



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 279 401**

51 Int. Cl.:
C08G 18/70 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04742460 .1**
86 Fecha de presentación : **08.04.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1611179**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

54 Título: **Composiciones a base de isocianato, su utilización para realizar revestimientos especialmente adhesivos y uniones de encolado alifáticas así obtenidas.**

30 Prioridad: **08.04.2003 FR 03 04342**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

73 Titular/es: **RHODIA CHIMIE**
25, quai Alphonse Le Gallo
92512 Boulogne-Billancourt Cédex, FR

72 Inventor/es: **Granier, Vincent y**
Varron, Corinne

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 279 401 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

Composiciones a base de isocianato, su utilización para realizar revestimientos especialmente adhesivos y uniones de encolado alifáticas así obtenidas.

La presente invención tiene por objeto compuestos y composiciones a base de isocianatos (que pueden estar parcial, incluso totalmente enmascarados, pero esto no es la realización preferida). Se refiere igualmente a su procedimiento de utilización para realizar revestimientos, a su utilización para realizar adhesivos, especialmente a las uniones por encolado así obtenidas. Se refiere más particularmente a composiciones (auto)dispersables en fase acuosa, especialmente para revestir y, especialmente encolar madera y elastómeros.

Para entender mejor la invención, ha parecido oportuno recordar lo siguiente.

En la presente descripción, las características de granulometría frecuentemente hacen referencia a notaciones de tipo d_n en donde n es un número de 1 a 99, esta notación es bien conocida en numerosos sectores técnicos, pero es un poco más rara en química, pudiendo también ser útil recordar su significado. Esta notación representa el tamaño de partícula tal que n% (en peso, o más exactamente en masa, puesto que el peso no es una cantidad de materia sino una fuerza) de las partículas son inferiores o iguales a dicho tamaño.

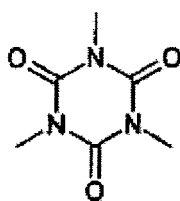
En lo que prosigue de la descripción, se utilizará el índice de polidispersidad, el cual se define como:

$$“I” = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$$

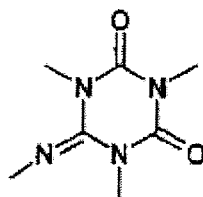
En su mayor parte, hasta hace poco los isocianatos se disolvían esencialmente en disolventes orgánicos. La utilización de disolventes orgánicos es frecuentemente cada vez más crítica para las autoridades encargadas de la seguridad de trabajo, puesto que estos disolventes, o al menos algunos de ellos, son considerados tóxicos o cronotóxicos. Esta es la razón por la cual se trata de desarrollar cada vez más técnicas que no contienen más que un poco de disolvente, incluso que no tengan disolvente. En particular, para paliar los inconvenientes que corresponden a los disolventes, se buscan composiciones complejas, a veces designadas con el término de sistema, las cuales puedan sustituir a las mezclas en el medio disolvente.

En particular, para disminuir la utilización de disolvente orgánico, cuya presencia se considera tóxica para aquellos que lo manipulan y nefasta para el medio ambiente, se ha propuesto poner a punto composiciones de isocianatos, a la vez fácilmente emulsionables y fácilmente utilizables en emulsión en agua. El agua sirve en este caso de “vehículo” a los componentes de la formulación y permite reducir, incluso suprimir, los disolventes orgánicos necesarios especialmente para el ajuste de la viscosidad.

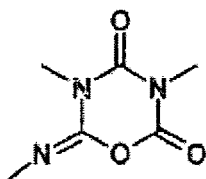
En cuanto a los isocianatos, los más ampliamente utilizados son los diisocianatos, especialmente los diisocianatos alifáticos (de alcohol) (por ejemplo los vendidos bajo la marca Tolonate®) sobre en forma de sus derivados oligómeros, tales como aquellos con motivo de biuret, aquellos con motivo uretidin-diona, aquellos con motivo o motivos derivados de diversas trimerizaciones o capaces de derivar. Se pueden recordar los diversos motivos o ciclos capaces de formarse en ocasión de la trimerización



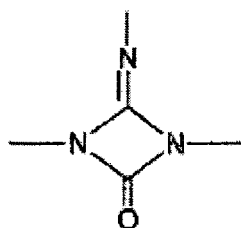
cicloisocianúrico



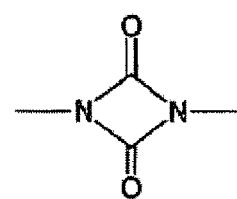
ciclo 4,6-dioxo-2-imino-hexahidro-1,3,5-triazina



ciclo iminoxadiazindiona



2-imino-4-oxo-1,3-diazetidina



uretidin-diona

ES 2 279 401 T3

Aunque la presente invención se pueda utilizar en otros sectores que los del revestimiento (especialmente adhesivos, pinturas y barnices) en lo que sigue de la descripción, se utilizará su aplicación en pinturas y barnices para explicar mejor la problemática y servir eventualmente como ejemplo paradigmático.

5 Para entender mejor el alcance de la invención, especialmente en el sector de las pinturas y los barnices, conviene hacer algunas referencias relativas a las técnicas y a los sistemas utilizados para reducir o para suprimir el empleo de disolvente orgánico.

10 Así, para realizar películas de pintura o de barniz se mezclan por una parte una dispersión o una emulsión que contiene isocianato y, por otra parte, una dispersión o una solución de co-reactivo di- o poli-funcional (en función portadora de hidrógeno reactivo, véase mas adelante), en general de polioles. Teniendo en cuenta la reactividad de la función isocianato libre, los isocianatos están frecuentemente enmascarados. Cuando esto no es el caso, lo más frecuente es que los isocianatos libres se emulsionen en la dispersión de co-reactivo.

15 Los pigmentos, las diversas cargas y aditivos lo más frecuentemente están presentes o se introducen en la fase acuosa portadora del co-reactivo (en general polioliol) antes de la introducción del isocianato; pero se pueden introducir después de la formación de la doble dispersión.

20 El isocianato puede estar libre o enmascarado y, en este último caso, total o parcialmente. La presente invención se refiere sobre todo al caso en que una parte al menos de las funciones isocianato no están enmascaradas.

Un fin anexo de la presente invención es facilitar la dispersión de los eventuales pigmentos y cargas y, especialmente del dióxido de titanio.

25 Una vez completa la dispersión final, esta última se extiende entonces sobre un soporte en forma de una película con ayuda de las técnicas clásicas de realización de revestimientos industriales, especialmente de pinturas y barnices.

30 Cuando la preparación contiene isocianatos enmascarados el conjunto de película y soporte se cura a una temperatura suficiente para asegurar la liberación de las funciones isocianato y/o la condensación de éstas con los compuestos que presentan funciones con hidrógeno reactivo, bien conocidas por el experto en la materia (funciones amina, sulfhidrilo, alcohol, dicho de otro modo hidroxilo,...) en general funciones hidroxilo del co-reactivo. Conviene recordar, además, que los productos enmascarados o bloqueados presentan un precio de reventa significativamente más elevado que el de los productos no enmascarados.

35 Así, una de las soluciones propuestas más frecuentemente reside en la utilización de dispersiones, especialmente de emulsiones en agua. En razón de la reactividad del agua con los isocianatos, esta solución se utiliza sobre todo para los isocianatos enmascarados.

40 Bien entendido, estos problemas se deben resolver respetando las tensiones intrínsecas de los revestimientos.

Por ejemplo, para no caer de mal en peor (Charybde a Scylla), se debe evitar un escollo mayor, a saber el deterioro de una o varias de las cualidades esenciales de los revestimientos (para las pinturas y barnices mantener el carácter liso y evitar el defecto denominado "piel de naranja", la dureza, la resistencia a los disolventes, la adherencia sobre cualquier soporte, etc.).

45 En particular, no hay que temer una mala adherencia del revestimiento sobre su soporte. En efecto, muchos tensioactivos tienen la reputación de alterar la solidez de la unión entre el revestimiento y su soporte y son conocidos y utilizados para desfavorecer la unión entre un polímero y un soporte. Tales fenómenos se describen especialmente en el documento DE-OS 3.108.537.

50 Habitualmente, cuando se utilizan isocianatos no enmascarados o incompletamente enmascarados en forma de emulsión acuosa, la duración durante la cual se pueden utilizar es inferior a algunas horas, en general una o dos horas. Es importante que el empleo de nuevos agentes emulsionantes no se traduzca en un periodo de vida significativamente menor.

55 También es importante no encontrar dificultades durante la puesta en dispersión, especialmente durante la emulsión de los isocianatos.

60 El reglamento de diversos países y especialmente de los de la comunidad europea está en vías de rechazar los módulos (synthons) más utilizados y más eficaces en los agentes tensioactivos, a saber los derivados aromáticos. Entre estos últimos se hace referencia especialmente a los que llevan radicales denominados "nonilfenilo" y más particularmente, los derivados obtenidos por condensación de epóxidos u óxidos de alquenos, iniciados por el nonilfenol.

65 Por emplear una tapinosa, se puede mencionar que la puesta a punto de soluciones de sustitución no es hiper fácil.

En lo que concierne más específicamente a la utilización para adhesivos, conviene recordar algunos elementos de esta técnica para entender mejor la invención. Durante mucho tiempo, como para otros revestimientos en la industria de los adhesivos, se han utilizado ampliamente disolventes, sin embargo la utilización de disolventes orgánicos se

ES 2 279 401 T3

censura frecuentemente cada vez más por las autoridades encargadas de la seguridad de trabajo, puesto que estos disolventes, o al menos algunos de ellos, se consideran tóxicos o cronotóxicos.

5 Esto es una de las razones por la cual, cada vez más, se trata de desarrollar técnicas que sustituyan las técnicas en medio solvente para paliar los inconvenientes referentes a los disolventes.

Para disminuir la utilización de disolvente orgánico, cuya presencia se considera tóxica para los que lo manipulan y nefasta para el medio ambiente, se ha propuesto poner a punto adhesivos en fase acuosa.

10 En su gran mayoría, este tipo de adhesivos está constituido por polímero(s), lo más frecuente en forma de dispersión en una fase acuosa, cuya evaporación provoca el encolado.

15 No obstante, se ha puesto de manifiesto que las propiedades de adherencia de las uniones por encolado obtenidas con esta clase de adhesivos se podrían incrementar significativamente con la presencia de isocianato disperso en dicha fase acuosa. El mecanismo de esta potenciación no se ha delucidado completamente.

20 Así modificadas, estas dispersiones constituyen una nueva clase de adhesivo y se forman por una dispersión doble en la misma fase acuosa, por una parte de un polímero o polímeros (solubles o, con más frecuencia, en dispersión) y, por otra parte, un isocianato disperso.

En general, esta dispersión mixta se obtiene ya sea por la mezcladura de la fase acuosa vector del polímero con una emulsión de isocianato; ya sea por la emulsión directa del isocianato en la fase acuosa portadora del polímero.

25 Esta última técnica es la más deseada.

A pesar del interés de esta técnica, hay poca elección en la paleta de composiciones a base de isocianato(s) aptos para esta utilización y ello porque deben responder a tensiones variadas y porque la elección de los emulsionantes es crítica.

30 Así, hace falta que la técnica de emulsionado de la composición de isocianato sea compatible con el medio vector del polímero para evitar, por una parte, la reducción del tiempo durante el cual la dispersión puede ser utilizada para el encolado y, por otra parte, una desmezcladura con eventual separación de fase. Esto implica a la vez una estabilidad física de las dispersiones y, por otra parte, una cierta estabilidad química.

35 En efecto, habitualmente cuando se utilizan isocianatos no enmascarados o incompletamente enmascarados, en forma de emulsión acuosa, el tiempo durante el cual son utilizables es inferior a algunas horas, en general una o dos horas. Es importante evitar que el empleo de nuevos agentes emulsionantes se traduzca en un menor tiempo de vida.

40 El problema es tanto más delicado cuanto mayor es la diversidad de los polímeros adhesivos utilizados y porque sus características dependen del material cuya superficie se ha de encolar.

45 Por último, es frecuente que las uniones por encolado obtenidas con un adhesivo en fase acuosa, y especialmente en dispersión, presenten una menor adherencia en medio húmedo.

Además, muchos tensioactivos son considerados como que alteran la solidez de la unión entre el revestimiento y su soporte. Por este hecho se conocen y se utilizan para desfavorecer la unión entre un polímero y un soporte.

50 Es por ello por lo que uno de los fines de la presente invención es proporcionar una composición de isocianato que se pueda emulsionar fácilmente en una gran paleta de condiciones.

Otro fin de la presente invención es proporcionar una composición de isocianato que se pueda emulsionar fácilmente en una gran paleta de condiciones sin tener que recurrir a emulsionantes que presenten un núcleo aromático.

55 Otro fin de la presente invención es procurar una composición de isocianato que palle los problemas de adherencia en medio húmedo.

60 Otro fin de la presente invención es procurar una composición de isocianato que facilite la adhesión y dé lugar a un revestimiento (pintura, barniz) que presente una buena adherencia sobre los soportes orgánicos, especialmente sobre los (co)polímeros de naturaleza vinílica (tales como acrílicos, isoprenicos y/o estirénicos).

65 Otro fin de la presente invención es procurar una composición de isocianato que dé lugar a un revestimiento (pintura, barniz) que presente una buena adherencia sobre los soportes orgánicos elastómeros tales como caucho sintético o natural.

Otro fin de la presente invención es procurar una composición de isocianato que dé lugar a un revestimiento que presente una buena adherencia sobre los soportes de origen biológico y especialmente madera.

ES 2 279 401 T3

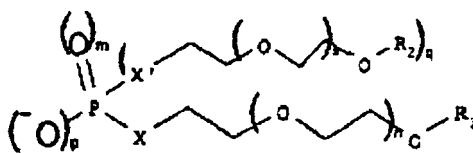
Otro fin de la presente invención es procurar una composición de isocianato que dé lugar a una pintura y sobretodo a un barniz de calidad, que presente una buena calidad y, especialmente, una buena adherencia sobre soportes directamente de origen biológico, tal como madera, o que tengan que sufrir una transformación previa tales como paneles de partículas, contrachapados, papel, cauchos naturales.

Otro fin de la presente invención es procurar una unión por encolado que una al menos dos superficies, de las cuales al menos una es de origen biológico.

Otro fin de la presente invención es procurar una unión por encolado que una al menos dos superficies, de las cuales al menos una es de un material de soporte orgánico, especialmente las de (co)polímeros de naturaleza vinílica (tales como acrílicos, isoprenicos y/o estirenicos).

Estos fines y otros que surgirán a continuación se remedian por medio de la utilización de los adhesivos de una composición emulsionable de isocianato, que abarca:

- una composición de isocianato a) con un contenido másico en función $N=C=O$ comprendido entre 10% y 30% (incluidos los bordes), ventajosamente de 15 a 25% (incluidos los bordes), con una viscosidad al menos igual a 2.500 mPa.s, ventajosamente 1.500 mPa.s, preferentemente 1.400 mPa.s, de modo más preferente con 1.200 mPa.s, con un tamaño de partículas d_{50} al menos igual a 25 μm para un índice de polidispersidad al menos igual a 1,5.
- un agente tensioactivo que comprende como constituyente principal una composición o mezcla de compuestos de fórmula general (I):



en donde:

- p representa un número entero entre 1 y 2 (intervalos cerrados, es decir que comprende los bordes);
- m representa cero o ventajosamente 1;
- la suma $p + m + q$ es a lo sumo igual a tres;
- la suma $1 + p + 2m + q$ es igual a tres o a cinco, ventajosamente a 5;
- X es un oxígeno o un enlace sencillo;
- X' es un oxígeno o un enlace sencillo;
- n y s, idénticos o diferentes, representan un número entero elegido entre los al menos iguales a 2, ventajosamente a 3; de preferencia a 4, de modo más preferente a 5, y a lo sumo iguales a 30, ventajosamente a 25, de preferencia a 20, de modo más preferente a 9; así que los intervalos preferidos se encuentran entre 3 y 25, ventajosamente entre 5 y 20, de preferencia entre 5 y 9 (intervalos cerrados, es decir que comprenden los bordes);
- en donde R_1 y R_2 , diferentes o ventajosamente idénticos, se eligen entre los radicales de naturaleza alifática (es decir que su enlace abierto lo porta un carbono de hibridación sp^3 de 8 a 20 átomos de carbono) y sin núcleo aromático, eventualmente sustituidos, ventajosamente alcoholos excluyendo los aralcoholos.

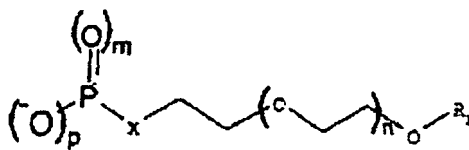
R_1 y R_2 representan lo más frecuentemente un alcohol, eventual y ventajosamente ramificado de 8 a 20 átomos de carbono. Se trata frecuentemente de una mezcla de alcoholos procedente de mezclas de alcoholos (en general una mezcla de isómeros) tales como el producto vendido por el nombre de alcohol isotridecílico.

El número entero q representa por tanto uno o cero.

Para s y n puede ser igualmente interesante una elección en el intervalo que va de 9 a 20 cuando los co-cationes son muy solubles (alcalinos eventualmente secuestrados, amonios o fosfonios cuaternarios, aminas terciarias de bajo peso molecular, el decir de a lo sumo 7 átomos de carbono), uno de los X y X' es ventajosamente oxígeno, preferentemente dos son oxígeno.

ES 2 279 401 T3

Es preferible que en el caso de una mezcla de compuestos de fórmula (I) la mayoría de ellos responda en moles a la fórmula (I) con "q" valiendo cero para dar la fórmula (II):



10 con:

- "m" que es igual a cero o 1, de preferencia 1;

15 - "p" que vale 2.

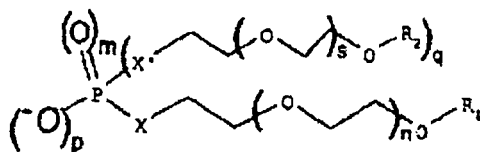
Cuando se utiliza una mezcla de compuestos, como es lo preferido, los valores, que son valores enteros para una molécula definida, dan lugar a valores que pueden ser entonces fraccionarios.

20 Así, en la fórmula (I) q, p (incluso m, pero esto no se prefiere en razón de dificultades de síntesis, en que se deben mezclar los productos de dos síntesis diferentes: fosfito y fosfato) y sobre todo n y s dan lugar a valores estadísticos (en número, aunque esto no suponga ninguna diferencia, pudiendo ser entonces determinado fácilmente el número de moléculas de fórmula (I) por pH-metría, véase más abajo).

25 La relación estadística de diéster a monoéster (es decir q) es ventajosamente a lo sumo igual a $\frac{3}{4}$, ventajosamente a $\frac{2}{3}$, de preferencia a $\frac{1}{2}$ e incluso menos (véase más abajo).

La composición emulsionable se vuelve entonces una composición emulsionable de isocianato, que comprende ventajosamente:

- 30
- una composición de isocianato con un contenido másico en función $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ comprendida entre 15 y 25%, con una viscosidad a lo sumo igual a 2.500 mPa.s, ventajosamente 1.500 mPa.s, de preferencia a lo sumo 1.400 mPa.s, preferentemente 1.200 mPa.s.
 - 35 • un agente tensioactivo que comprende como constituyente principal un compuesto o mezcla de compuestos de fórmula general media:



45 en donde:

- p representa un valor entre 1 y 2 (intervalos cerrados, es decir que comprende los bordes);
 - m representa cero o 1, ventajosamente 1;
 - la suma $p + m + q$ es igual a 3;
 - la suma $1 + p + 2m + q$ es igual a la valencia del fósforo, es decir 3 o 5, ventajosamente 5;
 - 55 - X es un oxígeno;
 - X' es un oxígeno;
 - n y s tienen ventajosamente el mismo valor estadístico n y s, idénticos o diferentes, representan un valor estadístico elegido entre los al menos iguales a 2, ventajosamente a 3; de preferencia a 4, de modo más preferente a 5, y a lo sumo iguales a 30, ventajosamente a 25, de preferencia a 20, de modo más preferente a 9; así, los intervalos preferidos se encuentran entre 3 y 25, ventajosamente entre 5 y 20, de preferencia entre 5 y 9 (intervalos cerrados, es decir que comprenden los bordes);
 - 60 - en donde R_1 y R_2 , diferentes o ventajosamente idénticos, se eligen entre los radicales de naturaleza alifática sin núcleo aromático, eventualmente sustituidos, ventajosamente alcoholos.
- 65

ES 2 279 401 T3

El valor q representa un valor elegido en el intervalo cerrado que va de 0 a 1.

Para s y n puede ser igualmente interesante una elección en el intervalo que va de 9 a 20 cuando los co-cationes son muy solubles (alcalinos eventualmente secuestrados, amonios o fosfonios cuaternarios, aminas terciarias de bajo peso molecular, es decir de a lo sumo 7 átomos de carbono); el alcohol se toma en su sentido etimológico de un alcohol en donde se ha eliminado una función OH.

R_1 y R_2 representan lo más frecuentemente un alcohol, eventual y ventajosamente ramificado, que tiene de 8 a 20 átomos de carbono (valor entero o estadístico), de preferencia 10 a 15 átomos de carbono, de modo más preferente no portan más que hidrógeno y carbono, es deseable que R_1 e incluso R_2 sean alquilo en el sentido de la IUPAC, es decir que correspondan a un alcano, eventualmente cíclico, en el cual se ha eliminado un hidrógeno.

Debe advertirse que la relación estadística “ q ”, que se elige en el intervalo cerrado que va de 0 a 1, se determina fácilmente por dosificación ácido-base.

Entonces, es deseable que “ q ” estadístico sea a lo sumo igual a 0,5, ventajosamente a 0,3, de preferencia a 0,2.

En este caso, la fórmula media es en número (número total de cada tipo de motivos o de átomos, dividido por el número de moléculas), midiéndose las proporciones de cada molécula por cromatografía líquida, y eventualmente las moléculas pesadas, por permeabilidad en gel.

Estos compuestos se pueden obtener por esterificación parcial de ácidos fosforados, ventajosamente ácido fosfórico, con polióxidos de etileno (con motivos s y n), terminado por una función alcohol e iniciado por un alcohol (R_1 y/o R_2).

La relación másica, por una parte entre dichos compuestos de fórmula (I) (numerador) y los isocianatos que se han de suspender, por otra, es lo más frecuentemente a lo sumo igual a aproximadamente 0,1, ventajosamente a 0,10. En la presente descripción, el término “aproximadamente” se emplea únicamente para poner en relieve el hecho de que los valores dados corresponden a un redondeo matemático y que cuando la o las cifras más a la derecha de un número son ceros, estos ceros son ceros de posición y no cifras significativas, salvo que, bien entendido, se indique de otro modo.

La relación másica entre los compuestos de fórmula (I) (numerador) y los isocianatos que se han de suspender (denominador) es ventajosamente superior a 1%, preferentemente a 2%.

El carácter autoemulsionable que constituye una ventaja en estas utilidades aparece a partir de una relación másica de aproximadamente 3% en presencia de compuestos emulsionables de otros tipos (ellos mismos en cantidad al menos igual a 3%) y aproximadamente cinco por ciento cuando los compuestos de fórmula (I) representan al menos 90% en masa del conjunto de agentes tensioactivos utilizados como emulsionantes.

Los co-reactivos utilizados con el isocianato según la invención se comercializan frecuentemente con sus propios agentes tensioactivos, de manera que según la invención, cuando se emulsiona la composición de isocianato de la invención en la fase acuosa del co-reactivo, puede tener lugar la autoemulsión cuando la cantidad de agente tensioactivo de fórmula (I) sea insuficiente para asegurar la autoemulsión en agua pura. Esta compatibilidad con los tensioactivos utilizados con los polioles presenta un gran interés para la ejecución de la invención.

Es igualmente deseable que la cantidad de dicho o dichos compuestos de fórmula (I) corresponda a un valor comprendido entre 10^{-2} y 1, ventajosamente entre $5 \cdot 10^{-2}$ y 0,5 átomos de fósforo por litro.

Así, la relación másica entre, de una parte, los compuestos de fórmula (I) (numerador) y, por otra, los isocianatos que se han de suspender (denominador) es ventajosamente al menos igual a 2%, preferentemente a 4% y a lo sumo igual a aproximadamente 15%, de preferencia 10%, así que esta relación másica está comprendida ventajosamente entre aproximadamente 2 y 15%, preferentemente entre aproximadamente 4% y 10% (2 cifras significativas); estos intervalos son cerrados, es decir que contienen los bordes).

Según la presente invención, dichos compuestos se pueden utilizar solos o mezclados con uno o varios agentes tensioactivos.

Estos eventuales agentes tensioactivos se pueden elegir igualmente entre otros compuestos iónicos [especialmente sulfato o fosfato de alcohol (s), los alcohol-fosfonatos, -fosfinatos, -sulfonatos, sal de ácido graso y/o de iones híbridos] y, entre los compuestos no iónicos, los bloqueados o no al final de la cadena. Sin embargo, los compuestos no iónicos que presentan funciones alcohólicas en al menos una de las cadenas parecen tener un efecto ligeramente desfavorable sobre la (auto)emulsión incluso si tienen un efecto favorable sobre otros aspectos de la composición; teniendo en cuenta esto, es preferible según la invención que el contenido en este tipo de compuestos represente al menos 1/3, ventajosamente a lo sumo 1/5, de preferencia a lo sumo un décimo en masa de dichos compuestos aniónicos.

El anión antagonico (o los aniones antagonicos) que asegura la neutralidad eléctrica de los compuestos tensioactivos (tales como los de fórmula (I)), a los que se hace referencia en la presente invención, es ventajosamente monovalente y se elige entre los cationes minerales y los cationes orgánicos ventajosamente no nucleófilos y, por consi-

ES 2 279 401 T3

5 guiente, de naturaleza cuaternaria o terciaria [especialmente “onios” de la columna V, tales como fosfonios, amonios (comprendidas las aminas protonizadas) hasta de la columna VI, tal como sulfonio, ..] y sus mezclas, lo más frecuentemente amonios, en general procedentes de una amina, ventajosamente terciaria. Ventajosamente, se evita que el catión orgánico presente un hidrógeno reactivo con la función isocianato. De allí la preferencia frente a las aminas terciarias.

Los cationes minerales pueden estar secuestrados por los agentes de transferencia de fases, tales como los éteres corona.

10 El pKa en agua de los cationes procedentes de la protonización de las bases neutras (orgánicas [amonio, ...] o minerales) es ventajosamente al menos igual a 7, preferentemente a 8 y a lo sumo igual a 14, de preferencia a 12, más preferentemente a 10.

15 Los cationes y especialmente las aminas correspondientes a los amonios (en este caso aminas protonizadas) no presentan ventajosamente propiedades tensioactivas, pero es deseable que presenten una buena solubilidad en fase acuosa, en cualquier caso suficiente para asegurar la de los compuestos que presenten grupo funcional y una cadena polioxigenada, y esto en la concentración de empleo.

20 Son preferidas las aminas terciarias, los amonios o fosfonios cuaternarios que presentan a lo sumo 16, ventajosamente 12 átomos, de preferencia a lo sumo 10 átomos, de modo más preferente a lo sumo 8 átomos de carbono por cada función “onio” (también evidentemente comprendidos los amonios procedentes de una amina terciaria por protonación); recordemos que es preferible que no haya más que una función por molécula.

25 Son preferidas las aminas terciarias, los amonios o fosfonios cuaternarios que presentan al menos 4, ventajosamente al menos 5 átomos, de preferencia al menos 6 átomos, más preferentemente al menos 7 átomos de carbono por función “onio” (evidentemente también comprendidos los amonios procedentes de una amina terciaria por protonación).

30 Según lo precedente, resulta que las bases preferidas son las monoaminas, incluso las monofosfinas, terciarias que presentan de 6 a 10 átomos de carbono, ventajosamente de 7 u 8 átomos de carbono.

35 Según la presente invención, se prefiere que uno de los sustituyentes del nitrógeno o del fósforo sea un radical secundario, incluso terciario, ventajosamente un cicloalcohilo con a lo sumo 7 cadenas, ventajosamente con 5 o 6 cadenas.

40 Las aminas pueden portar, o no, otra función y especialmente las funciones correspondientes a las funciones de los aminoácidos y funciones éteres cíclicos tales como N-metilmorfolina. Estas otras funciones se encuentran ventajosamente en una forma que no reacciona con las funciones isocianato y que no alteran significativamente la solubilidad en fase acuosa.

45 Es muy deseable que los compuestos aniónicos según la presente invención se encuentren en una forma neutralizada tal, que el pH que induzca esta forma después de una disolución o de una puesta en contacto con agua sea al menos igual a 3, ventajosamente a 4, de preferencia a 5 y a lo sumo igual a 12, ventajosamente a 11, de preferencia a 10.

50 Así, es preferible que sólo las funciones ácidos fuertes o medianamente fuertes (es decir, cuyo pKa sea a lo sumo igual a 4) estén neutralizadas cuando haya más de una. Los ácidos débiles, es decir cuyo pKa sea al menos igual a 5, pueden estar parcialmente neutralizados.

55 Como se ha mencionado precedentemente de una manera más general, es preferible que los compuestos en los que “q” es igual a 0 sean ampliamente mayoritarios. Así, cuando el fósforo es un fósforo V (es decir $2m + p + q = 5$) y cuando los compuestos de la mezcla son ésteres, es deseable utilizar mezclas de monoéster(es) y de diéster(es) en una relación molar monoéster(es)/diéster(es) superior a 2, ventajosamente a 3, de preferencia a 4, más preferentemente a 5, incluso a 10.

60 Los agentes emulsionantes según la invención, especialmente las mezclas anteriores, pueden portar además desde 1% hasta aproximadamente 20% (sin embargo, es preferible que no pase aproximadamente de 10%) en masa de ácido fosfórico y/o ácido fosforoso (que ventajosamente serán salificados, al menos en parte, de manera que estén en las zonas de pH recomendadas) y de 0 a 5% de ésteres del ácido fosfórico. Si técnicamente es posible la presencia de ácido fosforoso, algunos de sus derivados son considerados como tóxicos y se recomienda evitar este ácido, sobre todo en el caso en que se corra el riesgo de que forme derivados considerados como tóxicos.

65 La composición puede portar, además, un catalizador ventajosamente latente (liberable por acción de agentes externos, por ejemplo radiación visible o U.V, oxígeno).

Según la presente invención, es posible realizar fácilmente una emulsión y, especialmente, una emulsión estable de aceite en agua.

Ciertamente, es posible obtener una emulsión agua en aceite, pero una emulsión tal no es químicamente estable, porque las emulsiones agua en aceite favorecen una descomposición peligrosa, a veces brutal, de las funciones isocia-

ES 2 279 401 T3

nato. Para evitar este problema, se recomienda añadir la composición isocianato según la invención en la fase acuosa y no a la inversa.

5 Las fases acuosas portadoras de polímeros adhesivos presentan frecuentemente una propiedad tensioactiva no despreciable. Así, no resulta raro que la composición emulsionable de isocianato sea autoemulsionable en la fase acuosa portadora de o de los polímeros adhesivos, mientras que no lo es en agua pura.

10 Así, cuando la concentración del agente tensioactivo es baja, puede que tenga lugar una desmezcladura en dos dispersiones (en general emulsiones): una “aceite en agua” sobrepuesta a la otra que es “agua en aceite”. Como esto se ha mencionado anteriormente y será desarrollado ulteriormente, ésta última es con frecuencia químicamente inestable, con desprendimiento de gas carbónico (dióxido de carbono) debido a la hidrólisis de la función isocianato por el agua. Esta situación se puede paliar por una agitación más vigorosa o, mejor, por aumento del contenido en agente emulsionante.

15 El contenido de la composición de isocianato en la dispersión final varía de 1 a aproximadamente 20%, ventajosamente de 2 a 15%, de preferencia de 3 a 10% (intervalos cerrados, es decir que contienen los bordes).

20 Es deseable que la composición de isocianato según la invención, después de su dispersión o emulsión en una fase acuosa, presente un contenido en agua a lo sumo de 95%, ventajosamente a lo sumo de 90%, de preferencia a lo sumo de 85% y al menos de 25%, ventajosamente al menos de 30%, de preferencia al menos de 35%. Así es posible obtener emulsiones ricas en materia sólida.

25 La dispersión lista para su empleo comprende, además, la fase acuosa y la fase de isocianato dispersa en dicha fase acuosa, los poli- u oligó-meros portadores de la función con hidrógeno móvil. La invención se adapta particularmente bien a los poliuretanos portadores de función con hidrógeno móvil y a los alcoholes poliacrílicos. Después de la utilización de las composiciones según la presente invención, para potenciar la adhesión y después la adherencia, los contenidos en función(es) con hidrógeno móvil (es decir reactivo con la función isocianato) son en general bajos (más exactamente para 100 g de materia seca alcanzan desde 5 miliequivalentes a 90 miliequivalentes, ventajosamente de 10 a 60, de preferencia de 20 a 50 miliequivalentes con función(es) con hidrógeno móvil, ventajosamente alcohol);
30 para los demás tipos de revestimiento (pinturas y barnices) el contenido es más elevado, puesto que alcanza en general desde 10 miliequivalentes en 100 g a 400 miliequivalentes en 100 g, ventajosamente de 20 a 300, de preferencia de 30 a 200 miliequivalentes por 100 g de materia seca, más preferentemente de 50 a 150. La funcionalidad (calculada a partir de M_n) alcanza en general de 3 a 12 y lo más frecuentemente de 5 a 10. La masa molecular M_n varía en general de 1.000 a 10.000, ventajosamente de 2.000 a 6.000.

35 Se puede dar la descripción del poliol particularmente bien adaptado a la pintura y/o barniz según la presente invención:

40 Cuando se utiliza un poliol de naturaleza acrílica, se prefiere que éste responda a las condiciones siguientes para un extracto seco (ES) comprendido entre 75 a 80% en peso.

- M_w (peso molecular medio en peso) no superior a 10.000, ventajosamente no superior a 5.000.

45 Se prefiere un M_w inferior a 10.000, ventajosamente inferior a 5.000.

M_w es ventajosamente al menos igual a 800, de preferencia a 1.500.

- M_n (peso molecular medio en número) es 5.000, ventajosamente a lo sumo igual a 3.000.

50 Se prefiere un M_n inferior a 5.000, ventajosamente inferior a 3.000.

- M_w/M_n (relación de dispersidad) no superior a 5, ventajosamente no superior a 3, de preferencia no superior a 2.

55 Se prefiere un M_w/M_n inferior a 5, ventajosamente inferior a 3, de preferencia inferior a 2. Esta relación es al menos igual a 1.

Para más detalle, se puede remitir a la norma ASTM-E222.

60 Los M_n y M_w se obtienen ventajosamente por cromatografía de exclusión- permeación sobre gel, tomando el estireno como patrón.

Se prefieren los polioles obtenidos por polimerización de hidroxialcohol(meta)acrilatos, especialmente hidroxietil (meta)acrilatos e hidroxipropil(meta)acrilatos.

65 Para las pinturas y barnices sobre madera se utilizan los polioles acrílicos o poliuretanos con contenido en función alcohol (masa de 17) de 0,1 a 4% en masa, de preferencia que alcanza desde 0,5 a 3%, de masa molecular M_n al menos igual a 2.000, de preferencia a 3.000 y ventajosamente a lo sumo igual a 10.000.

ES 2 279 401 T3

El contenido en disolvente representa ventajosamente a lo sumo 20% en masa, de preferencia a lo sumo 10%, más preferentemente a lo sumo 5% e incluso menos de 1% de la dispersión final (es decir lista para su empleo para encolar).

Las emulsiones de pinturas y sobre todo de barnices según la presente invención presentan propiedades significativamente mejoradas en lo que concierne a la calidad del revestimiento: notable adhesión, resistencia mejorada al disolvente polar y a los ácidos, resistencia acrecentada a las manchas de origen alimentario (mostaza, café) cuya limpieza constituye una de las tareas domésticas más fastidiosas y delicadas.

Según una realización particularmente ventajosa de la presente invención, después de la dispersión o emulsión de la composición de isocianato, la suma de los componentes del aglomerado (es decir los contenidos en masa del o de los isocianatos, de los emulsionantes y del o de los polímeros [ventajosamente con función o funciones portadora(s) de hidrógeno reactivo con las funciones isocianato, especialmente polioles]) en agua varía de 20%, de preferencia de 30%, a 60%, de preferencia 50% con relación a la totalidad de la composición.

En particular, la tasa de materia sólida puede alcanzar valores al menos iguales a 40%, e incluso 50%, incluso 60%, pero en general es inferior a 80%.

Para volver al problema de la puesta en emulsión, en el transcurso del estudio que ha llevado a la presente invención, en particular en el caso de isocianatos alifáticos (es decir unidos al esqueleto hidrocarbonado, es decir que contienen a la vez hidrógeno y carbono) por intermedio de un carbono saturado (sp^3), se ha puesto de manifiesto que había un riesgo de que se pusieran en marcha diversas reacciones cuando se alcanzaban ciertas proporciones de agua. También se ha advertido el evitar composiciones cuya relación másica entre, de una parte la cantidad de agua en la fase acuosa y, de otra parte, la suma del isocianato y del tensioactivo según la invención, esté comprendida entre 10^{-2} y 1/5 (0,5). Si se desea una mayor seguridad, se evitarán las relaciones comprendidas entre 10^{-3} y 1. Para impedir cualquier sobrepasamiento en esta zona peligrosa, se aconseja realizar la emulsión añadiendo la composición emulsionable de isocianato a la fase acuosa y no a la inversa.

Es preferible utilizar composiciones de isocianato con una viscosidad a lo sumo igual a 1.500 mPa.s, ventajosamente 1.200 mPa.s y, de preferencia 1.000 mPa.s.

En el transcurso del estudio que ha llevado a la presente invención, se ha puesto de manifiesto que el tamaño (la granulometría) de las emulsiones jugaba un importante papel en la calidad de la adherencia final. Más particularmente, es importante la polidispersidad de la emulsión de la composición de isocianato cuando ésta última esta sola y cuando está con el polímero adhesivo.

Así, el isocianato solo tendrá un tamaño de partícula d_{50} a lo sumo igual a 25, preferentemente 22 μm para un índice de polidispersidad a lo sumo igual a 1,5, ventajosamente a 1,3 y, de preferencia, a 1,1.

En el caso en que se disperse el isocianato (o más exactamente la composición emulsionable de isocianato) en la fase del polímero, es más difícil de alcanzar la monodispersidad, pero los resultados de los compuestos según la invención constituyen un significativo progreso.

Los isocianatos referidos por la invención comprenden especialmente los compuestos detallados a continuación.

Estos compuestos pueden contener ventajosamente las estructuras conocidas en este sector, por ejemplo los "prepolímeros" procedentes de la condensación del polioliol (por ejemplo trimetilolpropano), en general triol (ventajosamente primario) y sobre todo los más corrientes, a saber los oligómeros con motivos isocianuratos (también denominados trímeros), aquellos con estructura uretidin-diona (también denominados dímeros), las estructuras de biuret o alofanato o una combinación de este tipo de estructuras, en una sola molécula o en mezcla.

Si se desea rebajar fuertemente el contenido en disolventes de la composición, especialmente cuando ésta está en forma de emulsión, es preferible utilizar mezclas naturales de este tipo (es decir sin adición de disolvente), de baja viscosidad.

Los compuestos que presentan esta propiedad son sobre todo los derivados (tipo isocianuratos, también denominados trímeros, las estructuras de uretidin-diona (también denominados dímeros), las estructuras de biuret o alofanato o una combinación de este tipo de estructuras en una sola molécula o en mezcla) en parte y/o en la totalidad de los isocianatos alifáticos cuyas funciones isocianato están unidas al esqueleto por medio de fragmentos etileno [por ejemplo los polimetilendiisocianatos, especialmente el hexametilendiisocianato y aquellos arilendialcoholendiisocianatos, cuya función isocianato dista de los núcleos aromáticos en al menos dos carbonos, tales como $(OCN-[CH_2]_t-\Phi-[CH_2]_u-NCO)$ con t y u superiores a 1).

Así, se utilizan ventajosamente composiciones de isocianatos a) que comprenden al menos 50%, ventajosamente 70%, en masa de oligómeros elegidos entre los hétéro- u homo-oligómeros de los cuales al menos uno de los monómeros es un monómero alifático, ventajosamente en donde todos los monómeros son monómeros alifáticos elegidos entre los portadores de al menos dos funciones isocianato, y cuyo esqueleto, que sobre el trayecto más corto junta dos funciones isocianato que comprenden al menos una cadena polimetilénica con al menos dos eslabones metileno $(CH_2)_\pi$ ($\pi \geq 2$), es exocíclico cuando el monómero comprende un ciclo.

ES 2 279 401 T3

Se consideran como oligómeros los compuestos que presentan una masa de a lo sumo aproximadamente 1.600, o sea para el hexameten-diiisocianato aproximadamente a lo sumo 10 motivos diamina precursoras de las funciones isocianato. En dicha cadena polimetilénica con al menos dos eslabones metileno $(CH_2)_\pi$, π representa un número entero de 2 a 10, ventajosamente de 4 a 8. Dichos oligómeros se eligen ventajosamente entre los homo-oligómeros de hexameten-diiisocianato.

Estos compuestos o mezclas tiene ventajosamente una viscosidad a lo sumo igual a aproximadamente 2.000 centipoises (o miliPascal.segundo), de preferencia aproximadamente 1.500 centipoises (o miliPascal.segundo).

Cuando no se alcanzan estos valores, es entonces frecuentemente útil llevar la mezcla a esos valores de viscosidad añadiendo una cantidad mínima de disolvente(s) apropiado(s). Cuando no se utilizan disolventes reactivos (véase más abajo), es preferible, no obstante, que la cantidad de disolvente en la composición de isocianato no sobrepase del 20% en masa de la composición emulsionable de isocianato, ventajosamente del 10%.

Cuando esto es compatible con la aplicación, los disolventes más apropiados son lo que se ha convenido llamar disolventes reactivos (puesto que tienen estas dos características).

Como disolventes reactivos se pueden citar los monómeros alifáticos de di- y tri-isocianato, incluso tetra-isocianatos de masa molecular al menos igual a 200 (2 cifras significativas), ventajosamente a 250, con viscosidad a lo sumo igual a 500 mPa.s. Entre este tipo de disolventes se pueden mencionar aquellos derivados de ésteres de diaminoácidos, tales como lisina y ornitina, y especialmente el LDI (lisina-diiisocianato procedente del éster de lisina), LTI (lisina-triisocianato, procedente del éster de lisina con etanolamina), y los alcanos trisustituidos tales como NTI (nonil-triisocianato $OCN-(CH_2)_4-CH(CH_2-NCO)-(CH_2)_3-NCO$), UTI (undecil-triisocianato $OCN-(CH_2)_5-CH(-NCO)-(CH_2)_5-NCO$). Aunque no se han desarrollado a escala industrial, dan buenos resultados los tetra-isocianatos procedentes de ésteres dobles de dioles [tales como glicoles, propanodiolos (especialmente el 1,3), butanodiolos (especialmente el 1,4), pentanodiolos (especialmente el 1,5) de diaminoácidos.

Como disolventes reactivos se pueden citar igualmente los dímeros de polimetilen-diiisocianato, sustituido eventualmente en un metileno con un etilo o un metilo (con ciclo de uretidin-diona), los bis-dímeros (trímeros con dos ciclos de uretidin-diona) y sus mezclas entre sí, eventualmente con los tris-dímeros (tetramero con tres ciclos de uretidin-diona). Tales mezclas se pueden hacer por calentamiento de los monómeros (véase la solicitud de patente internacional publicada con el n° WO99/07765).

Como disolventes reactivos se pueden citar igualmente los monoalofanatos de polimetilen-diiisocianatos eventualmente sustituidos en un metileno con un etilo o un metilo (dicondensado con un monoalcohol), las dos clases de bisalofanatos (tetracondensado con un diol o, preferentemente, tricondensado con dos monoalcoholes con dos funciones alofanato) y sus mezclas entre dos o tres de las clases especificadas. Para la síntesis de este tipo de productos se puede hacer referencia a la solicitud de patente internacional publicada con el n° WO 99/55756.

Evidentemente, se pueden utilizar mezclas de los diversos tipos de disolventes reactivos anteriores.

En otros términos, la viscosidad de la composición de isocianato se puede ajustar, antes de la mezcladura con el agente de emulsión, a un valor de a lo sumo igual a aproximadamente 2.500 centipoises (o mPa.s, es decir miliPascal.segundo), ventajosamente a 2.000 mPa.s, de preferencia aproximadamente a 1.500 centipoises (o miliPascal.segundo), más preferentemente 1.200 y, de modo aún más preferente, a 1.000 mPa.s, añadiendo al menos uno de los compuestos anteriores, a saber realizando una mezcla con una composición de isocianato de viscosidad a lo sumo igual a 1.200 mPa.s e inferior a la viscosidad deseada (es decir respectivamente 3.000, 2.000, 1.500 y 1.000 mPa.s), elegida ventajosamente entre:

- las que comprenden al menos 10% en masa de al menos un monómero alifático de di- y poli-isocianato de masa molecular superior a 200, ventajosamente a 250, y de viscosidad a lo sumo igual a 500 mPa.s;
- las que comprenden al menos 10% en masa de al menos un derivado de ciclo- uretidin-diona elegido entre los dímeros y los bis-dímeros de polimetilen-diiisocianato, eventualmente sustituido en un metileno por un etilo o un metilo, de viscosidad a lo sumo igual a 500 mPa.s;
- las que comprenden al menos 10% en masa de al menos un alofanato elegido entre los alofanatos de polimetilen-diiisocianato, eventualmente sustituido en un metileno por un etilo o un metilo, de viscosidad a lo sumo igual a 500 mPa.s;
- las formadas por mezcladura de los tres tipos de composiciones anteriores, de viscosidad a lo sumo igual a 500 mPa.s.

Tal como ya se ha mencionado anteriormente, los isocianatos en cuestión pueden ser mono-, di-, incluso poli-isocianatos. Ventajosamente, estos derivados pueden contener estructuras de tipo isocianurato, denominadas también trímeros, estructuras de uretidin-dionas, denominadas también dímeros, estructuras de biuret o alofanatos o una combinación de este tipo de estructuras sobre una sola molécula o en mezcla. Conviene señalar que los monómeros trifun-

ES 2 279 401 T3

cionales tales como LTI (lisina-triisocianato) y NTI (nonil-triisocianato) la mayoría de las veces se utilizan tal cual, pero se pueden oligomerizar.

Los isocianatos monómeros proceden en general de diaminas transformadas en diisocianatos por carbonatación; esta operación se realiza en la mayoría de los casos por acción de fosgeno o de reactivos equivalentes; evidentemente se vuelven a encontrar los motivos diamina en los compuestos procedentes de la oligocondensación (por ejemplo dímeros, trímeros, alofanatos, uretanos, ureas y biuret, ...). Estos monómeros pueden ser especialmente:

→ alifáticos, comprendidos los cicloalifáticos y arilalifáticos, tales:

- como alifáticos simples, los polimetilendiisocianatos monómeros que presentan cadenas de polimetileno(CH_2) $_{\pi}$ en donde π o $\pi \pi$ representa un número entero de 2 a 10, ventajosamente de 4 a 8, y especialmente hexametilendiisocianato, pudiendo estar sustituido uno de los metilenos con un radical metilo o etilo, como es el caso del MPDI (metilpentaetilendiisocianato);
- como alifático parcialmente “neopentílico” parcialmente cíclico (cicloalifático), la isoforona-diisocianato (IPDI);
- como alifático cíclico (cicloalifático) diisocianato, los derivados del norbornano;
- los arilenoalcoholes-diisocianatos (tales como $(\text{OCN}-\text{CH}_2-\Phi-\text{CH}_2-\text{NCO})$ de los cuales una parte no presenta diferencia esencial con los alifáticos, a saber aquellos cuya función isocianato dista de los núcleos aromáticos en al menos dos carbonos, tales como $(\text{OCN}-[\text{CH}_2]_t-\Phi-[\text{CH}_2]_u-\text{NCO})$ con t y u superiores a 1;

→ o también aromáticos tales como el tolueno-diisocianato (sin embargo, los isocianatos aromáticos se prestan mal a ser emulsionados en agua).

Por función isocianato alifático se entiende una función isocianato portada por un carbono de hibridación sp^3 .

Los poliisocianatos preferidos apuntados por la técnica de la invención son aquellos en los que se cumplen al menos una, ventajosamente dos, de preferencia tres de las condiciones siguientes:

- al menos una, ventajosamente al menos dos, más preferentemente la totalidad de las funciones NCO están unidas a un esqueleto hidrocarbonado por intermedio de un carbono saturado (sp^3), de preferencia con al menos una, más preferentemente al menos dos de las sub-condiciones siguientes:
 - al menos uno, ventajosamente dos de estos carbonos saturados (sp^3) es portador de al menos un, ventajosamente dos hidrógeno(s) (en otros términos, se ha encontrado que se obtienen mejores resultados cuando el carbono portador de la función isocianato era portadora de un hidrógeno, preferentemente de dos hidrógenos);
 - al menos uno, ventajosamente dos de estos carbonos saturados (sp^3) son portados así mismo por un carbono, ventajosamente alifático (es decir de hibridación sp^3) así mismo portador de al menos un, ventajosamente dos hidrógeno(s); en otros términos, se ha encontrado que se obtenían mejores resultados cuando el carbono portador de la función isocianato no estaba en posición denominada “neopentílica”;
- todos los carbonos, por intermedio de los cuales las funciones isocianato están unidas al esqueleto hidrocarbonado, son carbonos saturados (sp^3), los cuales, ventajosamente en parte, preferentemente en su totalidad, son portadores de un hidrógeno, de preferencia de dos hidrógenos; además, es ventajoso que dichos carbonos saturados (sp^3) sean portados a su vez, al menos en parte (ventajosamente 1/3, preferentemente 2/3), preferentemente en su totalidad, por un carbono, ventajosamente alifático (es decir de hibridación sp^3), así mismo portador al menos de un, ventajosamente, dos hidrógeno(s); en otros términos, se ha encontrado que se obtenían mejores resultados cuando el carbono portador de la función isocianato no estaba en posición denominada “neopentílica”;
- particularmente bien adaptados son aquellos que presentan al menos en parte un esqueleto isocianúrico o biuret (procediendo este esqueleto de un solo o de varios monómeros, véase más abajo) y más exactamente estructuras de tipo isocianurato, también denominadas trímeros, estructuras uretidin-dionas, también denominadas dímeros, estructuras de biuret o alofanato o una combinación de este tipo de estructuras sobre una sola molécula o en mezcla.

Cuando los poliisocianatos son relativamente pesados, es decir que comprenden al menos cuatro funciones isocianato, lo más frecuentemente de 4 a 6, las dos primeras condiciones vienen a ser:

- al menos 1/3, ventajosamente 2/3 (de preferencia la totalidad) de las funciones NCO están unidas a un esqueleto hidrocarbonado por intermedio de un carbono saturado (sp^3):

ES 2 279 401 T3

- al menos 1/3, ventajosamente 2/3, de preferencia la totalidad de dichos carbonos saturados (sp^3) es portador de al menos un, ventajosamente dos hidrógeno(s). En otros términos, se ha encontrado que se obtenían mejores resultados cuando el carbono portador de la función isocianato era portador de un hidrógeno, de preferencia de dos hidrógenos; además, es ventajoso que dichos carbonos saturados (sp^3) sean portados a su vez, al menos en parte (ventajosamente 1/3, preferentemente 2/3), preferentemente en su totalidad, por un carbono, ventajosamente alifático (es decir de hibridación sp^3), así mismo portador al menos de un, ventajosamente dos hidrógeno(s); en otros términos, se ha encontrado que se obtenían mejores resultados cuando el carbono portador de la función isocianato no estaba en posición denominada “neopentílica”;

Los isocianatos especialmente alifáticos pueden reaccionar con ciertas composiciones aniónicas apuntadas por la invención para formar anhídridos. Estos anhídridos son capaces de volver a dar los compuestos de fórmula (I) y, en ciertos casos, reaccionan como isocianatos enmascarados; Las reacciones de formación de estos anhídridos, que no obstante pueden ser inhibidos por una neutralización completa de las funciones ácido por una base fuerte, son de dos tipos:

- o bien eliminación de una molécula de agua entre dos grupos funcionales aniónicos y formar así una función de tipo E-O-E (es decir una secuencia pirofosfórica en el caso de los fosfatos);
- o bien adición del hidroxilo de las funciones ácido, no o mal neutralizadas, a la función NCO para formar una función de secuencia -NH-CO-O-E. Estos compuestos (anhídridos mixtos entre un ácido carbámico y el grupo funcional aniónico) son igualmente objeto del invento.

El primer caso corresponde al caso en el cual la primera acidez se ha neutralizado imperfectamente. Estos productos tienen también excelentes propiedades tensioactivas.

En el transcurso de la investigación que ha llevado a la presente invención, se ha podido poner de manifiesto que la presencia de moléculas (correspondientes al concepto de disolvente reactivo) de bajo peso molecular [es decir a lo sumo igual a 700 (2 cifras significativas), ventajosamente a 600 (2 cifras significativas), de preferencia a 500 (2 cifras significativas)] no presentan ni estructura hexacíclica, ni de función biuret, incluso ni de uretano, puede asociarse a una buena adherencia. Estas moléculas son moléculas que no presentan más que a lo sumo tres motivos de diaminas y se eligen esencialmente entre los dímeros, los bis-dímeros, los monoalofanatos de los polimetilen-diisocianatos y los monómeros trifuncionales del tipo LTI y NTI.

Así, ventajosamente, una al menos de estas moléculas está presente en la composición de isocianato a). En total, estas moléculas de bajo peso molecular representan una porción que alcanza de 5 a 25%, ventajosamente de 7 a 15% en masa de la composición de isocianato a).

Los dímeros y los bis-dímeros son preferidos y representan en masa ventajosamente de 5 a 20%, de preferencia al menos 7% de la composición a).

La cantidad de disolvente en la composición de isocianato representa ventajosamente a lo sumo 20% en masa de la composición de isocianato a), preferentemente a lo sumo 10% y de modo más preferente a lo sumo 1%.

Por razones de legislación del trabajo, es preferible que la cantidad de monómero volátil de tipo hexameten-diisocianato sea a lo sumo igual a 1% en masa de la composición de isocianato a), ventajosamente 0,5%, de preferencia 0,2% y de modo más preferente 0,1%.

Los ejemplos no limitativos ilustran la invención.

Materias primas

Composición emulsionable según la presente invención

La composición emulsionable de isocianato según la presente invención se realizó por adición de un agente tensioactivo (o emulsionante) de fórmula estadística (I) a una composición de isocianato preparada a partir de hexameten-diisocianato trimerizado, de viscosidad inferior a los sumo de 1.200 mPa.s y que comprende en masa:

8% ($\pm 1\%$) del dímero verdadero;

2% ($\pm 1\%$) del bis-dímero;

2% ($\pm 1\%$) de biuret;

55% ($\pm 2\%$) del trímero verdadero.

ES 2 279 401 T3

El emulsionante utilizado es de fórmula estadística (I)

en donde:

5 - q representa 0,45;

- s y r representan 5;

10 - p = 1,55;

- R₁ y R₂ son radicales isotridecilo.

- con además 5% en moles de impurezas de fósforo no iónico (el triéster correspondiente) y 3± 2% en moles de ácido fosfórico.

15 La amina utilizada para la neutralización es la N,N-dimetilciclohexilamina.

El ácido fosfórico representa 3± 2% en moles del fósforo presente (en otros términos, el fósforo del ácido fosfórico representa 3± 2% de la totalidad del fósforo presente).

20 Sólo se neutralizó la primera acidez de los ácidos fosforados presentes.

Después de la adición, la composición emulsionable de isocianato comprende 7,5% (± 1%) en masa del dímero verdadero (es decir con un solo motivo de uretidin-diona y dos motivos diamina) y 3,5% en masa del compuesto de fórmula (I). La composición presenta una viscosidad de 1.400 mPa.s (NCO = 21,7%).

Compuesto Desmodur[®] DN

30 Se trata de una composición comercial que comprende una elevada tasa (al menos 70%) del trímero verdadero (es decir con un ciclo isocianurato y tres motivos diamina) y que, además, comprende un tensioactivo neutro procedente de la condensación de los oligómeros de isocianato y un diol, que es un copolímero de óxidos de etileno (46%) y propileno (54%). La viscosidad es 1.250 mPa.s (NCO = 21,8%).

35 Se considera que esta composición da buenos resultados.

Composición a base de HDT (producto de trimerización del hexameten-diisocianato)

40 El HDT testado es el producto corriente procedente de la trimerización, con al menos 2% de dímero y una viscosidad de 2.700 mPa.s, al cual se añadieron 11% del producto de fórmula (I) especificado anteriormente.

Esta composición es autoemulsionable.

45 Viscosidad final 4.300 mPa.s

NCO = 19%

50 Porcentaje de tensioactivo después de la adición = 10%.

Ensayo de la espátula

55 El ensayo de la espátula es un ensayo cualitativo en el cual el compuesto ensayado se toma de la mitad del contenido de la parte plana de una espátula, y se agita en agua durante 2 minutos. Si visiblemente queda producto en el borde de la espátula, el ensayo es negativo. Este ensayo de uso es un buen indicativo de la facilidad de empleo.

Todos los ensayos se realizan con un contenido en composición de isocianato de 4% másico

60 Las medidas de granulometría se realizan con el aparato (HORIBA LA 910).

65

ES 2 279 401 T3

Ejemplo 1

Puesta en emulsión con datos comparativos

5

10

15

20

Producto ensayado	Ensayo espátula	Isocianato		Dispercoll U54		Mezcla	
		d ₅₀ media	(d ₁₀ -d ₉₀) / d ₅₀	d ₅₀	(d ₁₀ -d ₉₀) / d ₅₀	D ₅₀	(d ₁₀ -d ₉₀) / d ₅₀
Invencción	+	21 µ	0,	166 nm	0,48	2,7 µ	16
Desmodur DN	+	19 µ	1,6			Bipopulado 22 µ (19%) + 215 nm	92
HDT trimero usual, viscosidad 2700 mPa.s	-	0,09 µ	0,845			Bipopulado 14 µ (8%) + 250 nm	0,55

Ejemplo 2

25

Encolado de elastómero (calzados de deporte) - estudio comparativo de una composición según la presente invención con composiciones de isocianato habituales

30

El polímero utilizado es Dispercoll® U54 (véase noticia técnica en datos del lunes 31 de enero 2000). Se trata de una dispersión de poliuretano con 50% de polímero seco.

Composición testada

35

Co-reactivo	
Dispercoll U54	100,00 g
Tafigel PUR 40 (Véase informe de febrero 1998)	0,47 g
Fase de isocianato:	
Producto testado	3,00 g

40

Ensayo de utilización para adhesivo

45

Los ensayos se realizan según la norma DIN EN 1392, las probetas se secan durante 4 horas a temperatura ambiente (23°C). Las resistencias a la ruptura se miden según la norma DIN 205/91.

A saber:

50

- condiciones de reticulación para los ensayos de cizalla, pelado y tracción 4 días a temperatura ambiente;
- condiciones de reticulación para los ensayos en medio húmedo 4 días a temperatura ambiente; seis horas en agua y una hora de secado, después ensayo de pelado.

55

60

65

Producto ensayado	Pelado: sobre CPU seco DIN ENM 1392	Pelado; sobre NBR en medio seco
U 54 solo	0,56	0,18
Con la invención	1,06	0,73
Con Desmodur® DN	1,	0,67
Con HDT sin tensioactivo	1,1	0,55
Con HDT con tensioactivo	1,06	0,73

ES 2 279 401 T3

Producto ensayado	Pelado sobre C-PUNBR húmedo		Pelado sobre NBRC-PU húmedo	
	Antes	Después de remojar	Antes	Después de remojar
U 54 solo				
Con la invención	1,06	0,98	0,73	0,68
Con Desmodur® DN	1,	0,64	0,67	0,47
Con HDT con tensioactivo	1,06	0,67	0,73	0,5

Ejemplo 3

Ensayo de pintura (barniz) sobre madera

La composición según la presente invención se mezcló (emulsionó) en la relación 7,5/100 con la mezcla de co-reactivos siguientes:

Alberdingk U 915 (véase informe técnico de octubre 1998)	71,00
BYK 024	0,40
Dowanol DPM	2,40
Dowanol DPNB	2,40
Agua desionizada	19,00
Drew Plus T 4202	1,10
DSX 2000	1,00
Aditivo (agente humectante)	0,70
Lubaprint VP 682	2,00
Total	<u>100,00</u>

Las propiedades de este co-reactivo se indican a continuación:

Sólidos (%)	28,39
Viscosidad DIN 4 (s)	21,00
pH	8,30
PU espesante PU (sólido)	0,40

El barniz (espesor de 200 μ) se aplicó sobre un parquet tipo, después se secó. La dureza König alcanzada después del secado (al menos de tres días), un descanso de 90 s^{-1} ; valor similar al del estándar utilizado (producto comercial de alta calidad utilizado en forma disuelta en un disolvente y luego emulsionado),

Agente agresivo del barniz	Duración	Dureza estándar	Dureza según la invención
Ácido acético	1 h	4,5	5
Etanol 48 vol%	5 h	5	5
Palatinol C (DBP)	16 h	5	5
Crema	16 h	5	5
Agua	16 h	5	5
Leche	16 h	5	5

ES 2 279 401 T3

Vino tinto	16 h	5	5
Café	16 h	3	4
Mostaza	16 h	3	4
Tinta sin aceite	16 h	3	3
Acetona	10 s	4,5	5
Amoniaco (10% en agua)	10 min	5	5

Cotejado de la degradación

5: ausencia de marca;

4: ligero cambio del brillo o del matiz, pero solo detectable con ayuda de una luz reflejada sobre la superficie del revestimiento, o bien marca muy ligera;

3: marca ligera detectable bajo diversos ángulos de vista;

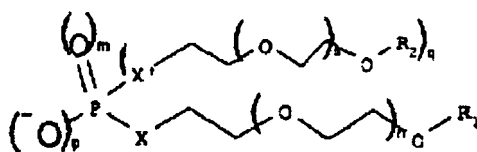
2: marca neta sin cambio de la estructura de la superficie del revestimiento;

1: marca fuerte con eventual cambio o desestructuración de la estructura de la superficie del revestimiento, o bien el papel de filtro es atacado en la superficie.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una composición para la preparación de una emulsión para adhesivo, la cual comprende por adición sucesiva o simultánea:

- una composición de isocianato (a) con un contenido másico en función $N=C=O$ comprendido entre 10% y 30% (incluidos los bordes), ventajosamente de 15 a 25% (incluidos los bordes), con una viscosidad a lo sumo igual a 2.500 mPa.s, con un tamaño de partículas d_{50} a lo sumo igual a 25 μm , preferentemente a lo sumo igual a 22 μm , para un índice de polidispersidad a lo sumo igual a 1,5, ventajosamente a lo sumo igual a 1,3;
- un agente tensioactivo (b) que comprende como constituyente principal (es decir al menos 50% másico) un compuesto o mezcla de compuestos de fórmula general media:



en donde:

- p representa un número entero entre 1 y 2 (intervalos cerrados, es decir que comprende los bordes);
- m representa cero o 1;
- la suma $p + m + q$ es igual a 3;
- la suma $1 + p + 2m + q$ es igual a 3 o a 5, ventajosamente a 5;
- X es un oxígeno;
- X' es un oxígeno;
- n y s tienen el mismo valor estadístico elegido entre 5 y 30, ventajosamente entre 5 y 25, de preferencia entre 9 y 20 (intervalos cerrados, es decir que comprenden los bordes) y en donde R_1 y R_2 , diferentes o idénticos, se eligen entre los radicales de naturaleza alifática sin núcleo aromático, sustituidos o no, ventajosamente alcoholes;
- una fase acuosa de pH comprendido entre 4 y 9, ventajosamente portadora de un polímero adhesivo en sí conocido.

2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** por el hecho de que la viscosidad de la composición de isocianato es a lo sumo igual a 2.000, ventajosamente a 1.500 mPa.s, de preferencia a 1.400 mPa.s, y más preferentemente a 1.200 mPa.s.

3. Utilización según una de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada** por el hecho de que la relación entre la masa del agente b) (numerador) y la masa de la composición a) (denominador), se encuentra en el intervalo cerrado (es decir que comprende los bordes) que alcanza de 2 a 10%, ventajosamente de 3 a 7%.

4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por el hecho de que la suma $p + q$ es igual a 2.

5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por el hecho de que dicha composición de isocianato a) comprende al menos 50%, ventajosamente 70% en masa de oligómeros elegidos entre los hetero- u homooligómeros de los cuales al menos uno de los monómeros es un monómero alifático, ventajosamente en donde todos los monómeros son monómeros alifáticos elegidos entre los portadores de al menos dos funciones isocianato y cuyo esqueleto, que en el trayecto más corto junta dos funciones isocianato, comprende al menos una cadena polimetilénica con al menos dos eslabones metilénicos $(\text{CH}_2)_n$ ($n \geq 2$), exocíclicos cuando el monómero comprende un ciclo.

6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** por el hecho de que dicha composición de isocianato a) comprende una porción de disolvente reactivo que comprende al menos una molécula elegida entre los dímeros, los bis-dímeros, los monoalofanatos, los polimetilen-diisocianatos y los monómeros bi-, tri-, e incluso tetrafuncionalizados, de masa molecular al menos igual a 200.

ES 2 279 401 T3

7. Utilización según la reivindicación 6, **caracterizada** por el hecho de que dicha porción representa una porción que alcanza de 5 a 20% en masa de la composición de isocianato a).

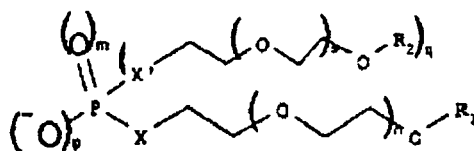
5 8. Utilización según una de las reivindicaciones 6 y 7, **caracterizada** por el hecho de que los dímeros y los bis-dímeros representan en masa ventajosamente de 5 a 20%, de preferencia al menos 7% de la composición a).

9. Composición para adhesivo, **caracterizada** por el hecho de que comprende por adición sucesiva o simultánea:

10 - una composición de isocianato a) con un contenido másico en función N=C=O comprendido entre 10% y 30% (incluidos los bordes), ventajosamente de 15 a 25% (incluidos los bordes), con una viscosidad a lo sumo igual a 2.500 mPa.s, con un tamaño de partículas d_{50} a lo sumo igual a 25 μm , preferentemente a lo sumo igual a 22 μm , para un índice de polidispersidad a lo sumo igual a 1,5, ventajosamente a lo sumo igual a 1,3, comprendiendo esta composición una porción que alcanza de 5 a 20% en masa de un disolvente reactivo que comprende al menos una molécula elegida entre los dímeros, los bis-dímeros, los monoalofanatos, los polimetilen-diisocianatos y los monómeros bi-, tri-, incluso tetra- funcionales, de masa molecular al menos igual a 200;

15 - un agente tensioactivo b) que comprende como constituyente principal (es decir al menos 50% másico) un compuesto o mezcla de compuestos de fórmula general media:

20



25

en donde:

30

- p representa un número entero entre 1 y 2 (intervalos cerrados, es decir que comprende los bordes);

- m representa cero o 1;

- la suma $p + m + q$ es igual a 3;

35

- la suma $1 + p + 2m + q$ es igual a 3 o a 5, ventajosamente a 5;

- X es un oxígeno;

40

- X' es un oxígeno;

- n y s tienen el mismo valor estadístico elegido entre 5 y 30, ventajosamente entre 5 y 25, de preferencia entre 9 y 20 (intervalos cerrados, es decir que comprenden los bordes);

45

- R_1 y R_2 , diferentes o idénticos, se eligen entre los radicales de naturaleza alifática sin núcleo aromático, sustituidos o no, ventajosamente alcoholes;

50

55

60

65