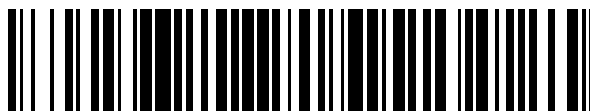


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 327 280**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C08G 18/28** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA  
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.03.2007 E 07006485 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **19.12.2012 EP 1845120**

54

Título: **Dispersiones acuosas de poliuretano con estabilidad de almacenamiento mejorada**

30

Prioridad:

**11.04.2006 DE 10617385**

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente modificada:  
**18.04.2013**

73

Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)**  
**51368 Leverkusen, DE**

72

Inventor/es:

**GERTZMANN, ROLF, DR.;**  
**IRLE, CHRISTOPH, DR. y**  
**ROSCHU, ROLF**

74

Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

## DESCRIPCIÓN

Dispersiones acuosas de poliuretano con estabilidad de almacenamiento mejorada

La invención se refiere a dispersiones acuosas de poliuretano con alta proporción de segmentos duros y estabilidad de almacenamiento mejorada, a un procedimiento para su preparación así como a los agentes de recubrimiento preparados a partir de ellas.

Con el objetivo de reducir las emisiones de disolventes orgánicos, cada vez más se usan agentes de recubrimiento acuosos en lugar de los sistemas que contienen disolventes. Una clase importante de aglutinantes de barniz acuosos son las dispersiones de poliuretano ya ampliamente descritas en el estado de la técnica. En principio es posible obtener las dispersiones de poliuretano sin disolvente (a continuación llamadas PUD) tanto según el procedimiento con acetona como según el procedimiento de mezcla de prepolímeros.

En muchos poliuretanos se encuentra la N-metilpirrolidona (NMP) como disolvente ya que es inerte frente a grupos isocianato y por tanto es adecuada para reducir la viscosidad durante la síntesis del prepolímero. Además, la NMP puede disolver el ácido dimetilolpropiónico de alto punto de fusión ampliamente usado en la química de las PUD. Mediante el uso de NMP se garantiza que se incorporan suficientes centros hidrófilos en forma de grupos carboxilato en el esqueleto de poliuretano en un tiempo de reacción económicamente justificable. No obstante, se ha mostrado que la NMP se clasifica como sustancia teratogénica y por tanto se requiere un sustituto para este disolvente.

Los experimentos para sustituir cuantitativamente la NMP por disolventes que pueden eliminarse por destilación como acetona o metiletilcetona en la preparación de dispersiones de poliuretano iónicamente hidrofílicas con contenidos de diol, referidos a dioles con pesos moleculares promedio  $M_n$  de 62 g/mol a 500 g/mol, de más del 5 % en peso y contenidos de segmentos duros del 55 al 85 % en peso han llevado a productos con estabilidad insuficiente durante el almacenamiento cuando se renunció a la hidrazina carcinógena en la etapa de extensión de cadenas. La hidrazina se usa mucho en la síntesis de tanto dispersiones de poliuretano que contienen NMP como dispersiones de poliuretano sin disolvente para realizar una resistencia al amarilleamiento mejorada de los recubrimientos obtenidos a partir de éstas. Hasta la fecha no se había observado una estabilización de las partículas de la dispersión, especialmente de las partículas de la dispersión de poliuretanos muy duros, por hidrazina.

En el documento EP A 801 086 se reivindican dispersiones de poliuretano conformes a la FDA que no presentan aminas libres. Esto se consiguió extendiendo las cadenas de prepolímeros con funcionalidad de grupos isocianato (NCO) con mono y poliaminas. Los prepolímeros de NCO necesarios para la preparación de la dispersión contienen del 0,1 al 5,0 % en peso de dioles con índices de OH entre 111 y 1250 y después de la extensión de cadenas sólo presentan pequeñas durezas que no satisfacen los requisitos en muchos sectores como, por ejemplo, el barnizado de recubrimientos de suelos.

El documento DE 199 30 96 1 A1 describe dispersiones de poliuretano que contienen N-metilpirrolidona que dado el caso también presentan hidrazina hidratada. La N-metilpirrolidona sólo puede eliminarse de estas dispersiones muy laboriosamente. El documento DE 10 2005 0 19397 A1 es el estado de la técnica según la sección 3(2) n° 1 del Acta de patentes. Las dispersiones de poliuretano descritas en el mismo con propiedades de formación de películas mejoradas contienen hidrazina hidratada.

El objetivo de la presente invención consistió en proporcionar dispersiones de poliuretano iónicamente hidrofílicas que están libres de disolventes y NMP, se preparan sin hidrazina y presentan una estabilidad durante el almacenamiento de al menos 6 semanas a 40 °C. Además, los agentes de recubrimiento basados en las dispersiones de poliuretano según la invención y los recubrimientos preparados a partir de las mismas también deberán presentar buenas resistencias contra productos químicos y agua, así como durezas superiores a 90 segundos del péndulo.

Este objetivo puede alcanzarse de manera sorprendente mediante el uso de componentes monofuncionales frente a isocianatos como monoalcoholes con pesos moleculares promedio  $M_n$  de 32 g/mol a 145 g/mol y/o monoaminas g) con pesos moleculares promedio  $M_n$  inferiores a 147 g/mol.

Por tanto, el objeto de la presente invención son dispersiones acuosas de poliuretano (I) según la reivindicación 1.

Preferiblemente, la resina de la dispersión de poliuretano (I) según la invención contiene un contenido de componente c) del 9 al 17 % en peso y un contenido de segmentos duros (SD) del 58 al 80 % en peso y preferiblemente del 60 al 75 % en peso, ascendiendo la cantidad de isocianato referida a la cantidad de sólido a del 35 al 55 % en peso, preferiblemente del 38 y el 50 % en peso, con especial preferencia del 40 al 48 % en peso. El índice de acidez de la resina sólida se encuentra entre 11 y 30 mg de KOH/g de resina sólida, preferiblemente entre 13 y 28 mg de KOH/g de resina sólida y con especial preferencia entre 15 y 27 mg de KOH/g de resina sólida.

El contenido de segmentos duros se calcula del siguiente modo:

$$SD = \frac{100 \cdot [\sum \text{Masa (a, c, d, e, f, g)}]}{\sum \text{Masa (a, b, c, d, e, f, g)}}$$

La dispersión de poliuretano según la invención contiene como máximo el 0,9 % en peso, preferiblemente como máximo el 0,5 % en peso de disolventes orgánicos. La dispersión de poliuretano según la invención está además libre de N-metilpirrolidona (NMP).

- 5 Como componente a) son adecuados los poliisocianatos normalmente usados en la química de los poliuretanos como, por ejemplo, diisocianatos de fórmula  $R^1(NCO)_2$  en la que  $R^1$  representa un resto de hidrocarburo alifático con 4 a 12 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo cicloalifático con 6 a 15 átomos de carbono, un resto de hidrocarburo aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un resto de hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de diisocianatos preferidos son tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4'-diisocianatodifenilmetano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno o  $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tetra-metil-*m*- o *p*-xililendiisocianato, así como mezclas de los diisocianatos mencionados. Los diisocianatos especialmente preferidos son 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isofoondiisocianato) y 4,4'-diisocianatodidiclohexilmetano.

- 15 Dado el caso pueden usarse pequeñas cantidades de, por ejemplo, isocianatos trifuncionales y/o de mayor funcionalidad para así garantizar un cierto grado de ramificación o reticulación del poliuretano. La cantidad de poliisocianato que va a usarse depende de su funcionalidad y debe calcularse de forma que el prepolímero de NCO todavía pueda agitarse y dispersarse. Los isocianatos de este tipo se obtienen, por ejemplo, haciendo reaccionar entre sí isocianatos difuncionales de tal manera que una parte de sus grupos isocianato se derivaticen para dar grupos isocianurato, biuret, alofanato, uretdiona o carbodiimida. También son adecuados aquellos poliisocianatos hidrofílicos mediante grupos iónicos como se usan normalmente como reticulantes en barnices acuosos de PUR de dos componentes (2C). Ejemplos de tales isocianatos se describen en el documento EP-A510438 en el que los poliisocianatos se hacen reaccionar con compuestos de carboxilo con funcionalidad OH. Los poliisocianatos hidrofílicos se obtienen además mediante reacción de poliisocianatos con compuestos reactivos frente a isocianatos que llevan grupos de ácido sulfúrico. Los poliisocianatos de este tipo pueden presentar altas funcionalidades, por ejemplo, de más de 3.

- Los polioles b) poliméricos adecuados presentan un intervalo de peso molecular ( $M_n$ ) de 500 a 6000 g/mol, preferiblemente de 500 a 3000 g/mol y con especial preferencia de 650 a 2500 g/mol. La funcionalidad OH asciende a al menos de 1,8 a 3, preferiblemente 1,9 a 2,2 y con especial preferencia 1,92 a 2,0. En el caso de los polioles se trata, por ejemplo, de poliésteres, poliéteres basados en óxido de propileno y/o tetrahidrofurano, policarbonatos, poliéstercarbonatos, poliacetales, poliolefinas, poliácridatos y polisiloxanos. Preferiblemente se usan poliésteres, poliéteres, poliéstercarbonatos y policarbonatos. Especialmente se prefieren poliésteres, poliéteres, poliéstercarbonatos y policarbonatos con funcionalidades OH entre 1,92 y 2,0. También son adecuadas las mezclas de los polioles poliméricos b) descritos.

- La dispersión de poliuretano (I) según la invención sólo contiene el componente b) en cantidades del 20 al 42 % en peso y con especial preferencia del 25 al 40 % en peso referidas a (I).

- Los polioles c) de bajo peso molecular con un intervalo de peso molecular ( $M_n$ ) de 62 a 500 g/mol, preferiblemente 62 a 400 g/mol y con especial preferencia 90 a 300 g/mol, son los alcoholes bifuncionales normalmente usados en la química de los poliuretanos como, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-3-propilpentanodiol, 2,4-dimetilpentanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, dioles que contienen oxígeno de éter como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o polibutilenglicoles, etanolaminas N-sustituidas, así como mezclas de estos productos. Los polioles c) preferidos son 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, así como etanolaminas N-sustituidas. De manera muy especialmente, los polioles c) preferidos son 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, así como etanolaminas N-sustituidas.

Los alcoholes trifuncionales o de funcionalidad superior del intervalo de peso molecular especificado pueden usarse conjuntamente en proporción en una cantidad tal que la solución polimérica pueda agitarse. Entre tales componentes figuran trimetilolpropano, glicerina, así como pentaeritritol.

- Adicionalmente, en mezcla con los polioles c) mencionados también pueden usarse poliésteres que contienen ácidos grasos c1) con pesos moleculares < 500 g/mol que se obtienen mediante producto(s) de esterificación o transesterificación de ácidos grasos o aceites secantes y/o no secantes con al menos compuestos de poliol bifuncionales como se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0 017 199 (pág. 10, línea 27 a pág. 11, línea 31). Como compuestos de poliol se usan preferiblemente componentes de hidroxilo tri y tetrafuncionales como, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerina o pentaeritritol.

Las cantidades de los componentes c) y c1) se calculan de tal manera que su suma medida en la resina de la dispersión de poliuretano (I) ascienda a del 5 al 22 % en peso, preferiblemente del 7 al 20 % en peso y con especial preferencia del 9 al 17 % en peso. La relación de c) respecto a c1) oscila de 100 : 0 a 20 : 80, preferiblemente de 100: 0 a 30 : 70 y con especial preferencia de 100 : 0 a 40 : 60.

- 5 En una forma de realización preferida, sólo el componente c) se usa en cantidades del 5 al 22 % en peso, preferiblemente del 7 al 20 % en peso y con especial preferencia del 9 al 17 % en peso medidas en la resina de la dispersión de poliuretano (I).

- 10 Como componente d) son adecuados compuestos de bajo peso molecular que contienen grupos iónicos o pueden formar un grupo iónico como, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, productos de reacción de ácido (met)acrílico y poliaminas (por ejemplo, el documento DE-A-19 750 186, pág. 2, línea 52 - 57) o componentes de polioli que contienen grupos sulfonato como, por ejemplo, el aducto propoxilado de hidrogenosulfato de sodio con 2-butenodiol o los poliésteres descritos en el documento EP-A 0 364 331 (pág. 6, línea 1 - 6) sintetizados a partir de sales del ácido sulfoisoftálico. Se prefieren componentes que contienen grupos de ácido carboxílico. Se prefiere especialmente el ácido dimetilolpropiónico.

- 15 Como componentes de neutralización para las dispersiones aniónicas son adecuadas las aminas terciarias conocidas para el experto, amoniaco, así como hidróxidos alcalinos.

Preferiblemente, el prepolímero de NCO no contiene ningún agente hidrofílico no iónico.

- 20 Como extendedores de cadena e) se consideran poliaminas con un peso molecular  $M_n$  inferior 500 g/mol como, por ejemplo, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-hexametilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, piperazina,  $N^2$ -metil-dietilentriamina o dietilentriamina. Se prefieren las diaminas etilendiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina o isoforondiamina.

- 25 Como componente f) se consideran alcoholes monofuncionales con 1 a 18, preferiblemente 1 a 12, con especial preferencia 1 - 8 átomos de carbono. Entre éstos figuran, por ejemplo, metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, butanol primario, butanol secundario, n-hexanol y sus isómeros, alcohol 2-etilhexílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monometílico de tripropilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monobutílico de dipropilenglicol, éter monobutílico de tripropilenglicol, 1-octanol, 1-dodecanol, 1-hexadecanol, alcohol láurico alcohol laurílico, así como alcohol estearílico. Como componentes f) preferidos son válidos etanol, 1-propanol, 2-propanol, butanol primario, butanol secundario, n-hexanol y sus isómeros, alcohol 2-etilhexílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol y éter monobutílico de dietilenglicol. Como componentes f) especialmente preferidos son válidos n-butanol, n-hexanol, alcohol 2-etilhexílico, éter monobutílico de etilenglicol o éter monometílico de etilenglicol.

- 35 Como monoaminas g) se consideran aquellas que presentan un peso molecular inferior a 147 g/mol como, por ejemplo, amoniaco, metilamina, etilamina, dietilamina, propilamina, n-butilamina, dibutilamina, 2-aminobutano, 1-aminopentano, 2-aminopentano, etanolamina, dietanolamina, 1-amino-2-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 5-amino-1-pentanol. Entre las monoaminas g) preferidas figuran n-butilamina, 2-aminobutano, 1-aminopentano, 2-aminopentano, etanolamina o dietanolamina. Los componentes g) se manera muy especialmente preferida son n-butilamina o dietanolamina.

- 40 Como disolventes para la preparación de la dispersión de poliuretano I) se consideran aquellos que a presión normal hierven por debajo de 100 °C, no presentan grupos reactivos frente a isocianato y además son solubles en agua. Además, el disolvente debe poder eliminarse de la dispersión preparada por destilación. Ejemplos de tales disolventes son acetona, metiletilcetona, éter terc-butil-metílico o tetrahidrofurano. Preferiblemente se usa metiletilcetona o acetona como disolvente, se prefiere especialmente acetona.

- 45 La cantidad de disolvente se elige de tal manera que el prepolímero ocupe antes de la etapa de dispersión una proporción en términos de peso entre el 66 % y el 98 %.

También es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano según la invención caracterizado porque

I) se prepara una dispersión de poliuretano sin la adición de hidrazina

- 50 I.1) obteniéndose inicialmente en una primera etapa una solución de prepolímero de NCO con una concentración del 66 al 98 % de un disolvente que presenta a presión normal un punto de ebullición inferior a 100 °C mediante reacción de los componentes a), b), c) y d),

I.2) dispersándose en una segunda etapa el prepolímero de NCO I.1) en agua realizándose antes, durante o después de la dispersión una neutralización al menos parcial de los grupos iónicos,

I.3) realizándose en una tercera etapa una extensión de cadenas con el componente e) y

I.4) eliminándose en una cuarta etapa por destilación el disolvente,

con la condición de que el componente f) se use en la etapa I.1) o el componente g) en la etapa I.3), preferiblemente el componente f) en la etapa I.1) y el componente g) en la etapa I.3) y con especial preferencia sólo el componente f) en la etapa I.1).

En la etapa I.1) del procedimiento para la preparación de las dispersiones de poliuretano según la invención, el prepolímero de NCO deberá presentar una funcionalidad NCO de  $< 2,3$ . El disolvente puede añadirse antes, durante o después de la prepolimerización en una cantidad tal que se forme una solución del 66 al 98 %, preferiblemente del 75 al 95 %. Un agente de neutralización necesario para la neutralización de los posibles grupos iónicos ya puede estar presente al principio de la reacción, pero como muy tarde, siempre y cuando no se añada al agua de dispersión, se añade al prepolímero acabado. Pero la cantidad de la amina de neutralización también puede repartirse antes de la dispersión entre la fase orgánica y la acuosa.

En la etapa I.2) del procedimiento se realiza la dispersión en la que o el agua se añade a la resina o al revés, la resina al agua, bajo condiciones de cizallamiento suficientes.

En la tercera etapa I.3), la extensión de cadenas se realiza calculando la cantidad del (de los) componente(s) reactivo(s) con isocianato que contiene(n) nitrógeno e) y g) como solución acuosa de tal manera que puedan reaccionar del 25 al 105 %, preferiblemente del 50 al 100 %, con especial preferencia del 55 al 90 % de los grupos isocianato. Las aminas e) y g) también pueden añadirse como solución al disolvente de la dispersión usado para la preparación del prepolímero. Los grupos isocianato que quedan en ciertas circunstancias reaccionan con el agua presente extendiendo las cadenas. La eliminación completa por destilación del disolvente se realiza preferiblemente a vacío y forma la cuarta etapa I.4).

El contenido de sólidos de la dispersión sin disolvente se encuentra entre el 25 y el 65 % en peso. Se prefiere un contenido de sólidos del 30 al 50 % en peso, con especial preferencia del 34 al 45 % en peso.

También son objeto de la presente invención agentes de recubrimiento que contienen las dispersiones de poliuretano (I) según la invención.

Los agentes de recubrimiento obtenidos que contienen las dispersiones de poliuretano según la invención también pueden aplicarse como sistema de un componente (1C) físicamente secante o también como sistema de dos componentes (2C).

Por tanto, también es objeto de la presente invención el uso de las dispersiones de poliuretano según la invención como aglutinantes en sistemas de 1C o como constituyente de aglutinante en un sistema de 2C.

En los sistemas de 2C se realiza un curado de las dispersiones según la invención preferiblemente con los poliisocianatos de barniz hidrófilos y/o hidrófobos conocidos para el experto. En el uso de los poliisocianatos de barniz puede ser necesario diluir éstos con otras cantidades de codisolvente para conseguir un buen mezclado de los poliisocianatos con la dispersión. Como disolventes se consideran en este caso disolventes inertes frente a grupos isocianato como, por ejemplo, éter dimetílico de etilglicol, éter dimetílico de trietilglicol, éter dimetílico de dietilglicol, Progylde® DMM (éter dimetílico de dipropilenglicol), acetato de butilo o acetato de metoxibutilo.

Los agentes de recubrimiento según la invención pueden aplicarse después de la formulación con agentes de coalescencia sobre sustratos discretos, por ejemplo, madera, metal, plástico, papel, piel, textiles, fieltro, vidrio o sustratos minerales, así como también sobre sustratos ya recubiertos. Una aplicación especialmente preferida es el uso de las dispersiones de poliuretano según la invención como agentes de recubrimiento acuosos para la preparación de recubrimientos sobre madera, plásticos o sustratos minerales de poros abiertos.

También son objeto de la presente invención sustratos con uno o varios recubrimientos caracterizados porque al menos un recubrimiento se preparó mediante aplicación de un agente de recubrimiento que contenía las dispersiones de poliuretano según la invención.

Como agentes de coalescencia son adecuados, por ejemplo, éteres etilen o propilenglicólicos con monofuncionalidad OH o una mezcla de tales éteres. Ejemplos de tales éteres etilen o propilenglicólicos con monofuncionalidad OH son éter metílico de etilglicol, éter etílico de etilglicol, éter etílico de dietilglicol, éter metílico de dietilglicol, éter metílico de trietilglicol, butilglicol, butildiglicol, éter monometílico de propilenglicol, éter monometílico de dipropilenglicol, éter monobutílico de propilenglicol, éter monopropílico de propilenglicol, éter monopropílico de dipropilenglicol o éter butílico de propilenglicol. Como otros coadyuvantes de coalescencia se consideran éter dimetílico de etilglicol, éter dimetílico de trietilglicol, éter dimetílico de dietilglicol, así como Progylde® DMM (éter dimetílico de dipropilenglicol). Se prefieren éter metílico de etilglicol, butilglicol, butildiglicol, éter monometílico de propilenglicol y éter monobutílico de propilenglicol.

Los agentes de recubrimiento según la invención pueden usarse como tales o en combinación con otros coadyuvantes y aditivos conocidos de la tecnología de los barnices como, por ejemplo, cargas y pigmentos.

La aplicación de los agentes de recubrimiento que contienen la dispersión de poliuretano según la invención puede realizarse de forma conocida, por ejemplo, mediante pintura, vertido, aplicación con rasqueta, pulverizado, espolvoreado, proyección, laminado o inmersión.

### Ejemplos

**Tabla 1: Componentes usados**

Nombre comercial	Denominación	Fabricante
Desmodur® W	4,4'-Diisocianatod ciclohexilmetano	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania
Desmodur® I	Isoforondiisocianato	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania
Desmophen® C 1200	Poliéstercarbonato, F = 2, índice de OH $\approx$ 56 mg de KOH/g	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania
Arcol® PPG 1000	Polipropilenglicol, F = 2, índice de OH $\approx$ 112 de mg de KOH/g	Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania
Rewomid® DC 212 S	Dietanolamida de ácido graso de aceite de coco, F $\approx$ 2, índice de OH $\approx$ 292	Tego Chemie, Essen, Alemania

### Dispersión 1 (según la invención)

- 10 205,5 g de un poliéster (ácido adipico, 1,6-hexanodiol; índice de OH 66 mg de KOH/g), 19 g de ácido dimetilolpropiónico y 58,0 g de 1,6-hexanodiol se deshidrataron a 110 °C a vacío. Luego se enfrió hasta 55 °C, se mezcló sucesivamente con 124,2 g de acetona y 226,9 g de Desmodur® I y se hirvió a reflujo hasta que se alcanzó un contenido de NCO del 3,9 % en peso (contenido de NCO teórico del 4,0 %). De nuevo se ajustó hasta 55 °C y la solución transparente se mezcló con 12,9 g de trietilamina que se agitó bien. La solución de prepolímero
- 15 neutralizada total (55 °C) se dispersó con agitación vigorosa en 646 g de agua que se dispuso a una temperatura de 30 °C. Después de la dispersión se agitó posteriormente 5 min antes de que en el plazo de 5 min se añadiera una solución de 8,0 g de etilendiamina y 5,2 g de solución acuosa de NH<sub>3</sub> al 26 % en 72,0 g de agua. A continuación de esto, la acetona se eliminó a 40 °C a vacío (120 mbar (12 kPa)) por destilación. Para la reacción de los grupos isocianato restantes se agitó a 40 °C hasta que por espectroscopía IR ya no se detectaron más grupos NCO.
- 20 Después de enfriarse hasta 30 °C se filtró a través de un filtro rápido de 240  $\mu$ m.

#### Datos característicos de la dispersión de poliuretano:

Tamaño promedio de partícula: 65 nm

pH (20 °C) (solución acuosa al 10 %): 7,8

Contenido de segmentos duros: 60 %

Índice de acidez (referido a la resina sólida): 15,5 mg de KOH/g

### Dispersión 2 (según la invención)

- 25 205,5 g de un poliéster (ácido adipico, 1,6-hexanodiol; índice de OH 66 mg de KOH/g), 19 g de ácido dimetilolpropiónico y 58,0 g de 1,6-hexanodiol se deshidrataron a 110 °C a vacío. Luego se enfrió hasta 55 °C, se mezcló sucesivamente con 124,2 g de acetona y 226,9 g de Desmodur® I y se hirvió a reflujo hasta que se alcanzó un contenido de NCO del 3,9 % en peso (contenido de NCO teórico del 4,0 %). De nuevo se ajustó hasta 55 °C y la solución transparente se mezcló con 12,9 g de trietilamina que se agitó bien. La solución de prepolímero neutralizada total (55 °C) se dispersó con agitación vigorosa en 646 g de agua que se dispuso a una temperatura de 30 °C. Después de la dispersión se agitó posteriormente 5 min antes de que en el plazo de 5 min se añadiera una solución de 8,0 g de etilendiamina y 5,8 g de butilamina disuelta en 72,0 g de agua. A continuación de esto, la acetona se eliminó a 40 °C a vacío (120 mbar (12 kPa)) por destilación. Para la reacción de los grupos isocianato
- 30 restantes se agitó a 40 °C hasta que por espectroscopía IR ya no se detectaron más grupos NCO. Después de

enfriarse hasta 30 °C se filtró a través de un filtro rápido de 240 µm.

**Datos característicos de la dispersión de poliuretano:**

Tamaño promedio de partícula:	55 nm
pH (20 °C) (solución acuosa al 10 %):	8,0
Contenido de segmentos duros:	60 %
Índice de acidez (referido a la resina sólida):	15,5 mg de KOH/g

**Dispersión 3 (no según la invención)**

Una mezcla de 340,8 g de Desmophen® C 1200, 33,0 g de ácido dimetilolpropiónico, 62,0 g de neopentilglicol, 1,9 g de éter monobutílico de etilenglicol y 18,2 g de Rewomid® DC 212 S en 241,1 g de acetona se calentó hasta 70 °C y se mezcló con 407,0 g de Desmodur® W. Luego se añadieron 24,8 g de trietilamina y se agitó a 70 °C hasta que el contenido de NCO ascendió al 3,4 %. 900 g de esta solución se dispersaron con agitación vigorosa en 977 g de agua que se dispuso a una temperatura de 30 °C. Después de la dispersión se agitó posteriormente 5 min antes de que en el plazo de 5 min se añadiera una solución de 8,0 g de dietilentriamina y 11,2 g de etilendiamina en 100 g de agua. Después de otros 10 min, la acetona se eliminó por destilación a vacío. Después de enfriarse hasta 30 °C se filtró a través de un filtro rápido de 240 µm.

**Datos característicos de la dispersión de poliuretano:**

Tamaño promedio de partícula (LCS):	49 nm
pH (20 °C):	8,2
Contenido de sólido:	35 %
Índice de acidez (referido a la resina sólida):	16,0 mg de KOH/g
Contenido de segmentos duros:	61,6 %

**Dispersión comparativa 4**

205,5 g de un poliéster (ácido adípico, 1,6-hexanodiol; índice de OH 66 mg de KOH/g), 19 g de ácido dimetilolpropiónico y 58,0 g de 1,6-hexanodiol se deshidrataron a 110 °C a vacío. Luego se enfrió hasta 55 °C, se mezcló sucesivamente con 124,2 g de acetona y 226,9 g de Desmodur® I y se hirvió a reflujo hasta que se alcanzó un contenido de NCO del 3,9 % en peso (contenido de NCO teórico del 4,0 %). De nuevo se ajustó hasta 55 °C y la solución transparente se mezcló con 12,9 g de trietilamina que se agitó bien. La solución de prepolímero neutralizada total (55 °C) se dispersó con agitación vigorosa en 646 g de agua que se dispuso a una temperatura de 30 °C. Después de la dispersión se agitó posteriormente 5 min antes de que en el plazo de 5 min se añadiera una solución de 10,3 g de etilendiamina disuelta en 90 g de agua. A continuación de esto, la acetona se eliminó a 40 °C a vacío (120 mbar (12 kPa)) por destilación. Para la reacción de los grupos isocianato restantes se agitó a 40 °C hasta que por espectroscopía IR ya no se detectaron más grupos NCO. Después de enfriarse hasta 30 °C se filtró a través de un filtro rápido de 240 µm.

Tamaño promedio de partícula:	65 nm
pH (20 °C) (solución acuosa al 10 %):	7,8
Contenido de segmentos duros:	60 %

**Dispersión comparativa 5**

Una mezcla de 340,8 g de Desmophen® C 1200, 33,0 g de ácido dimetilolpropiónico, 62,9 g de neopentilglicol y 18,2 g de Rewomid® DC 212 S en 241,1 g de acetona se calentó hasta 70 °C y se mezcló con 407,0 g de Desmodur® W. Luego se añadieron 24,8 g de trietilamina y se agitó a 70 °C hasta que el contenido de NCO ascendió al 3,4 %. 900 g de esta solución se dispersaron con agitación vigorosa en 977 g de agua que se dispuso a una temperatura de 30 °C. Después de la dispersión se agitó posteriormente 5 min antes de que en el plazo de 5 min se añadiera una solución de 8,0 g de dietilentriamina y 11,2 g de etilendiamina en 100 g de agua. Después de otros 10 min, la acetona se eliminó por destilación a vacío. Después de enfriarse hasta 30 °C se filtró a través de un filtro rápido de 240 µm.

**Datos característicos de la dispersión de poliuretano:**

Tamaño promedio de partícula (LCS):	51 nm
pH (20 °C):	8,3
Contenido de sólido:	35 %
Contenido de segmentos duros:	60,4 %

**Tabla 2: Estabilidad de almacenamiento**

	<b>Dispersión 1, 2 según la invención</b>	<b>Dispersión comparativa 4</b>	<b>Dispersión comparativa 5</b>
6 semanas 40 °C	Sin cambio	Sedimento	Sedimento
16 semanas 20 °C	Sin cambio	Ligero sedimento	Ligero sedimento



## REIVINDICACIONES

1. Dispersiones acuosas de poliuretano (I) que contienen como componentes estructurales
  - a) poliisocianatos,
  - b) polioles con pesos moleculares promedio  $M_n$  de 500 a 6000 g/mol,
  - 5 c) polioles con pesos moleculares promedio  $M_n$  de 62 a 500 g/mol,
  - d) compuestos que contienen un grupo iónico o un grupo con capacidad para formar un grupo iónico,
  - e) poliaminas con pesos moleculares promedio  $M_n$  inferiores a 500 g/mol, a excepción de la hidrazina, así como
  - f) monoalcoholes con pesos moleculares promedio  $M_n$  de 32 a 145 g/mol y/o
  - 10 g) monoaminas con pesos moleculares promedio  $M_n$  inferiores a 147 g/mol ascendiendo la proporción de f) y/o de g) a al menos del 0,4 al 1,26 % en peso y la proporción del componente c) a del 9 - 17 % en peso y la proporción de segmentos duros de la dispersión de poliuretano se encuentra entre el 58 y el 80 % en peso y presentando la dispersión solo el componente b) en cantidades del 20 al 42 % en peso y refiriéndose todos los datos a la cantidad de resina de la dispersión de poliuretano (I) y estando la dispersión de poliuretano libre de N-metilpirrolidona.
  - 15
2. Procedimiento para la preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano según la reivindicación 1 **caracterizado porque**
  - I) se prepara una dispersión de poliuretano sin la adición de hidrazina
    - 1.1) obteniéndose inicialmente en una primera etapa una solución de prepolímero de NCO con una concentración del 66 al 98 % de un disolvente que presenta a presión normal un punto de ebullición inferior a 100 °C mediante reacción de los componentes a), b), c) y d),
    - 1.2) dispersándose en una segunda etapa el prepolímero de NCO I.1) en agua realizándose antes, durante o después de la dispersión una neutralización al menos parcial de los grupos iónicos,
    - 1.3) realizándose en una tercera etapa una extensión de cadenas con el componente e) y
    - 25 1.4) eliminándose en una cuarta etapa por destilación el disolvente, con la condición de que el componente f) se use en la etapa I.1) o el componente g) en la etapa I.3).
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el componente f) se usa en la etapa I.1) y el componente g) en la etapa I.3).
4. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el componente f) se usa en la etapa I.1).
- 30 5. Uso de las dispersiones acuosas de poliuretano según la reivindicación 1 como aglutinantes en sistemas de un componente (1C).
6. Uso de las dispersiones acuosas de poliuretano según la reivindicación 1 como constituyentes de aglutinante en un sistema de dos componentes (2C).
- 35 7. Uso de las dispersiones acuosas de poliuretano según la reivindicación 1 como agentes de recubrimiento acuosos para la preparación de recubrimientos sobre madera, plásticos o sustratos minerales de poros abiertos.