prepolímero de poliuretano con contenido en grupos isocianato.

8. Utilización de las mezclas poliméricas basadas en poliuretano según una de las reivindicaciones 1 a 7, al igual que sus soluciones o dispersiones acuosas, como materiales de revestimiento, adhesivos o masillas de obturación o para la producción de materiales de revestimiento, adhesivos o masillas de obturación.

9. Utilización según la reivindicación 8, **caracterizada** porque los materiales de revestimiento, adhesivos o masillas de obturación son endurecibles físicamente, térmicamente o térmicamente y con radiación actínica.

ES 2 271 106 T3

10. Utilización según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizada** porque los materiales de revestimiento, adhesivos o masillas de obturación se utilizan en el lacado inicial y de reparación de automóviles, el revestimiento de interiores y exteriores de edificios, el lacado de muebles, ventanas o puertas y el lacado industrial, incluyendo “*coil coating*” (revestimiento de bobinas), “*container coating*” (revestimiento de contenedores), y la impregnación o revestimiento de componentes electrotécnicos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65