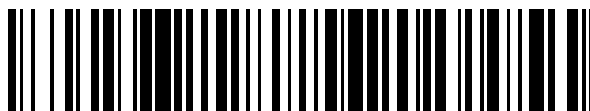


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 202**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48	(2006.01)	C08G 18/44	(2006.01)
C08G 18/66	(2006.01)		
C08G 18/73	(2006.01)		
C08G 18/76	(2006.01)		
C08G 18/77	(2006.01)		
C08G 18/08	(2006.01)		
C08G 18/12	(2006.01)		
C08G 18/28	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08G 18/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2015** **E 15173729 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018** **EP 3109269**

54 Título: **Dispersiones de poliuretano desprovistas de urea**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2019

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

GRABLOWITZ, HANS GEORG

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 708 202 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

Dispersiones de poliuretano desprovistas de urea

La presente invención se refiere a una dispersión acuosa de poliuretano, a un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano, a su uso para la preparación de lacas, recubrimientos, adhesivos o sellantes, a agentes de recubrimiento acuosos mono- o bicomponentes, así como a lacas, recubrimientos, adhesivos o sellantes.

Hoy en día frecuentemente se preparan dispersiones acuosas de poliuretano en un procedimiento de dos etapas en el cual por lo regular primero se hace reaccionar un componente polioliol con un exceso molar de un componente poliisocianato para obtener un prepolímero con grupos funcionales NCO. Este prepolímero con grupos funcionales NCO se disuelve en un disolvente a continuación, u opcionalmente ya durante la preparación, y se extiende su cadena adicionando un compuesto que presenta al menos dos grupos que son reactivos frente a los grupos isocianato (también designado frecuentemente agente extensor de cadena). Esto significa que la masa molecular de los prepolímeros originales se incrementa mediante reacción de sus grupos NCO con los grupos del agente extensor de cadena que reaccionan con NCO. A continuación, el poliuretano de alto peso molecular obtenido de esta manera se dispersa en agua y opcionalmente se destila el disolvente. La introducción de los grupos hidrofílicos necesarios para la dispersión se efectúa por lo general incorporando a la estructura del prepolímero polioles que presentan grupos iónicos, potencialmente iónicos o no iónicos o usando agentes extensores de cadena que presentan grupos correspondientes.

Como grupos de los agentes extensores de cadena, que son reactivos frente a NCO, por lo regular se usan grupos amino, puesto que tanto las aminas primarias, como también las aminas secundarias son muy reactivas frente a los grupos NCO. Agentes extensores de cadena corrientes son, por ejemplo, 1,2-etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, una mezcla isomérica de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina, 2-metilpentametilendiamina, dietilentriamina, 4,4-diaminodiclohexilmetano, hidrato de hidrazina y/o dimetilendiamina, dietanolamina, 3-amino-1-metilaminopropano, 3-amino-1-etilaminopropano, 3-amino-1-ciclohexilaminopropano, 3-amino-1-metilaminobutano, alcanolaminas como N-aminoetiletanolamina, etanolamina, 3-aminopropanol, neopentanolamina, dihidrazida de ácido adípico, dihidrazida de ácido oleico, carbohidrazida, dihidrazida de ácido succínico o compuestos de cadena larga, aminofuncionales, como polietilaminas ("Jeffaminas"). Durante la reacción del grupo isocianato con una amina inevitablemente se genera siempre un grupo urea, por lo cual los compuestos denominados "poliuretanos" son en realidad "poliuretanoúreas".

Puesto que los grupos urea confieren una dureza más grande a un polímero que los grupos uretano, la presencia de tales grupos urea generados por la extensión de cadena con una amina también afecta las propiedades de los poliuretanos. Sin embargo, una dureza correspondiente de la poliuretanoúrea no es deseable para todas las aplicaciones. Igualmente, los fuertes enlaces de puentes de hidrógeno de los grupos urea son responsables de que las poliuretanoúreas sean generalmente menos solubles que los poliuretanos puros correspondientes. También por esta razón, la reducción de los grupos urea en la cadena del polímero es deseable para algunas aplicaciones.

La alta reactividad del grupo amino frente al grupo isocianato conduce, además, a que la reacción en sí transcurra muy rápidamente, por lo cual, no obstante, se dificulta parcialmente el control sobre la reacción. Según el régimen del procedimiento, este puede conducir incluso a que los requisitos sobre el manejo de los reactantes sean muy altos para impedir una reacción prematura de los reactantes, por ejemplo, en las tuberías de suministro hacia el propio reactor. Desde el punto de vista del régimen del procedimiento sería adicionalmente ventajoso en algunos casos si se pudiera reducir la complejidad de la preparación de poliuretanos, por ejemplo, disminuyendo la cantidad de reactantes a emplear.

Fundamentalmente se conocen procedimientos para la preparación de poliuretanos que no presentan grupos urea.

Por ejemplo, la publicación EP 0 669 352 A1 describe dispersiones de poliéster-poliuretano que pueden estar desprovistas de grupos urea. Los poliéster-poliuretano de la publicación EP 0 669 352 A1 se preparan mediante la reacción de diferentes polioles con un componente poliisocianato, en cuyo caso, no obstante, no tiene lugar una extensión de cadena. Tales productos han sido desarrollados para el empleo como un sistema bicomponente. Por consiguiente, los poliuretanos allí descritos tienen masas moleculares bajas, las cuales son evidentes por el contenido teórico de OH de 0,25 a 6,5 % en peso. Generalmente, tales masas moleculares son, no obstante, insuficientes principalmente para composiciones mono-componentes para lograr las propiedades mecánicas deseadas de la composición endurecida o curada. Dispersiones similares de poliéster-poliuretano también se divulgan en la publicación EP 0 578 940 A1. Aquí tampoco se realiza una etapa procedimental de extensión de cadena, de modo que las masas moleculares resultantes son igualmente bajas y son adecuadas principalmente para usar en sistemas bi-componentes. Si bien la composición EP 0 578 940 A1 divulga en general que podrían obtenerse masas moleculares altas, no obstante, en la práctica estas realmente no pueden lograrse con los componentes de partida y proporciones allí indicados (principalmente también sin extensión de cadena) y no son deseables puesto que este documento se refiere a sistemas bi-componentes.

- De una manera general, en la publicación EP 2 239 286 A1 se preparan poliésteres-poliuretanos que presentan una masa molecular promedio de número de 700 a 3000 g/mol y, por lo tanto, un contenido de OH de 2,5 % en peso. Los poliésteres-poliuretanos de la publicación EP 0 751 197 A1 presentan contenidos de OH entre 0,6 a 1,8 % en peso. Igualmente, los poliésteres-poliuretanos de la publicación WO 2010/091898 A1 presentan un contenido de OH de 1,4 % en peso.
- En la publicación EP 1 790 674 A1 se describen dispersiones de poliésteres que contienen grupos uretano, hidroxifuncionales, que igualmente no presentan grupos urea. Los polímeros se preparan mediante reacción de polioles con poliisocianatos sin una etapa de extensión de cadena, o mediante la formación de un prepolímero NCO-funcional y una extensión de cadena subsiguiente con un poliol de poliéster. La desventaja del procedimiento aquí descrito es el hecho de que la extensión de cadena con polioles de poliéster ramificados y una funcionalidad > 3 pasa por el punto de equivalencia de ambos co-reactantes. Esto significa que, en un momento determinado de la extensión de cadena, las concentraciones de [NCO] y [OH] son igualmente grandes y, por lo tanto, se incrementa el riesgo de una gelificación irreversible.
- La publicación DE3903804A1 divulga una dispersión acuosa de recubrimiento y su uso.
- La publicación EP0634431A1 divulga una dispersión acuosa de resina de poliuretano, un procedimiento para su preparación, composiciones de recubrimiento que contienen la dispersión, así como su uso.
- La publicación WO2012/130711A2 divulga dispersiones de poliuretano latentes-reactivas con ramificadores activables.
- La publicación EP0678536A1 divulga una dispersión acuosa a base de polímero/resinas de poliuretano, un procedimiento para su preparación, recubrimientos y su uso.
- La publicación DE4344063C1 divulga dispersiones acuosas de aglutinante para agentes de revestimiento que curan físicamente y su uso.
- La publicación WO2010/108676A1 divulga un procedimiento para la formulación de una emulsión de poliuretano reactiva.
- La publicación DE2503872A1 divulga poliuretanos que contienen grupos perfluoroalquiltio, procedimientos para su preparación y su uso.
- La publicación EP0839885A1 divulga una dispersión aglutinante acuosa para recubrimientos que curan físicamente, y su uso.
- A partir de este estado de la técnica, el objetivo fundamental de la invención fue proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano que subsane al menos una, preferentemente todas las desventajas antes mencionadas del estado de la técnica. Principalmente, el objetivo fundamental de la invención es proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano que no presenta grupos urea y, no obstante, tiene una masa molecular suficientemente alta. Principalmente, la masa molecular debe ser eficiente para poder preparar también sistemas de recubrimiento monocomponentes a partir de la dispersión de poliuretano, en cuyo caso las composiciones curadas resultantes presentan propiedades mecánicas suficientemente altas. Además, debe minimizarse principalmente el riesgo de una gelificación irreversible durante el procedimiento de preparación. Por lo tanto, el poliuretano resultante debe presentar preferentemente una buena dispersabilidad en agua para poder ser adecuado para sistemas de recubrimiento a base de agua.
- Estos objetivos han sido logrados proporcionando la dispersión acuosa de poliuretano según la invención, el procedimiento según la invención para la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano, su uso según la invención para la preparación de lacas, recubrimientos, adhesivos o sellantes, los agentes de recubrimiento de 1 o 2 componentes, acuosos según la invención, así como las lacas, recubrimientos, adhesivos o sellantes según la invención, tal como se describen más detalladamente a continuación.
- Es objeto de la presente invención una dispersión acuosa de poliuretano que contiene el poliuretano (P), en cuyo caso el poliuretano (P) se prepara mediante extensión de cadena de al menos un prepolímero (A) hidroxifuncional con al menos un poliisocianato (B), donde el prepolímero (A) hidroxifuncional comprende al menos los siguientes componentes estructurales:
- (A1) al menos un poliol con una funcionalidad > 1,
 - (A2) opcionalmente al menos un diol que es diferente de (A1),
 - (A3) opcionalmente al menos un componente estructural hidrofílico que presenta al menos un grupo hidrofílico que se selecciona del grupo compuesto por un grupo iónico, un grupo potencialmente iónico, un grupo no iónico y mezclas cualesquiera de los mismos, y al menos un grupo hidroxilo, y
 - (A4) al menos un compuesto de poliisocianato,

y donde el poliuretano (P) presenta menos de 0,1 % en peso de grupos urea con respecto a $=N-(C=O)-N=$, caracterizado porque el poliuretano (P) presenta un contenido teórico de grupos hidroxilo de menos de 0,25 % en peso con respecto al peso total del poliuretano en estado seco.

5 En otro aspecto, es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano que comprende las siguientes etapas en la secuencia indicada:

(i) preparación de un prepolímero hidroxifuncional (A) a partir de al menos los siguientes componentes estructurales:

(A1) al menos un poliol con una funcionalidad > 1 ,

(A2) opcionalmente al menos un diol que es diferente de (A1),

10 (A3) opcionalmente al menos un componente estructural hidrofílico que presenta al menos un grupo hidrofílico que se selecciona del grupo compuesto por un grupo iónico, un grupo potencialmente iónico, un grupo no iónico y mezclas cualesquiera de los mismos, y al menos un grupo hidroxilo, y

(A4) al menos un compuesto de poliisocianato,

15 (ii) extensión de cadena del prepolímero hidroxifuncional obtenido en la etapa (i) con al menos un poliisocianato (B) a un grado tal que el poliuretano (P) resultante presenta un contenido teórico de grupos hidroxilo de menos de 0,25 % en peso con respecto al peso total del poliuretano en el estado seco, y donde el poliuretano (P) resultante presenta menos de 0,1 % en peso de grupos urea con respecto a $=N-(C=O)-N=$,

20 (iii) opcionalmente neutralización de los grupos potencialmente iónicos del componente estructural (A3) opcional antes o después de la etapa (ii), y

(iv) dispersión del poliuretano (P) obtenido en la etapa (ii) o en la etapa (iii) en agua.

25 Se ha comprobado que preparando el prepolímero (A) OH-funcional y extendiendo a continuación la cadena con el poliisocianato (B) pueden obtenerse poliuretanos (P) que presentan menos de 0,1 % en peso de grupos urea con respecto a $=N-(C=O)-N=$ y en tal caso, simultáneamente, presentan una alta masa molecular expresada por el contenido de grupos hidroxilo de menos de 0,25 % en peso. Principalmente se ha encontrado que, mediante este procedimiento, por una parte, el régimen del procedimiento es sencillo, ya que en total se requiere una clase de sustancias de reactantes menos que en el caso de los procedimientos del estado de la técnica. Esto significa que en el presente procedimiento pueden usarse exclusivamente polioles y poliisocianatos y, por lo tanto, puede prescindirse del uso de aminas. También se ha demostrado que el procedimiento permite en total una preparación flexible, y al mismo tiempo controlada, de dispersiones de poliuretano mediante la formación de un prepolímero hidroxifuncional (A). Fundamentalmente, el prepolímero (A) puede aislarse y almacenarse sin medidas particulares. Una manera de proceder así no sería posible con un prepolímero NCO-funcional, ya que los grupos isocianato comparativamente reactivos, por ejemplo, reaccionan ya con trazas de agua y otras impurezas o incluso pueden participar en otras reacciones secundarias no deseadas como las di- o trimerizaciones. Sin embargo, el procedimiento por medio de un prepolímero OH-funcional conduce a que la extensión de cadena puede efectuarse por medio del poliisocianato (B), enteramente separada de la preparación del prepolímero (A). Por una parte, esto puede verse en términos de tiempo. Esto significa que la extensión de cadena puede tener lugar en otro momento de tiempo que la síntesis del prepolímero (A), lo cual conduce a que los tamaños de lote de las reacciones respectivas pueden individualizarse desde el punto de vista de la cantidad deseada para prepararse, la viabilidad económica de almacenamiento, etc. Por otra parte, esto también conduce a una preparación controlada de dispersiones de poliuretano. Por ejemplo, una mezcla de diferentes prepolímeros (A) de esta forma es posible de modo esencialmente más simple y más exacto y el poliuretano resultante puede lograrse a la medida.

45 Adicionalmente se impiden las desventajas que surgen inevitablemente por procedimientos en los cuales se emplean prepolímeros NCO-funcionales. Tales prepolímeros NCO-funcionales presentan cantidades cada vez más grandes de isocianato libre, de bajo peso molecular. Por lo tanto, en este procedimiento se necesita otra etapa de destilación en capa delgada para la purificación de los prepolímeros. Junto con este aspecto energético y temporal de la supresión de esta purificación, los prepolímeros OH-funcionales de la presente invención presentan una toxicidad ostensiblemente más baja. Además, la ruta procedimental según la invención trae la ventaja de que el punto de equivalencia se pasa durante la preparación del prepolímero con bajo peso molecular, por lo cual es ostensiblemente el riesgo con respecto a una posible gelificación irreversible.

55 Principalmente se ha comprobado que por medio del procedimiento según la invención pueden usarse poliisocianatos (B) alifáticos o cicloalifáticos para la extensión de cadena. Puesto que los poliisocianatos alifáticos son menos reactivos frente a los grupos hidroxilo que los poliisocianatos aromáticos, según la invención fue sorprendente que se obtuvieran, no obstante, tiempos breves de reacción de la etapa procedimental de extensión de cadena. El especialista en la materia esperaría aquí que el tiempo de reacción en el caso de poliisocianatos alifáticos fuera tan largo que no pareciera viable una utilización económica (véanse, por ejemplo, las constantes de

velocidad de las respectivas reacciones tal como se describen, entre otras en P. Król, J. Appl. Polym. Sci., 57,6, página 739 siguientes). Este prejuicio fue refutado de manera sorprendente.

En una forma de realización, por lo tanto, preferiblemente se usa un poliisocianato (B) alifático. En otra forma de realización, de modo igualmente preferido, se usa un poliisocianato (B) aromático.

- 5 Según la invención, las referencias a "que comprende", "que contiene", etc. preferiblemente significan "que esencialmente se compone de" y de modo muy particularmente preferido significan "que se compone de".

10 El término "dispersión" en el sentido de la invención comprende tanto dispersiones acuosas, como también soluciones acuosas. La cuestión si es una dispersión o una solución depende principalmente del contenido de grupos iónicos y del peso molecular del polímero y aquí, parcialmente, puede no pasarse una frontera nítida, por lo cual según la invención están comprendidas ambas configuraciones. Sin embargo, de modo particularmente preferido es una dispersión.

15 A continuación, se describe más detalladamente y en configuraciones preferidas la dispersión de poliuretano según la invención, así como también el procedimiento según la invención. Todas las características se refieren tanto a la dispersión, como también al procedimiento, sino se indica algo diferente de modo explícito. Por lo tanto, principalmente se prefiere que la dispersión de poliuretano según la invención sea obtenible o se obtenga según el procedimiento de la invención.

El prepolímero (A) hidroxifuncional, tal como se usa según la presente invención, comprende al menos los siguientes componentes estructurales:

(A1) al menos un polioliol con una funcionalidad > 1 ,

20 (A2) opcionalmente al menos un dioliol, el cual es diferente de (A1),

(A3) opcionalmente al menos componente estructural hidrofílico que presenta al menos un grupo hidrofílico que se selecciona del grupo compuesto por un grupo iónico, un grupo potencialmente iónico, un grupo no iónico y mezclas cualesquiera de los mismos, y al menos un grupo hidroxilo, y

(A4) al menos un compuesto de poliisocianato.

25 El al menos un compuesto polioliol (A1) es preferiblemente un polioliol que se selecciona del grupo compuesto por un polioliol de poliéster, polioliol de poliéter, polioliol de poliéster-éter y un polioliol de policarbonato. El componente polioliol (A1) presenta preferiblemente una funcionalidad de hidroxilo de 1,2 a 4, de modo particularmente preferido de 1,4 a 3, de modo muy particularmente preferido de 1,5 a 2.

30 Si el componente (A1 es un poliéster, entonces se prefiere que este tenga pesos moleculares teóricos, determinados por cálculo, de 500 a 6000 g/mol, de modo particularmente preferido de 750 a 5000 g/mol y de modo muy particularmente preferido de 1000 a 3000/mol.

El peso molecular teórico de los poliésteres se determina según la fórmula: masa del lote [g] / (mol de COOH + mol de OH)- val de COOH.

35 Se prefiere que el poliéster presente una funcionalidad de hidroxilo de 2 a 4, de modo particularmente preferido de 1,4 a 3, de modo muy particularmente preferido de 1,5 a 2. En este caso también pueden emplearse mezclas de diferentes poliésteres e incluso mezclas de poliésteres con diferentes funcionalidades. La funcionalidad corresponde en este caso siempre a la funcionalidad promedio de la mezcla.

Poliésteres (A1) empleados preferiblemente son productos de reacción de

40 A1_i) 30 a 77 % en peso, preferiblemente 40 a 60 % en peso de al menos un ácido carboxílico al menos bifuncional o de su anhídrido,

A1_{ii}) 23 a 70 % en peso, preferiblemente 40 - 60 % en peso de al menos un dioliol,

A1_{iii}) 0 a 10 % en peso de al menos un alcohol con más de dos grupos hidroxilo,

A1_{iv}) 0 a 10 % en peso de otros componentes hidroxi- y/o carboxifuncionales y/o caprolactona.

45 Materias primas de poliéster A1_i) adecuadas son, por ejemplo, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido subérico, ácido succínico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácidos grasos diméricos, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico y/o anhídrido de ácido trimelítico o sus mezclas. Componentes A1_i) preferidos se seleccionan del grupo que se compone de ácido adípico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido isoftálico y ácido glutárico; de modo particularmente preferido ácido adípico, ácido hexahidroftálico y ácido ftálico, así como sus anhídridos.

Materias primas adecuadas de poliéster A1_{ii}) son, por ejemplo, 1,2-etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propandiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexandimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, butenodiol, butinodiol, bisfenoles hidrogenados, trimetilpentanodiol, 1,8-octanodiol y/o triciclodecandimetanol y sus mezclas. Componentes A1_{ii}) preferidos se seleccionan del grupo que se compone de 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,2-propilenglicol, etilenglicol, dietilenglicol y 1,6-hexanodiol. Componentes A1_{ii}) particularmente preferidos se seleccionan del grupo compuesto por neopentilglicol, butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol y Hexanodiol.

Materias primas adecuadas opcionales de poliéster A1_{iii}) son, por ejemplo, trimetilolpropano, trimetilolpropano etoxilado, trimetilolpropano propoxilado, glicerina propoxilada, glicerina etoxilada, glicerina, pentaeritritol, aceite de ricino y sus mezclas. El componente A1_{iii}) preferido es trimetilolpropano.

Materias primas adecuadas opcionales de poliéster A1_{iv}) que pueden emplearse son, por ejemplo, ácidos grasos de C₈-C₂₂ como, por ejemplo, ácido 2-etilhexanoico, ácido esteárico, ácidos grasos hidrogenados, ácido benzoico, alcoholes mono funcionales como butilglicol, butildiglicol, ciclohexanol, otros alcoholes monofuncionales, tales como, por ejemplo, polióxidos de etileno, polióxidos de propileno, copolímeros mixtos o en bloque de polietileno/polióxido de propileno y sus mezclas.

Los poliésteres pueden prepararse según procedimientos conocidos por se disociando agua a temperaturas de 100 a 260 °C, opcionalmente usando conjuntamente catalizadores habituales de esterificación, de preferencia según el principio de una condensación en materia fundida o azeotrópica. Un procedimiento preferido de preparación para el poliéster es una condensación en materia fundida al vacío o empleando un gas inerte. Además, también son adecuados aquellos polioles de poliéster que son accesibles por la polimerización de materias primas renovables. A manera de ejemplo, aquí puede mencionarse el uso de ácido succínico que se obtiene mediante un procedimiento de fermentación tal como se describe, por ejemplo, en las publicaciones DE 10 2008 051727 A1 o DE 10 2007 019184 A1.

Si el componente (A1) es un policarbonato, se prefiere que sea un policarbonato lineal, hidroxifuncional. Policarbonatos adecuados son aquellos que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de derivados de ácido carbónico, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonato de dimetilo o fosgeno con polioles, preferiblemente dioles. Como dioles de este tipo se toman en consideración, por ejemplo, etilenglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, neopentilglicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, polibutilenglicoles, bisfenol A, tetrabromobisfenol A, aunque también dioles modificados con lactona. El componente diol contiene preferiblemente 40 a 100 % en peso de hexanodiol, preferiblemente 1,6-hexanodiol y/o derivados de hexanodiol, de preferencia aquellos que junto con los grupos OH extremos presentan grupos de éter o de éster, por ejemplo, productos que han sido preparados mediante reacción de 1 mol de hexanodiol con al menos 1 mol, preferiblemente 1 a 2 moles de caprolactona o mediante eterificación de hexanodiol consigo mismo para obtener di- o trihexilenglicol. También pueden emplearse en dioles de poliéster-policarbonato. Los hidroxilo-policarbonatos deben ser esencialmente lineales. Sin embargo, pueden ramificarse fácilmente de manera opcional mediante la incorporación de componentes polifuncionales, principalmente polioles de bajo peso molecular. Para esto son adecuados, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano, hexanotriol-1,2,6, butanotriol-1,2,4, trimetilolpropano, pentaeritritol, quitol, manitol, sorbitol, glicósido de metilo o 1,3,4,6-dianhidrohexitol. La preparación de los polioles de policarbonato se efectúa preferiblemente según el procedimiento de preparación descrito en las publicaciones EP-A 1 404 740 (páginas 6 - 8, ejemplos 1-6) y EP-A 1 477 508 (página 5, ejemplo 3).

Polioles de policarbonato particularmente preferidos son aquellos que contienen al menos 25 % en peso de 1,4-butanodiol como componente estructural y tienen una funcionalidad de hidroxilo promedio de 1,6 a 4, preferiblemente de 1,8 a 3 y de modo particularmente preferido de 1,9 a 2,3 y un peso molecular promedio de número de 240 a 8000 g/mol, preferiblemente de 500 a 3000 g/mol, de modo particularmente preferido de 750 a 2500 g/mol. El componente diol contiene preferiblemente 45 a 100 % en peso de 1,4-butanodiol, y 1 a 55 % en peso de 1,6-hexanodiol, de modo particularmente preferido 60 a 100 % en peso de 1,4-butanodiol y 1 a 40 % en peso de 1,6-hexanodiol.

Si el componente (A1) es un poliol de poliéster, entonces éste es preferiblemente el producto de adición de los óxidos de estireno, del óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorohidrina, así como sus productos de adición de mezcla y productos de injerto, así como los polioles de poliéster obtenidos mediante condensación de alcoholes polihídricos o mezclas de los mismos y los polioles de poliéster obtenidos mediante alcoxilación de alcoholes polihídricos, aminas y aminoalcoholes.

Los poliésteres hidroxifuncionales adecuados presentan preferiblemente funcionalidades de OH de 1,2 a 4, de modo particularmente preferido de 1,4 a 3, de modo muy particularmente preferido de 1,5 a 2. De modo igualmente preferido, presentan números de OH de 50 a 700, preferiblemente de 100 a 600 mg de KOH/g de sólido. Pesos moleculares M_n preferidos se encuentran en el intervalo de 106 a 4000 g/mol, de modo particularmente preferido de 200 a 3500 y de modo muy particularmente preferido de 500 a 3000 g/mol.

De modo particularmente preferido se trata de productos de alquilación de moléculas hidroxifuncionales, tal como etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, hexanodiol, trimetilpropano, glicerina, pentaeritritol, sorbitol o mezclas de estos y también de otros compuestos hidroxifuncionales con óxido de propileno u óxido de butileno. Particularmente se prefieren polioles de polióxido de propileno y polioles de politetraóxido de metileno y sus mezclas.

- 5 El componente (A1) también puede comprender mezclas cualesquiera de los polioles antes mencionados (incluso en una cadena de polímero).

El componente (A2) opcional es preferiblemente al menos un diol que es diferente de (A1) y tiene una masa molecular de 62 a 450 g/mol. De modo particularmente preferido se trata de 1,2-etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, 1,2-propilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexandimetanol, 1,4-ciclohexanodiol, butanodiol, butinodiol, bisfenoles hidrogenados, trimetilpentanodiol, 1,8-octanodiol y/o triciclohexandimetanol y sus mezclas. De modo muy particularmente preferido, el componente (A2) opcional es 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o neopentilglicol.

El componente (A3) opcional comprende al menos un grupo hidrofílico que se selecciona del grupo compuesto por un grupo iónico, un grupo potencialmente iónico, un grupo no iónico y mezclas cualesquiera de los mismos, y al menos un grupo hidroxilo.

En el contexto de esta invención, por grupos potencialmente iónicos se entienden aquellos grupos que pueden convertirse en un grupo iónico mediante reacción química, principalmente mediante neutralización. Por grupos "potencialmente iónicos" se entienden preferiblemente grupos ácidos. Los grupos de tipo sal, obtenidos mediante neutralización con agente de neutralización, por ejemplo, grupos carboxilato o sulfonato, son de manera igualmente preferida grupos "iónicos". Por el término "no iónico" preferiblemente se entiende un compuesto que no presenta un grupo iónico. Tales grupos iónicos pueden ser grupos sulfonato, carboxilato, fosfato y fosfonato. El componente (A3) sirve para la capacidad de dispersión del poliuretano en agua.

El componente (A3) comprende de modo particularmente preferido al menos un componente estructural hidrofílico que presenta al menos un grupo hidrofílico que se selecciona del grupo compuesto por un grupo ácido, un grupo de éter de polioxialquileo y mezclas cualesquiera de los mismos, y al menos un grupo hidroxilo. Grupos ácidos adecuados son, por ejemplo, grupos carboxilo y de ácido sulfónico.

De modo particularmente preferido, el componente (A3) se encuentra presente como componente estructural del poliuretano (P).

De modo muy particularmente preferido, como componente (A3) se usa ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico y/o ácido hidroxipiválico; de modo muy particularmente preferido se usa ácido dimetilolpropiónico. Ácidos igualmente adecuados son, por ejemplo, otros ácidos 2,2-bis(hidroximetil)-alcanocarboxílicos como, por ejemplo, ácido un dimetilolacético o ácido 2,2-dimetilolpentanoico, ácido dihidroxisuccínico, productos de adición de Michael del ácido acrílico aminas como, por ejemplo, isoformondiamina o hexametilendiamina, o mezclas de ácidos de este tipo y/o ácido dimetilolpropiónico y/o ácido hidroxipiválico. Igualmente es posible el uso de dioles de ácido sulfónico que presentan opcionalmente grupos de éter del tipo descrito en la publicación US-A 4 108 814.

De modo igualmente preferido, el componente (A3) comprende un componente monofuncional que contiene polietilenglicol, cuya fracción de polietilenglicol es de al menos 50 % en peso y presenta una masa molecular M_n de 1200 g/mol a 3000 g/mol. Estos poliéteres contienen preferiblemente una fracción de 50 % en peso a 100 % en peso de elementos estructurales que se derivan del óxido de etileno, preferiblemente 70 % en peso a 100 % en peso y de modo particularmente preferido 80 % en peso a 100 % en peso, tal como son accesibles de manera conocida mediante alcoxilación de las moléculas iniciadoras en (A2). Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son principalmente óxido de etileno y óxido de propileno que pueden emplearse en cualquier secuencia o incluso en mezcla durante la reacción de alcoxilación. La masa molecular M_n de este componente (A3) monofuncional que contiene polietilenglicol es preferiblemente de 300 g/mol a 6000 g/mol, preferiblemente de 1500 g/mol a 3000 g/mol y de modo particularmente preferido de 2000 g/mol a 3000 g/mol.

Compuestos monofuncionales hidrofílicos son, por ejemplo, alcoxi-polietilenglicoles mono funcionales como, por ejemplo, metoxipolietilenglicoles (MPEG Carbowax® 2000 o metoxi PEG-40, intervalo de peso molecular 1800 a 2200, The Dow Chemical Company) y poliéter-éteres monoalquílicos como, por ejemplo, LB 25 compuesto de butanol y óxido de etileno, así como de óxido de propileno, con una masa molecular media M_n de 2250 g/mol de Bayer Material Science.

El componente (A3) comprende preferiblemente tanto un compuesto que presenta al menos un grupo iónico o un grupo potencialmente iónico y al menos un grupo hidroxilo, preferiblemente los compuestos antes mencionados, como también un compuesto que presenta al menos un grupo no iónico y al menos un grupo hidroxilo, preferiblemente los compuestos antes mencionados. En tal caso se prefiere particularmente que el compuesto estructural (A3) hidrofílico comprenda al menos los siguientes compuestos:

(A3-1) al menos un compuesto iónico o potencialmente iónico con al menos un grupo ácido y al menos un grupo hidroxilo, y

(A3-2) al menos un compuesto que contiene polietilenglicol, cuya fracción de polietilenglicol es de al menos 50 % en peso, que presenta una masa molecular M_n de 1200 g/mol a 3000 g/mol y un grupo hidroxilo.

5 En tal caso se prefiere que el componente (A3-1) se emplee en exceso en relación al componente (A3-2). De modo particularmente preferido el componente (A3-1) se emplea en un exceso de 2 a 5 veces en peso en relación con el componente (A3-2).

10 El componente (A4) es al menos un compuesto poliisocianato. En este caso se prefiere que este al menos un compuesto poliisocianato se selecciona del grupo compuesto por compuestos de poliisocianato aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad NCO de ≥ 2 , los cuales pueden presentar opcionalmente estructuras de iminoxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biureta, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida. Tales compuestos de poliisocianato son conocidos per se por el experto en la materia. Pueden emplearse individualmente y en mezclas cualesquiera entre sí.

15 Ejemplos de poliisocianatos (A4) adecuados son diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de pentametileno (PDI), los isómeros bis(4,4'-isocianatociclohexil)metano o mezclas de cualquier contenido isoméricos, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI), diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,4'- o 4,4'-difenilmetano, 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano o derivados que se basan en los diisocianatos antes mencionados con estructuras de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biureta, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona con más de 2 grupos NCO. Como ejemplos de un poliisocianato no modificado con más de 2 grupos NCO por molécula puede mencionarse, por ejemplo, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (trisisocianato de nonano). Preferiblemente son poliisocianatos o mezclas de poliisocianato del tipo antes mencionado con grupos isocianato exclusivamente enlazados de modo alifático y/o cicloalifático. Particularmente se prefieren diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, isómeros de diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano y sus mezclas.

20

25

En una forma preferida de realización, el prepolímero (A) comprende al menos los siguientes componentes estructurales:

30 (A1) al menos un poliol con una funcionalidad > 1 , que se selecciona del grupo compuesto por un poliol de poliéster, poliol de poliéter, polioles de poliéster-éter y un poliol de policarbonato (A2) opcionalmente al menos un diol, el cual es diferente de (A1) presenta una masa molecular de 62 a 450 g/mol,

(A3) opcionalmente al menos un componente estructural hidrofílico que presenta al menos un grupo hidrofílico que se selecciona del grupo compuesto por un grupo ácido, un grupo de poliéter polioxialquilénico y mezclas cualesquiera de los mismos, y al menos un grupo hidroxilo, y

35 (A4) al menos un compuesto de poliisocianato que se selecciona del grupo compuesto por compuestos de poliisocianato aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad de NCO de ≥ 2 , que pueden presentar opcionalmente estructuras de iminoxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biureta, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida.

El prepolímero (A) comprende preferiblemente al menos

40 50 a 87 % en peso de (A1), de modo particularmente preferido 55 a 85 % en peso de (A1),

3 a 11 % en peso de (A2), de modo particularmente preferido 4 a 10 % en peso de (A2),

0 a 24 % en peso de (A3), de modo particularmente preferido 0 a 20 % en peso de (A3), de modo muy particularmente preferido 1 a 20 % en peso de (A3) y 3 a 20 % en peso de (A4),

45 de modo muy particularmente preferido 4 a 18 % en peso de (A4), en cuyo caso la suma de los componentes estructurales (A1) a (A4) da lugar a 100 % en peso (esto no excluye preferiblemente que el poliuretano comprenda además otros componentes estructurales adicionales, los porcentajes en peso indicados definen solamente las proporciones de los porcentajes en peso (A1) a (A4) entre sí).

Junto a los componentes (A1) a (A4) antes descritos, el poliuretano de la dispersión según la invención puede presentar otros componentes estructurales corrientes en la química de poliuretanos.

50 La preparación del prepolímero (A) según la etapa procedimental (i) según la invención se efectúa de la manera conocida por el experto en la materia. En este caso, todos los componentes de partida OH-funcionales, es decir (A1) y opcionalmente (A2) y (A3), se cargan previamente se llevan a la temperatura deseada. Esta es preferiblemente de 40 a 150 °C, de modo muy particularmente preferible de 50 a 130 °C y de modo principalmente preferible de 60 a 120 °C. A continuación, se adiciona preferiblemente el componente (A4). Se prefiere que durante la preparación del prepolímero (A) hidroxifuncional (tanto en conexión con la dispersión según la invención, como también con el

procedimiento según la invención) se presente una proporción molar entre los grupos isocianato y el grupo reactivo frente al isocianato de 0,25 a 0,95, de modo muy particularmente preferido de 0,3 a 0,7 y de modo principalmente preferido de 0,4 a 0,6 (esta proporción también es designada por el experto en la materia como índice). Esto significa que los componentes OH-funcionales se emplean en exceso en relación con los componentes NCO-funcionales. La reacción para obtener el prepolímero (A) se efectúa durante tanto tiempo hasta que se hayan consumido esencialmente todos los grupos NCO (es decir, que ya no sean detectables los grupos NCO). El experto en la materia conoce los procedimientos para la detección de los grupos NCO. De manera preferida no son detectables grupos NCO por medio de análisis FT-IR.

En una forma de realización es posible aislar el prepolímero obtenido de esta manera y opcionalmente almacenarlo. El experto en la materia conoce procedimientos para este propósito. A manera de ejemplo, el prepolímero podría disolverse en un disolvente, preferiblemente acetona. A continuación, es posible un almacenamiento correspondiente.

De acuerdo con la invención, se extiende la cadena del prepolímero (A) (véase también la etapa procedimental (ii) según la invención). Según la invención, por extensión de cadena se entiende un incremento de la masa molecular del polímero (A). Una "extensión de cadena" también puede denominarse "reacción del al menos un prepolímero (A) hidroxifuncional con al menos un poliisocianato (B)". Por este término se entiende preferiblemente al menos una duplicación de la masa molecular del prepolímero (A). La extensión de la cadena en sí se efectúa por medio de la reacción de al menos un prepolímero (A) con al menos un compuesto de poliisocianato (B), seguida por otras reacciones. Según la invención, la extensión de cadena se realiza a un grado en que el poliuretano (P) resultante presenta un contenido teórico de grupos hidroxilo de menos de 0,25 % en peso con respecto al peso total del poliuretano en estado seco.

Por el contenido teórico de grupos hidroxilo según la invención se entiende el contenido calculado teóricamente de grupos OH restantes en el poliuretano (P) en % en peso, si todos los grupos NCO del poliisocianato (B) empleado como agente de extensión de cadena han reaccionado con los grupos OH del prepolímero (A). El contenido teórico de OH se calcula según la siguiente fórmula:

$$\text{Contenido teórico de OH} = \frac{([\text{grupos OH empleados en mmol}] - [\text{grupos NCO empleados en mmol}] * 17) / \text{masa del prepolímero empleado} * 100}{}$$

El poliuretano (P) resultante presenta preferiblemente un contenido teórico de grupos hidroxilo de menos de 0,24 % en peso, de modo principalmente preferido de menos de 0,22 % en peso, más preferiblemente de menos de 0,20 % en peso, más preferiblemente de menos de 0,18 % en peso, de modo particularmente preferido de 0,00 a 0,22 % en peso y de modo muy particularmente preferido de 0 % en peso con respecto al peso total del poliuretano en estado seco.

Según la invención, el poliuretano (P) resultante presenta menos de 0,1 % en peso de grupos urea con respecto a $=\text{N}-(\text{C}=\text{O})-\text{N}=\text{}$. Por un grupo urea en el sentido de la presente invención se entiende preferiblemente un grupo $\text{R}^1\text{R}^2\text{N}-(\text{C}=\text{O})\text{N}-\text{R}^3\text{R}^4$, donde los residuos R^1 a R^4 , respectivamente de modo independiente uno de otro, son hidrógeno o un residuo orgánico. Por lo tanto, por un grupo urea también se entiende grupos urea sustituidos y sus derivados.

El poliuretano (P) presenta preferiblemente los componentes estructurales del al menos un prepolímero (A) y del al menos un poliisocianato (B), en cuyo caso estos dos componentes estructurales se unen entre sí exclusivamente mediante grupos uretano.

El poliisocianato (B) es preferiblemente un poliisocianato aromático. En otra forma de realización, es preferiblemente un poliisocianato alifático o ciclo alifático. Como ya se ha explicado antes, se ha comprobado sorprendentemente según la invención que solamente con un componente poliisocianato (B) alifático o ciclo alifático ha podido lograrse una extensión de cadena en un tiempo económicamente práctico.

El al menos un poliisocianato (B) se selecciona del grupo compuesto por compuestos de poliisocianato aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad de NCO de ≥ 2 , que opcionalmente pueden presentar estructuras de iminoxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biureta, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea- y/o carbodiimida. Tales compuestos de poliisocianato son conocidos per se por el experto en la materia. Pueden emplearse individualmente y en mezclas cualesquiera entre sí.

Ejemplos de poliisocianatos (P) adecuados son diisocianato de butileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianato de 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametileno, diisocianato de pentametileno (PDI), los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metaneos isoméricos o sus mezclas de contenido de isocianato cualquiera, diisocianato de isocianatometil-1,8-octano, diisocianato de 1,4-ciclohexileno, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI), diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,4'- o 4,4'-difenilmetano, 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano o derivados que se basan en los diisocianatos previamente mencionados con estructuras de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biureta, iminoxadiazindiona y/o oxadiazintriona con más de 2 grupos NCO. Como ejemplo de un poliisocianato no modificado con más de 2 grupos de NCO por molécula pueden

mencionarse, por ejemplo, diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (trisisocianato de nonano). (B) son preferiblemente poliisocianatos o mezclas de poliisocianato del tipo antes mencionado exclusivamente con grupos isocianato enlazados de modo alifático y/o cicloalifático. Particularmente se prefieren diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, isómeros de diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano y sus mezclas.

De modo particularmente preferido todos los compuestos del al menos un compuesto de poliisocianato (A4) son diferentes de todos los poliisocianatos del al menos un poliisocianato (B). Esto significa que si (A4) comprende varios compuestos diferentes de poliisocianato, entonces todos estos se diferencian de los compuestos usados como poliisocianato (B). Esto también es válido para el caso si (A4) comprende solamente un compuesto de poliisocianato.

La etapa de extensión de cadena (véase también la etapa procedimental (ii)) es conocida por el experto en la materia. De manera particularmente preferida esta etapa se efectúa en un disolvente orgánico inerte, preferiblemente un disolvente alifático cetofuncional, que preferiblemente se selecciona de acetona y butanona, que se pueden adicionar no solamente el inicio de la preparación, sino opcionalmente también en porciones en una etapa más tarde. Para este propósito, preferiblemente, primero se disuelve el prepolímero (A) en este disolvente. De manera igualmente preferida, puede calentarse la solución. En este caso, se prefiere calentar a 25 a 100 °C, lo particularmente preferido se calienta a 40 a 60 °C. A continuación, se adiciona el al menos un poliisocianato (B).

En la extensión de cadena también es posible opcionalmente usar un catalizador para la reacción de uretanización. Estos catalizadores son conocidos por el experto en la materia. Se prefieren compuestos órgano-metálicos tales como, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño o complejos metálicos desprovistos de estaño como, por ejemplo, Borchí® Kat 24 de la compañía OMG Borchers, Langenfeld.

La extensión de cadena se realiza hasta un contenido deseado de OH. Esto significa preferiblemente que la reacción se realiza hasta que esencialmente se hayan consumido todos los grupos NCO (es decir, que ya no sean detectables los grupos NCO). El experto en la materia conoce los procedimientos para detectar grupos NCO. De manera preferida, ya no son detectables grupos NCO por medio de análisis de FT-IR. Para este propósito, preferiblemente, se requiere un tiempo de reacción de 20 a 750 minutos, más preferiblemente de 60 a 500 minutos.

En la extensión de cadena, preferiblemente se logra un grado de extensión de cadena de 80 a 100 %, de modo particularmente preferido de 90 a 100 %, de modo muy particularmente preferido de 95 a 100 %. El grado de extensión de cadena se calcula de la proporción molar entre los grupos NCO empleados del al menos un poliisocianato (B) y los grupos OH empleados del prepolímero (A) multiplicado por 100 (grado de extensión de cadena = $[\text{grupos NCO empleados en mol}]/[\text{grupos OH empleados en mol}] * 100$).

Si el prepolímero (A) debe contener grupos potencialmente iónicos en el componente estructural (A3) opcional, entonces estos deben neutralizarse opcionalmente antes de la dispersión en agua. Esta neutralización puede efectuarse ya en el prepolímero (A), es decir antes de la etapa procedimental (ii) según la invención, o en el poliuretano (P) mismo, es decir después de la etapa procedimental (ii) según la invención. Por lo tanto, la etapa procedimental (iii) según la invención comprende opcionalmente la neutralización del grupo potencialmente iónico del componente estructural (A3) opcional antes o después de la etapa procedimental (ii).

Agentes de neutralización adecuados son conocidos por el experto en la materia. Pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en trietilamina, N-metilmorfolina, dimetilisopropilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, amoníaco, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio y mezclas cualesquiera de los mismos.

En tal caso preferiblemente se logra un grado de neutralización de al menos 60 %, de modo particularmente preferido de al menos 75 %, de modo muy particularmente preferido de 100 %.

El poliuretano (P) obtenido de esta manera dispersa a continuación en agua para obtener la dispersión acuosa de poliuretano según la invención. La etapa procedimental (IV) de la invención proporciona, por lo tanto, la dispersión en agua del poliuretano (P) obtenido en la etapa (ii) o (iii). La dispersión de poliuretano obtenido en la etapa (ii) se efectúa si no se realiza una neutralización en la etapa procedimental (iii), o si la etapa procedimental (iii) se realiza antes de la etapa procedimental (ii). La dispersión de poliuretano obtenido en la etapa (iii) se efectúa si en la etapa procedimental (iii) se realiza una neutralización después de la etapa procedimental (ii).

Para la realización de la etapa de dispersión puede adicionarse agua al poliuretano (P), o el poliuretano (P) puede adicionarse al agua. En tal caso, es posible usar respectivamente el poliuretano (P) desprovistos de disolvente, o una solución del mismo en un disolvente inerte, preferiblemente acetona. La etapa de dispersión generalmente se efectúa dentro del intervalo de temperaturas de 20 a 100 °C, preferiblemente 40 a 100 °C. La dispersabilidad del poliuretano (P) puede mejorarse opcionalmente mediante un uso conjunto de emulsionantes externos al dispersar. La dispersión se efectúa opcionalmente con un cizallamiento vigoroso.

El disolvente, todavía presente en las dispersiones después de la etapa de dispersión, habitualmente se elimina mediante destilación. Igualmente es posible una eliminación ya durante la dispersión. La eliminación por destilación

realizada opcionalmente de cantidades excesivas de disolvente puede efectuarse, por ejemplo, a presión reducida a, por ejemplo, 20 a 80 °C durante o después de la dispersión en/con agua destilada.

5 Según la invención, la dispersión es acuosa. Esto significa preferiblemente que esencialmente ya no contiene disolvente orgánico. El contenido residual de disolvente orgánico se encuentra preferiblemente por debajo de 5 % en peso, de modo particularmente preferido por debajo de 3 % en peso y de modo muy particularmente preferido por debajo de 1 % en peso del peso total de la dispersión de poliuretano.

A las dispersiones según la invención, después de su preparación, para lograr determinadas propiedades, pueden agregarse disolventes orgánicos, principalmente disolventes alcohólicos como, por ejemplo, etanol, n-butanol, n-octanol, butildiglicol, etildiglicol, metildiglicol o metoxipropanol.

10 El contenido de sólidos de la dispersión de poliuretano según la invención se encuentra preferiblemente entre 22 a 55 % en peso y de manera particularmente preferida entre 30 a 50 % en peso.

La dispersión de poliuretano según la invención presenta, además, preferiblemente un valor de pH de 5,0 a 8,0, de modo particularmente preferido de 5,5 a 7,9.

15 La dispersión de poliuretano según la invención presenta preferiblemente diámetros medios de partícula determinados, por ejemplo, por medio de espectroscopia de fotocorrelación, de 50 a 500 nm, preferiblemente de 60 a 300 nm. En tal caso se usa agua en calidad de disolvente y la medición tienen lugar a 25 °C. Los tamaños medianos de partícula respectivamente son el valor D50 de promedio Z.

20 El poliuretano (P) de la dispersión presenta de modo particularmente preferido un peso molecular promedio de peso de 10.000 a 500.000 g/mol, de modo particularmente preferido de 15.000 a 400.000 g/mol y de modo muy particularmente preferido de 20.000 a 300.000 g/mol. El peso molecular medio de peso se determina en el contexto de esta solicitud preferiblemente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en N,N-dimetilacetamida a 40 °C. Se procede en este caso según la DIN 55672-2 (2008-06): "Cromatografía de permeación en gel, parte 2 - N,N-dimetilacetamida como agentes de elución" (SECurity GPC System de PSS Polymer Service, velocidad de flujo 0,6 ml/min; columnas: GRAM 3000, HEMA 300, 2x HEMA 40; detector de UV y RI). En tal caso se usan muestras de poliestireno de masa molecular conocida para la calibración. El cálculo del peso molecular promedio de número se efectúa con soporte de software. Los puntos de línea de base y los límites de evaluación se fijan de conformidad con DIN 55672 parte 2 (2008-06).

30 De acuerdo con la invención se ha comprobado que las dispersiones de poliuretano tienen índices como, por ejemplo, contenido de sólidos, valor de pH y/o diámetro promedio de partículas que son comparables con las dispersiones habituales de poliuretano-urea. Esto significa que las dispersiones de poliuretano según la invención pueden usarse igualmente que las dispersiones conocidas, aunque en este caso se obtiene un régimen de procedimiento simplificado y un mejor control sobre los productos resultantes.

En general, la dispersión acuosa de poliuretano según la invención puede usarse para la fabricación de lacas, recubrimientos, adhesivos o sellantes.

35 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona un agente de recubrimiento de 1 componente, el cual contiene

(Ia) al menos una dispersión acuosa de poliuretano según la invención en todas las formas preferidas de realización que se han descrito, opcionalmente en mezcla con otras dispersiones,

(IIa) opcionalmente al menos un poliisocianato bloqueado y

40 (IIIa) al menos una sustancia auxiliar y/o aditiva.

Tales agentes de recubrimiento de 1 componente (mono-componentes) son, por ejemplo, lacas y recubrimientos de horneado que curan a temperaturas de 120 a 230 °C. Usos particularmente preferidos son en este caso lacados para imprimación al horno, lacas de una capa, imprimadores de protección frente a desprendimiento de piedras y lacas de cubierta pigmentadas.

45 Las otras dispersiones opcionales del componente (Ia) pueden ser igualmente poliuretanos, o sino también otras dispersiones familiares para el experto en la materia.

50 Poliisocianatos (IIa) bloqueados adecuados son, por ejemplo, productos de reacción de isocianatos difuncionales como, por ejemplo, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano y/o trímeros de alto peso molecular, biuretas, uretanos, iminooxadiazindiona y/o alofanatos con agentes de bloqueo como, por ejemplo, metanol, etanol, butanol, hexanol, alcohol bencílico, acetoxima, butanoxima, caprolactama, fenol, malonato de dietilo, malonato de dietililo, dimetilpirazol, triazol, dimetiltriazol, aceto-acetato, diisopropilamina, dibutilamina, ter.-butilbenzilamina, éster de ciclopentanona-carboxietilo, dicitclohexilamina y/o ter.-butilisopropilamina.

5 Los poliisocianatos bloqueados mencionados también pueden convertirse en una forma dispersable en agua incorporando grupos hidrofílicos como, por ejemplo, carboxilato, sulfonato y/o estructuras de polióxido de etileno y usarse así en combinación con las dispersiones según la invención. Los poliisocianatos bloqueados mencionados también pueden prepararse usando conjuntamente componentes hidroxil- o aminofuncionales, incluso de alto peso molecular como, por ejemplo, dioles, trioles, aminoalcoholes, poliésteres, poliéteres, policarbonatos y mezclas de las materias primas mencionadas y/u otras.

10 Los poliisocianatos (IIa) bloqueados presentan preferiblemente una funcionalidad (media) de NCO de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,3 a 4,5, un contenido de grupos isocianato (bloqueados y no bloqueados) de 5,0 a 27,0 % en peso, preferiblemente de 14,0 a 24,0 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos de 1 % en peso, preferiblemente de menos de 0,5 % en peso. Los grupos isocianato de los poliisocianatos de los poliisocianatos bloqueados dispersables en agua o hidrosolubles se encuentran presentes en forma bloqueada en al menos 50 %, preferiblemente en al menos 60 % y de modo particularmente preferido en al menos 70 %. La preparación de los poliisocianatos IIa bloqueados, dispersables en agua puede efectuarse según procedimientos conocidos del estado de la técnica (por ejemplo, en la publicación DE-A 2 456 469, columnas 7-8, ejemplos 1-5 y la publicación DE-A 2 853 937 páginas 21-26, ejemplos 1-9).

15 Sustancias auxiliares o aditivas (IIIa) adecuadas para la formulación de los agentes de recubrimiento de 1 componente son conocidas por el experto en la materia. Estas son, por ejemplo, sustancias tensioactivas, emulsionantes, estabilizantes, agentes anti- asentamiento, estabilizantes de UV, catalizadores para la reacción de reticulación, antiespumantes, antioxidantes, agentes que impiden formación de piel, agentes de control de flujo, espesantes y/o bactericidas.

20 En otro aspecto de la presente invención se proporciona un agente de recubrimiento acuoso de 2 componentes que contiene

(Ib) al menos una dispersión acuosa de poliuretano según la invención en todas las formas preferidas de realización descritas, opcionalmente en mezcla con otras dispersiones,

25 (IIb) al menos un poliisocianato (C) y

(IIIb) al menos una sustancia auxiliar y/o aditiva.

Las otras dispersiones opcionales del componente (Ib) pueden ser igualmente poliuretanos, o sino también otras dispersiones corrientes para el experto en la materia.

30 Sustancias auxiliares o aditivas (IIIb) adecuadas para la formulación de los agentes de recubrimiento de 2 componentes son conocidas por el experto en la materia. Estas son, por ejemplo, sustancias tensioactivas, emulsionantes, estabilizantes, agentes anti- asentamiento, estabilizantes de UV, catalizadores para la reacción de reticulación, antiespumantes, antioxidantes, agentes para impedir la formación de piel, agentes de control de flujo, espesantes y/o bactericidas.

35 Igualmente, en un aspecto de la presente invención, se proporciona una laca, un recubrimiento, un adhesivo o un sellante que se obtienen mediante el curado de la dispersión acuosa de poliuretano según la invención en todas las formas preferidas de realización descritas sobre al menos una parte de un sustrato. El curado puede efectuarse preferiblemente según la invención mediante secado y, opcionalmente, reticulado químico adicional.

La invención debe explicarse más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

40 **Materias primas:**

Desmofen 1652 (DE 1652): polioli de poliéster formado a partir de ácido adípico, 1,4-butanodiol, etilenglicol, dietilenglicol con una masa molecular de 2000 g/mol (BAYER AG, Leverkusen)

Sulfato de poliéter (PETS): polióxido de propileno-diol con un grupo de sulfonato de sodio y una masa molecular de 435 g/mol (BAYER AG, Leverkusen)

45 PTHF2K: politetraóxido de metileno-diol con una masa molecular de 2000 g/mol (ALDRICH, DE).

C2200: policarbonato de hexametileno-diol con una masa molecular de 2000 g/mol (BAYER AG, Leverkusen)

1,4-Butanodiol (BDO): (ALDRICH, DE)

LB 25: poliéteres monohidroxi-funcionales de óxido de etileno y óxido de propileno con una fracción de peso de 84 % de óxido de etileno y una masa molecular de 2250 g/mol (BAYER AG, Leverkusen)

50 Desmodur I (IPDI): diisocianato de isoforona (BAYER AG, Leverkusen)

Desmodur H (HDI): diisocianato de hexametileno (BAYER AG, Leverkusen)

Desmodur T 80 (T80): diisocianato de tolueno (80 % de 2,4-diisocianato de tolueno y 20 % de 2,6-diisocianato de tolueno, BAYER AG, Leverkusen)

Desmodur T 100 (T100): diisocianato de tolueno (100 % de 2,4-diisocianato de tolueno, BAYER AG Leverkusen)

5 Desmodur 2460 M (MDI): diisocianato de difenilmetano (mezcla de isómeros de diisocianato de 2,4'- y 4,4'- difenilmetano, BAYER AG Leverkusen)

DMPS: ácido dimetilolpropanoico (DMPS, ALDRICH, Alemania)

TEA: trietilamina (ALDRICH, Alemania)

Borchikat 24: catalizador de uretanización desprovisto de estaño (OMG Borchers, Langenfeld, Alemania)

10 **Procedimientos:**

La determinación de la viscosidad se efectuó por medio de un viscosímetro Haake a temperatura ambiente (23 °C) y una velocidad de cizallamiento de 45 s-1.

15 La determinación de los contenidos de sólidos (FK) se efectuó según DIN-EN ISO 3251. Los tamaños medios de partícula (MTG) fueron determinados por medio de espectroscopia de foto-correlación (Malvern Instruments, tipo: Zetasizer 1000)

Preparación de las dispersiones:

Instructivo general para la preparación de las dispersiones según la invención

20 La cantidad correspondiente de las materias primas OH-funcionales se carga inicialmente en un recipiente de reacción y se calienta a una temperatura de 70 °C. Después de lograr la temperatura objetivo, la cantidad indicada del poliisocianato 1 se adiciona, se calienta a 100 °C y se agita hasta que ya no pueda detectarse isocianato libre mediante medición de IR. El prepolímero se enfría a 50 °C y se disuelve a continuación en acetona (solución al 50 %). Se efectúa la adición del poliisocianato 2, así como de 200 ppm del catalizador de uretanización Borchikat 24. La extensión de cadena se efectúa bajo reflujo en el tiempo de reacción indicado (t KV) y la conversión se verifica a distancias regulares por medio de IR hasta que el lote de reacción ya no presente isocianato libre. Después, se enfría 50 °C y se añade agua desmineralizada para la dispersión (la cantidad se calcula de modo que la PUD libre de acetona presente un contenido de sólidos teórico de 35,0 % en peso). Después la acetona se retira destilando a presión reducida (125 mbares) a 45 °C y se obtiene una dispersión de poliuretano de alto peso molecular, desprovista de grupos urea y de disolvente.

Ej.	OH-funcional				OH (PUD) / % en peso	NCO-funcional		T KV /min
	Poliol / g	BDO / g	Hidrofil / g	LB25 / g		Isocianato 1 / g	Isocianato 2 / g	
1	DE 1652 158,5	25,9	PETS 27,2	11,3	0	IPDI 47,2	T80 37,4	190
2	PTHF2K 239,6	15,3	PETS 21,8	9,0	0	IPDI 37,7	T80 29,9	195
3	C2200 239,6	15,3	PETS 21,8	9,0	0	IPDI 37,7	T80 29,9	205
4	DE 1652 254,0	15,3	PETS 21,8	9,0	0	IPDI 37,7	MDI 47,1	460
5	DE 1652 254,4	15,3	PETS 21,8	/	0	IPDI 37,7	T80 29,9	190
6	DE 1652 292,0	33,8	/	/	0	IPDI 16,7	T80 12,4	90
7	DE 1652 292,6	/	/	33,8	0	IPDI 16,7	HDI 10,7	120
8	DE 1652 292,6	/	/	33,8	0	IPDI 16,7	IPDI 14,1	120
9	DE 1652 254,2	15,3	PETS 21,8	4,5	0	IPDI 37,7	HDI 28,5	195
10	DE 1652 254,2	15,3	PETS 21,8	4,5	0	IPDI 42,2	T80 26,4	180
11	DE 1652 254,2	15,3	PETS 21,8	4,5	0	IPDI 47,2	T80 22,4	390
12	DE 1652 254,2	15,3	PETS 21,8	4,5	0	IPDI 53,9	T80 17,1	420
13	DE 1652 254,0	15,3	PETS 21,8	9,0	0	IPDI 37,7	T100 29,9	360
14	DE 1652 177,9	15,3	DMPS* 11,5	4,5	0	IPDI 37,7	T80 29,9	150
15	DE 1652 158,5	25,9	PETS 27,2	11,3	0,22	IPDI 47,2	T80 34,4	255

* Prepolímero neutralizado después de disolver en acetona con trietilamina; grado de neutralización corresponde a 100 %

Ej.	FK / % en peso	pH	Viscosidad / mPas	MTG / nm
1	36,3	7,2	55	100
2	36,4	7,2	80	195
3	35,4	6,2	30	145
4	33,8	6,3	30	255
5	35,4	7,5	20	370
6	35,3	5,5	20	225
7	37,1	5,8	15	130
8	35,4	6,4	20	140
9	33,9	6,9	10	295
10	34,6	7,0	20	105
11	35,0	6,1	40	95
12	37,2	6,2	45	110
13	34,4	5,8	25	150
14	34,9	7,9	1400	120
15	34,4	6,0	135	55

Se reconoce que las dispersiones de poliuretano según la invención presentan índices que son comparables con las dispersiones de poliuretano urea habituales. En este caso es posible generar partículas aniónicas o no aniónicas o incluso combinadas aniónicas-no iónicas. Los grupos aniónicos se encuentran presentes en forma de grupos sulfonato o carboxilato.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Dispersión acuosa de poliuretano que contiene el poliuretano (P), donde el poliuretano (P) se prepara mediante extensión de cadena de al menos un prepolímero hidroxifuncional (A) con al menos un poliisocianato (B), donde el prepolímero hidroxifuncional (A) comprende al menos los siguientes componentes estructurales:
- (A1) al menos un poliol con una funcionalidad > 1 ,
- (A2) dado el caso al menos un diol que es diferente de (A1),
- 10 (A3) dado el caso al menos un componente estructural hidrofílico el cual presenta al menos un grupo hidrofílico que se selecciona del grupo compuesto por un grupo iónico, un grupo potencialmente iónico, un grupo no iónico y mezclas cualesquiera de los mismos, y al menos un grupo hidroxilo, y
- (A4) al menos un compuesto de poliisocianato
- y donde el poliuretano (P) presenta menos del 0,1 % en peso de grupos urea, con respecto a $=N-(C=O)-N=$, caracterizada porque el poliuretano (P) presenta un contenido teórico de grupos hidroxilo de menos del 0,25 % en peso con respecto al peso total del poliuretano en estado seco.
- 15 2. Procedimiento para la preparación de una dispersión acuosa de poliuretano, que comprende las siguientes etapas en la secuencia indicada:
- (i) preparación de un prepolímero hidroxifuncional (A) a partir de al menos los siguientes componentes estructurales:
- (A1) al menos un poliol con una funcionalidad > 1 ,
- 20 (A2) dado el caso al menos un diol que es diferente de (A1),
- (A3) dado el caso al menos un componente estructural hidrofílico que presenta al menos un grupo hidrofílico que se selecciona del grupo compuesto por un grupo iónico, un grupo potencialmente iónico, un grupo no iónico y mezclas cualesquiera de los mismos, y al menos un grupo hidroxilo, y
- (A4) al menos un compuesto de poliisocianato,
- 25 (ii) extensión de cadena del prepolímero hidroxifuncional obtenido en la etapa (i) con al menos un poliisocianato (B) en un grado en que el poliuretano (P) resultante presenta un contenido teórico de grupos hidroxilo de menos del 0,25 % en peso con respecto al peso total del poliuretano en estado seco y donde el poliuretano (P) resultante presenta menos del 0,1 % en peso de grupos urea con respecto a $=N-(C=O)-N=$,
- 30 (iii) dado el caso neutralización de los grupos potencialmente iónicos del componente estructural (A3) opcional antes o después de la etapa (ii), y
- (iv) dispersión en agua del poliuretano (P) obtenido en las etapas (ii) o (iii).
3. Dispersión acuosa de poliuretano según la reivindicación 1 o procedimiento según la reivindicación 2, donde el poliuretano (P) presenta un contenido teórico de grupos hidroxilo inferior o igual al 0,24 % en peso con respecto al peso total del poliuretano en estado seco.
- 35 4. Dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 o procedimiento según una de las reivindicaciones 2 o 3, donde el poliisocianato (B) es un poliisocianato aromático.
5. Dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1, 3 o 4 o procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, donde todos los compuestos del al menos un compuesto de poliisocianato (A4) son diferentes de todos los poliisocianatos del al menos un poliisocianato (B).
- 40 6. Dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 5 o procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 5, donde durante la preparación del prepolímero hidroxifuncional (A) existe una proporción entre grupos isocianato y el grupo reactivo frente al isocianato de 0,25 a 0,95.
7. Dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 2 a 6 o procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 6, donde en la extensión de cadena se logra un grado de extensión de cadena del 80 al 100 %.
- 45 8. Dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 7 o procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 7, donde el prepolímero hidroxifuncional (A) presenta al menos los siguientes componentes estructurales:

(A1) al menos un polioliol con una funcionalidad > 1 , que se selecciona del grupo compuesto por un polioliol de poliéster, polioliol de poliéter, polioliol de poliéster-éter y un polioliol de policarbonato,

(A2) dado el caso al menos un diol que es diferente de (A1) y presenta una masa molar de 62 a 450 g/mol,

5 (A3) dado el caso al menos un componente estructural hidrofílico que presenta al menos un grupo hidrofílico el cual se selecciona del grupo compuesto por un grupo ácido, un grupo de polioxialquilen-éter y mezclas cualesquiera de los mismos, y al menos un grupo hidroxilo, y

10 (A4) al menos un compuesto de poliisocianato que se selecciona del grupo compuesto por compuestos de poliisocianato aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos con una funcionalidad de NCO de ≥ 2 , que pueden presentar estructuras opcionales de iminoxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida.

9. Dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 8 o procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 8, donde el componente estructural (A3) hidrofílico comprende al menos los siguientes compuestos:

15 (A3-1) al menos un compuesto iónico o potencialmente iónico con al menos un grupo ácido y al menos un grupo hidroxilo y

(A3-2) al menos un compuesto que contiene polietilenglicol, cuya fracción de polietilenglicol es de al menos el 50 % en peso, que presenta una masa molar M_n de 1200 g/mol a 3000 g/mol y un grupo hidroxilo.

10. Dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 9 o procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 9, donde el prepolímero hidroxifuncional (A) comprende al menos

20 50 al 87 % en peso de (A1),

3 al 11 % en peso de (A2),

0 al 24 % en peso de (A3) y

3 al 20 % en peso de (A4),

donde la suma de los componentes estructurales (A1) a (A4) da como resultado el 100 % en peso.

25 11. Dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 10 o procedimiento según una de las reivindicaciones 2 a 10, donde la dispersión acuosa de poliuretano presenta un contenido de sólidos del 20 al 55 % en peso.

12. Agente de recubrimiento de 1 componente que contiene

30 (Ia) al menos una dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 11, dado el caso en mezcla con otras dispersiones,

(IIa) dado el caso al menos un poliisocianato bloqueado y

(IIIa) al menos un adyuvante y/o un aditivo.

13. Agente acuoso de recubrimiento de 2 componentes que contiene

35 (Ib) al menos una dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 11, dado el caso en mezclas con otras dispersiones,

(IIb) al menos un poliisocianato (C) y

(IIIb) al menos un adyuvante y/o un aditivo.

14. Uso de la dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 11 para la preparación de lacas, recubrimientos, adhesivos o sellantes.

40 15. Laca, recubrimiento, adhesivo o sellante obtenidos mediante curado de la dispersión acuosa de poliuretano según una de las reivindicaciones 1 o 3 a 11 sobre al menos una parte de un sustrato.