



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 316 097**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/61** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06789083 .0**

96 Fecha de presentación : **01.08.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1919974**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.05.2008**

54

Título: **Poliisocianatos de baja energía superficial y su uso en composiciones de revestimiento de uno o dos componentes.**

30

Prioridad: **05.08.2005 US 198707**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.04.2009**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.04.2009**

73

Titular/es: **Bayer MaterialScience L.L.C.**  
**100 Bayer Road**  
**Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741, US**

72

Inventor/es: **Roesler, Richard, R.;**  
**Lockhart, Aaron;**  
**Kinney, Carol L. y**  
**Garrett, James**

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 316 097 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).

# ES 2 316 097 T3

## DESCRIPCIÓN

Poliisocianatos de baja energía superficial y su uso en composiciones de revestimiento de uno o dos componentes.

### 5 Antecedentes de la invención

#### Campo de la invención

10 La presente invención se dirige a poliisocianatos de baja energía superficial que contienen grupos uretano y grupos siloxano y que se preparan haciendo reaccionar ciertos aductos de poliisocianato con compuestos que contienen grupos hidroxilo y siloxano, y a su uso en composiciones de revestimiento de uno y dos componentes.

#### Descripción y técnica relacionada

15 Composiciones de revestimiento de poliuretano que contienen un componente de poliisocianato, en forma de bloques o de no bloques, y un componente reactivo con isocianato, generalmente un poliol de alto peso molecular, son bien conocidas.

20 Aunque los revestimientos preparados con estas composiciones poseen muchas propiedades valiosas, una propiedad, en particular, que necesita ser mejorada es la calidad superficial. Puede ser difícil formular composiciones de revestimiento para obtener un revestimiento que tenga una superficie lisa en contraposición a una que contenga defectos superficiales tales como cráteres, etc.

25 Se cree que estas dificultades están relacionadas con la alta tensión superficial de las composiciones de revestimiento de dos componentes. Otro problema causado por la alta tensión superficial es la dificultad para limpiar los revestimientos. Independientemente de su área de aplicación potencial, hay una alta probabilidad de que los revestimientos puedan estar sometidos a manchas, pintadas, etc.

30 La incorporación de grupos tanto flúor como siloxano a poliisocianatos por vía de grupos alofanato a fin de reducir la tensión superficial de los poliisocianatos y la energía superficial de los revestimientos de poliuretano resultantes se describe en las patentes de EE.UU. 5.541.281; 5.574.122; 5.576.411; 5.646.227; 5.691.439; y 5.747.629. Una desventaja de los poliisocianatos descritos en estas patentes es que se preparan haciendo reaccionar un exceso de isocianatos monoméricos con los compuestos que contienen grupos tanto flúor como siloxano. Después de que se termina la reacción hay que retirar los isocianatos monoméricos sin reaccionar mediante un costoso procedimiento de destilación en película fina.

40 En conformidad con las solicitudes en tramitación de EE.UU. N<sup>os</sup> de serie 11/096.590 y 11/097.438, estas dificultades se pueden resolver usando aductos de poliisocianato en lugar de diisocianatos monoméricos para preparar los poliisocianatos de baja energía superficial que contienen grupos alofanato y tanto grupos siloxano como flúor. Las solicitudes en tramitación y las patentes anteriormente mencionadas describen que es necesario que las mezclas de poliisocianatos contengan más grupos alofanato que grupos uretano para evitar que se obtengan mezclas que estén turbias o contengan partículas de gel y para evitar que se obtengan revestimientos de estas mezclas de poliisocianatos que sean de aspecto turbio.

45 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar poliisocianatos de baja energía superficial que contienen grupos uretano y grupos siloxano, que se pueden obtener como una solución transparente y que se pueden usar para preparar revestimientos transparentes. Es un objeto adicional de la presente invención proporcionar poliisocianatos que tienen tensión superficial reducida y, así, son adecuados para la producción de revestimientos que tienen más bajas energías superficiales, superficies mejoradas y mayor facilidad de limpieza y que también poseen las otras propiedades valiosas de los revestimientos de poliuretano conocidos. Es un objeto final de la presente invención proporcionar poliisocianatos que logran los objetivos precedentes y se pueden preparar mediante un procedimiento de uretanización menos complicado.

55 Sorprendentemente, estos objetivos se pueden conseguir con las mezclas de poliisocianatos según la presente invención que contienen grupos uretano y grupos siloxano y que se preparan con los aductos de poliisocianato que se describen más adelante.

### Sumario de la invención

60 La presente invención se dirige a una mezcla de poliisocianatos

- i) que tiene un contenido en diisocianato monomérico de menos de 3% en peso,
- ii) que tiene un contenido en grupo uretano de más de 50% de equivalentes, en base a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato, y
- 65 iii) que contiene grupos siloxano (calculados como SiO, PM 44) en una cantidad de 0,002 a 50% en peso,

## ES 2 316 097 T3

en la que los porcentajes precedentes se refieren al contenido en sólidos de la mezcla de poliisocianatos y en la que los grupos siloxano se incorporan haciendo reaccionar

- a) un grupo isocianato de un aducto de poliisocianato que contiene grupos isocianurato y que se prepara con un diisocianato monomérico que tiene al menos un grupo cicloalifático con
- b) un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo unidos directamente a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano para formar grupos uretano.

La presente invención también se refiere al uso de esta mezcla de poliisocianatos, opcionalmente en forma de bloques, como componente de isocianato en composiciones de revestimiento de uno o dos componentes.

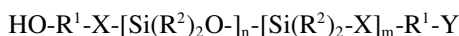
### Descripción detallada de la invención

En conformidad con la presente invención las mezclas de poliisocianatos se preparan con aductos de poliisocianato que contienen grupos isocianurato y que se preparan con diisocianatos monoméricos que tienen al menos un grupo cicloalifático. Estos poliisocianatos que contienen grupo isocianurato se pueden preparar según se expone en los documentos DE-PS 2.616.416, EP-OS 3.765, EP-OS 10.589, EP-OS 47.452 y US-PS 4.288.586. Los aductos de poliisocianato que contienen grupos isocianurato preferiblemente tienen funcionalidad NCO media de 3 a 4,5, más preferiblemente 3 a 4, y un contenido en NCO de 5 a 30%, más preferiblemente 10 a 25% y lo más preferiblemente 15 a 25% en peso.

Diisocianatos monoméricos que contienen un grupo cicloalifático adecuados para preparar los aductos de poliisocianato incluyen 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, diisocianato de 2,4'-dicrolohexil-metano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, bis-(4-isocianato-3-metil-ciclohexil)-metano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil-ciclohexano, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluileno y mezclas de los mismos. Especialmente preferido es diisocianato de isoforona.

Adecuados compuestos que contienen grupos hidroxilo y grupos siloxano, que son adecuados para preparar las mezclas de poliisocianatos según la invención, son los que contienen uno o más (preferiblemente uno o dos y más preferiblemente uno) grupos hidroxilo unidos directamente a átomos de carbono, y uno o más grupos siloxano, preferiblemente en forma de grupos dimetilsiloxano,  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ .

Ejemplos de estos compuestos son los que corresponden a la fórmula



en la que

$\text{R}^1$  representa un radical hidrocarburo divalente, opcionalmente sustituido de modo inerte, preferiblemente un radical alquileo (tal como metileno, etileno, propileno o butileno) o un grupo polioxilalquileo (tal como un grupo polioxi-etileno o polioxi-propileno),

$\text{R}^2$  representa hidrógeno o un grupo alquilo inferior, fenilo o bencilo opcionalmente sustituido de modo inerte, preferiblemente metilo o etilo y más preferiblemente metilo,

X representa una conexión entre un grupo  $\text{R}^1$  y un átomo de Si, por ejemplo, un enlace covalente.  $-\text{O}-$ , ó  $-\text{COO}-$ ,

Y representa hidrógeno u OH,

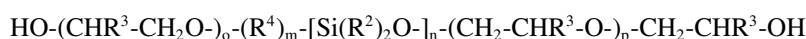
m es 0 ó 1 y n es un número entero de 1 a 1.000, preferiblemente 2 a 100 y más preferiblemente 4 a 15.

Sustituyentes inertes son los que no interfieren con la reacción del compuesto de siloxano con el poliisocianato ni con la reacción de uretanización de los grupos isocianato. Ejemplos incluyen átomos de halógeno tales como flúor.

Ejemplos de compuestos que contienen un grupo reactivo con isocianato en que  $\text{R}^1$  representa un grupo oxialquileo son compuestos que corresponden a la fórmula



y ejemplos de compuestos que contienen más de un grupo reactivo con isocianato en que  $\text{R}^1$  representa un grupo oxialquileo son compuestos que corresponden a la fórmula



en la que

$\text{R}^2$ , m y n son como se han definido anteriormente,

## ES 2 316 097 T3

R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o metilo,

R<sup>4</sup> representa un radical hidrocarburo divalente, opcionalmente sustituido de modo inerte, preferiblemente un radical alquileo (tal como metileno, etileno, propileno o butileno),

X' representa una conexión entre un grupo R<sup>4</sup> y un átomo de Si, por ejemplo, un enlace covalente. -O-, ó -COO-,

o es un número entero de 1 a 200, preferiblemente 2 a 50 y más preferiblemente 4 a 25 y

p es un número entero de 0 a 200, preferiblemente 2 a 50 y más preferiblemente 4 a 25.

Estos compuestos de siloxano se preparan haciendo reaccionar el siloxano apropiado con una cantidad de un óxido de alquileo (preferiblemente óxido de etileno o de propileno) suficiente para preparar un compuesto que tenga el contenido en siloxano deseado.

Otros compuestos que contienen siloxano apropiados pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y tienen un peso molecular (peso molecular medio numérico según se determina mediante cromatografía de permeación sobre gel usando poliestireno como estándar) hasta 50.000, preferiblemente hasta 10.000, más preferiblemente hasta 6.000 y lo más preferiblemente hasta 2.000. Estos compuestos generalmente tienen índices de OH mayores de 5, preferiblemente mayores de 25 y más preferiblemente mayores de 35. Se describen compuestos de este tipo en "Silicon Compounds", 5th Edition, que está disponible de Hüls America, Inc.

Para preparar las mezclas de poliisocianatos según la invención la relación mínima de compuestos que contienen siloxano a aducto de poliisocianato es aproximadamente 0,01 milimoles, preferiblemente aproximadamente 0,1 milimoles y más preferiblemente aproximadamente 1 milimol de compuestos que contienen siloxano por cada mol de aducto de poliisocianatos. La cantidad máxima de compuestos que contienen siloxano a aducto de poliisocianato es aproximadamente 500 milimoles, preferiblemente aproximadamente 100 milimoles y más preferiblemente aproximadamente 20 milimoles de compuestos que contienen siloxano por cada mol de aducto de poliisocianato. La cantidad de siloxano se selecciona de tal manera que la mezcla de poliisocianatos resultante contiene un mínimo de 0,002% en peso, preferiblemente 0,02% en peso y más preferiblemente 0,2% en peso, de grupos siloxano (calculados como SiO, PM 44), referido a sólidos, y un máximo de 50% en peso, preferiblemente 10% en peso, más preferiblemente 7% en peso y lo más preferiblemente 3% en peso de grupos siloxano, referido a sólidos.

Se conocen procedimientos adecuados para preparar las mezclas de poliisocianatos que contienen grupos uretano. La reacción de uretanización se puede llevar a cabo a una temperatura de 40 a 140°C, preferiblemente 60 a 90°C y más preferiblemente 70 a 80°C, en presencia de un catalizador de uretano conocido, tal como una sal organometálica o una amina terciaria. La reacción se puede terminar reduciendo la temperatura de reacción, retirando el catalizador, por ejemplo, aplicando vacío, o mediante la adición de un veneno de catalizador. Después de que se ha terminado la reacción, no hay necesidad de retirar diisocianatos monoméricos sin reaccionar, por ejemplo, mediante evaporación en película fina, puesto que los aductos de poliisocianato que tienen contenidos bajos en diisocianato monomérico se usan como material de partida.

La reacción de uretanización se puede llevar a cabo en ausencia o en presencia de disolventes que sean inertes a grupos isocianato, preferiblemente en presencia de disolventes puesto que los materiales de partida al 100% de sólidos o son sólidos o tienen una alta viscosidad. Dependiendo del área de aplicación de los productos según la invención, se pueden usar disolventes de punto de ebullición bajo a medio o disolventes de punto de ebullición alto. Disolventes adecuados incluyen ésteres tales como acetato de etilo o acetato de butilo; cetonas tales como acetona o butanona; compuestos aromáticos tales como tolueno o xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y tricloroetileno; éteres tales como diisopropiléter; y alcanos tales como ciclohexano, éter de petróleo o ligroína.

El procedimiento según la invención puede tener lugar tanto por lotes como continuamente, por ejemplo, como se describe a continuación. El aducto de poliisocianato de partida se introduce con exclusión de humedad y opcionalmente con un gas inerte en un recipiente o tubo agitado adecuado y opcionalmente se mezcla con un disolvente que es inerte a grupos isocianato tal como tolueno, acetato de butilo, diisopropiléter o ciclohexano. Los compuestos previamente descritos que contienen grupos hidroxilo y siloxano pueden ser introducidos al recipiente de reacción en conformidad con varias realizaciones. Se pueden mezclar con los aductos de poliisocianato e introducirse en el recipiente de reacción; se pueden añadir separadamente al recipiente de reacción tanto antes como después, preferiblemente después, de que se añadan los aductos de poliisocianato; o se puede disolver el catalizador en estos compuestos antes de introducir la solución al recipiente de reacción.

El progreso de la reacción se sigue determinando el contenido en NCO mediante un procedimiento adecuado tal como volumetría, índice de refracción o análisis IR. Así, se puede terminar la reacción en el grado de uretanización deseado, preferiblemente en el contenido en NCO teórico.

Las mezclas de poliisocianatos obtenidas en conformidad con la presente invención tienen preferiblemente una funcionalidad media de aproximadamente 3 a 6, más preferiblemente 3 a 4; un contenido en NCO preferiblemente de 1 a 30% en peso, más preferiblemente 1 a 25% en peso y lo más preferiblemente 5 a 20% en peso; y un contenido en diisocianato monomérico de menos de 3% en peso, preferiblemente menos de 2% en peso y más preferiblemente

## ES 2 316 097 T3

menos de 1% en peso. Las mezclas de poliisocianatos tienen un contenido en grupo uretano (calculado como NCHO<sub>2</sub>, PM 59) de preferiblemente al menos 0,0005% en peso, más preferiblemente al menos 0,005% en peso y lo más preferiblemente al menos 0,3% en peso. El límite superior para el contenido en grupo uretano es preferiblemente 15% en peso, preferiblemente 6% en peso y lo más preferiblemente 3% en peso. Los porcentajes preferentes están referidos al contenido en sólidos de las mezclas de poliisocianatos.

Los productos según la presente invención son mezclas de poliisocianatos que contienen grupos uretano y grupos siloxano. Los productos también pueden contener una cantidad menor de grupos alofanato dependiendo de la temperatura mantenida durante la reacción de uretanización y el grado de consumo del grupo isocianato. El contenido en grupo uretano es más de 50%, más preferiblemente más de 70% y lo más preferiblemente más de 90%, referido a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato. Preferiblemente, las mezclas de poliisocianatos permanecen estables y homogéneas en almacenamiento durante 1 mes a 25°C, más preferiblemente durante 3 meses a 25°C.

Los productos según la invención son valiosos materiales de partida para la producción de productos de poliadiación de poliisocianato mediante reacción con compuestos que contienen al menos dos grupos reactivos con isocianato. Los productos según la invención también pueden ser curados con humedad para formar revestimientos. Productos preferidos son composiciones de revestimiento de uno o dos componentes, más preferiblemente composiciones de revestimiento de poliuretano. Cuando los poliisocianatos no son de bloques, se obtienen composiciones de dos componentes. Por el contrario, cuando los poliisocianatos son de bloques, se obtienen composiciones de un componente.

Antes de su uso en composiciones de revestimiento, las mezclas de poliisocianatos según la invención se pueden combinar con otros poliisocianatos conocidos, por ejemplo, aductos de poliisocianato que contienen grupos biuret, isocianurato, uretano, urea, carbodiimida, y/o uretdiona. La cantidad de las mezclas de poliisocianatos según la invención que se tienen que combinar con estos otros poliisocianatos depende del contenido en siloxano de las mezclas de poliisocianato según la invención, de la aplicación que se pretende de las composiciones de revestimiento resultantes y de la cantidad de propiedades de baja energía superficial que se desea para esta aplicación.

Para obtener propiedades de baja energía superficial las combinaciones de poliisocianato resultantes deberían contener un mínimo de 0,002% en peso, preferiblemente 0,02% en peso y más preferiblemente 0,2% en peso, de grupos siloxano (PM 44), referido a sólidos, y un máximo de 10% en peso, preferiblemente 7% en peso y más preferiblemente 3% en peso de grupos siloxano (PM 44), referido a sólidos. Aun cuando contenidos en grupos siloxano mayores de 10% en peso también son adecuadas para proporcionar revestimientos de baja energía superficial, no se van a conseguir mejoras adicionales usando cantidades más altas. Conociendo el contenido en siloxano de las mezclas de poliisocianatos según la invención y el contenido en siloxano deseado de las combinaciones de poliisocianatos resultantes, las cantidades relativas de las mezclas de poliisocianatos y los otros poliisocianatos se pueden determinar fácilmente.

En conformidad con la presente invención cualquiera de las mezclas de poliisocianatos según la invención se puede combinar con otros poliisocianatos, con la condición de que las combinaciones resultantes tengan el contenido en siloxano mínimo requerido para las mezclas de poliisocianatos de la presente invención. Sin embargo, las mezclas de poliisocianatos que se han de combinar tienen preferiblemente un contenido en siloxano mínimo de 5% en peso, más preferiblemente 10% en peso, y preferiblemente tienen un contenido en siloxano máximo de 50% en peso, más preferiblemente 40% en peso y lo más preferiblemente 30% en peso. Estos denominados "concentrados" se pueden combinar luego con otros poliisocianatos para formar combinaciones de poliisocianatos que se pueden usar para preparar revestimientos que tienen características de baja energía superficial.

Se obtienen varias ventajas preparando concentrados con contenidos en siloxano altos y combinándolos posteriormente con poliisocianatos que no contienen siloxano. Inicialmente, es posible convertir muchos productos en poliisocianatos de baja energía superficial pero produciendo solamente un concentrado. Formando poliisocianatos de baja energía superficial de este tipo combinando poliisocianatos comercialmente disponibles con concentrados, no es necesario preparar separadamente cada uno de los productos en ambas formas que contienen siloxano y que no contienen siloxano. Una posible desventaja de los contenidos en siloxano más altos es que puede reaccionen todos los grupos isocianato de una pequeña porción de los aductos de poliisocianato de partida. Estas moléculas que no contienen grupos isocianato no pueden reaccionar en el revestimiento resultante y, así, pueden afectar adversamente a las propiedades del revestimiento final.

Compañeros de reacción preferidos para los productos según la invención son los poliésteres polihidroxicos, poliéteres polihidroxicos, poliácridatos polihidroxicos, polilactonas polihidroxicas, poliuretanos polihidroxicos, poliepóxidos polihidroxicos, y opcionalmente alcoholes polihídricos de bajo peso molecular conocidos de la tecnología de revestimientos de poliuretano. Poliaminas, particularmente en forma de bloques, por ejemplo como policetiminas, oxazolidinas o polialdiminas también son compañeros de reacción adecuados para los productos según la invención. También son adecuados derivados de ácido aspártico (aspartatos) que contienen grupos amino secundario, que también funcionan como diluyentes reactivos.

Para preparar las composiciones de revestimiento se selecciona la cantidad del componente de poliisocianato y del componente reactivo con isocianato para proporcionar relaciones de equivalentes de grupos isocianato (que están presentes en forma de bloques o de no bloques) a grupos reactivos con isocianato de aproximadamente 0,8 a 3, preferiblemente aproximadamente 0,9 a 1,5. Las composiciones de revestimiento se pueden curar tanto a temperatura ambiente como a temperatura elevada.

## ES 2 316 097 T3

Para acelerar el endurecimiento, las composiciones de revestimiento pueden contener catalizadores de poliuretano conocidos, por ejemplo, aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]-octano y N,N'-dimetilpiperazina; o sales de metales tales como cloruro de hierro(III), cloruro de cinc, caproato de cinc-2-etilo, caproato de estaño(II)-etilo, dilaurato de dibutilestano(IV) y glicolato de molibdeno.

Los productos según la invención también son valiosos materiales de partida para composiciones de revestimiento de un componente, de curado por humedad, o composiciones de revestimiento de un componente, preferiblemente composiciones de revestimiento de poliuretano, en que los grupos isocianato se usan en forma de bloques mediante agentes de formación de bloques conocidos. La reacción de formación de bloques se lleva a cabo de manera conocida haciendo reaccionar los grupos isocianato con agentes de formación de bloques adecuados, preferiblemente a temperatura elevada (por ejemplo, aproximadamente 40 a 160°C), y opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, las aminas terciarias o sales de metales anteriormente descritas.

Agentes de formación de bloques adecuados incluyen monofenoles tales como fenol, los cresoles, los trimetilfenoles y los terc-butilfenoles; alcoholes terciarios tales como terc-butanol, alcohol terc-amílico y dimetilfenilcarbinol; compuestos que forman fácilmente enoles tales como éster acetoacético, acetilacetona y derivados de ácido malónico, por ejemplo éster dietílico de ácido malónico, aminas aromáticas secundarias tales como N-metilnilina, las N-metil-toluidinas, N-feniltoluidina y N-fenilxilidina; imidas tales como succinimida; lactamas tales como  $\epsilon$ -caprolactama y  $\delta$ -valerolactama; pirazoles tales como 3,5-dimetilpirazol; oximas tales como butanona oxima, metilamíl cetoxima y ciclohexanona oxima; mercaptanos tales como mercaptano de metilo, mercaptano de etilo; mercaptano de butilo, 2-mercantobenz-tiazol, mercaptano de  $\alpha$ -naftilo y mercaptano de dodecilo; y triazoles tales como 1H-1,2,4-triazol.

Las mezclas de poliisocianatos según la invención también se pueden usar como componente de poliisocianato en composiciones de revestimiento al agua de dos componentes. Para que sean útiles en estas composiciones las mezclas de poliisocianatos se pueden hacer hidrófilas tanto combinándolas con emulsionantes externos como mediante reacción con compuestos que contienen grupos catiónicos, aniónicos o no iónicos. La reacción con el compuesto hidrófilo se puede llevar a cabo tanto antes como después de la reacción de uretanización para incorporar el compuesto que contiene siloxano. Procedimientos para hacer hidrófilos a los poliisocianatos se describen en las solicitudes en tramitación de patentes de EE.UU. 5.194.487 y 5.200.489, cuyas descripciones se incorporan a este documento por referencia. Las tensiones superficiales reducidas de las mezclas de poliisocianatos modificados potencian la dispersión de pigmento y la humectación del sustrato.

Las composiciones de revestimiento también pueden contener otros aditivos tales como pigmentos tintes, cargas, agentes niveladores y disolventes. Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar al sustrato que se ha de revestir en solución o en estado fundido mediante procedimientos convencionales tales como pintado, rodillado, vertido o pulverización.

Las composiciones de revestimiento que contienen las mezclas de poliisocianatos según la invención proporcionan revestimientos que tienen buenos tiempos de secado, se adhieren sorprendentemente bien a una base metálica, y son particularmente inalterables a la luz, de color estable al calor y muy resistentes a la abrasión. También se caracterizan por dureza alta, elasticidad, muy buena resistencia a los productos químicos, brillo alto, buena resistencia a la intemperie, buena resistencia a la corrosión ambiental y buenas cualidades de pigmentación. Por encima de todo, las composiciones de revestimiento tienen un excelente aspecto superficial y excelente facilidad de limpieza.

La invención se ilustra adicionalmente, pero no se tiene la intención de que se limite por los siguientes ejemplos en que todas las partes y porcentajes están en peso salvo que se especifique otra cosa.

### Ejemplos

#### *Alcohol de siloxano 0411*

Un alcohol de polidimetilsiloxano, que se inicia con butilo, se termina con carbinol, que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 (disponible de Chisso Corp. como Silaplane FM-0411).

#### *Poliisocianato 4470*

Un poliisocianato que contiene grupo isocianurato preparado con diisocianato de isoforona, y que tiene un contenido en isocianato de 11,9%, un contenido en diisocianato monomérico de <0,50%, una viscosidad a 25°C de 670 mPa.s y una tensión superficial de 40 dinas/cm como solución al 70% en acetato de n-butilo (disponible de Bayer Material Science como Desmodur Z 4470 BA).

#### *Poliisocianato 3300*

Un poliisocianato que contiene grupo isocianurato preparado con diisocianato de 1,6-hexametileno y que tiene un contenido en isocianato de 21,6%, un contenido en diisocianato monomérico de <0,30%, una viscosidad a 25°C de 3000 mPa.s y una tensión superficial de 46 dinas/cm (disponible de Bayer Corporation como Desmodur N 3000).

## ES 2 316 097 T3

### *Poliéster polioliol 670*

Un poliéster polioliol trifuncional suministrado al 80% de sólidos en acetato de n-butilo y que tiene un peso equivalente medio de 500 y una viscosidad de 2550 mPa.s a 25°C (disponible de Bayer Material Science LLC como Desmophen 670A80).

### *Tensión superficial de muestras de líquidos*

Se usó la técnica de la placa de Wilhelmy (láminas de vidrio sometidas a la llama) para determinar la tensión superficial. Se analizaron muestras con un analizador Cahn DCA 312 de ángulo de contacto dinámico. Todas las muestras fueron agitadas antes del análisis.

### *Energía superficial de muestras de películas*

Se midieron los ángulos de avance de agua y yoduro de metileno, disolventes polares y no polares respectivamente, usando un goniómetro de Rame-Hart. Se calcularon las energías superficiales totales de sólidos, incluyendo los componentes polares y dispersivos, usando los ángulos de avance según el procedimiento de Owens Wendt.

### Ejemplo 1

(Comparación)

### *Preparación de mezcla de poliisocianatos 1*

Se cargaron 148,5 g (0,77 eq) de poliisocianato 3300 y 1,5 g (0,0015 eq) de alcohol de siloxano 0411 a un matraz de fondo redondeado de 3 bocas de 250 ml provisto de agitación mecánica, un condensador de agua fría, manta calefactora, y entrada de N<sub>2</sub>. Se agitó la mezcla de reacción y se calentó a 80°C. Después de la cocción durante 5 horas a 80°C, el contenido en NCO alcanzó 21,56%, que es ligeramente más alto que su valor teórico de 21,50%. Se retiró la calefacción y se aplicó un baño frío de agua/hielo. La viscosidad fue 2739 cps a 25°C. La energía superficial del líquido fue 23,6 dinas por cm.

### Ejemplos 2-6

### *Preparación de mezclas de poliisocianatos 2-6*

Se prepararon otras mezclas de poliisocianatos siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 usando diferentes materiales de partida de poliisocianato y diferentes cantidades de alcohol de siloxano. Se usó isobutanol en un ejemplo de comparación para mostrar que es necesario el alcohol de siloxano para proporcionar baja energía superficial. Los Ejemplos de Comparación 5 y 6 usan los mismos equivalentes de alcohol que los usados en los Ejemplos 1 y 3. Los detalles de los Ejemplos 1-6 se exponen en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	1(comp)	2(comp)	3	4	5(comp)	6(comp)
Poliisocianato	3300	3300	4470	4470	3300	4470
Alcohol de siloxano	0411	0411	0411	0411	i-butanol	i-butanol
% Peso-OH	1	2	1	2	0,1	0,05
% Eq-OH	0,19	0,39	0,25	0,50	0,19	0,25
% NCO	22,56	21,21	12,00	12,08	21,54	12,10
% SiO	0,48	0,97	0,34	0,67	0,0	0,0
Viscosidad mPa.s @ 25	2739	2678	510	589	3000	1065
Tensión superficial, 10 <sup>-7</sup> Nm	24	24	27	26	47	32

## ES 2 316 097 T3

Ejemplos 7-12

### *Preparación de revestimientos de curado por humedad*

5 Se prepararon composiciones de revestimientos de curado por humedad diluyendo las mezclas de poliisocianatos que se exponen en la Tabla 2 con acetato de etilo y añadiendo luego 1 por ciento en peso de dilaurato de dibutilestano, referido a sólidos. Películas hechas con mezclas de poliisocianatos según la invención y las mezclas de poliisocianatos de comparación se extendieron en paneles de vidrio con espesores de película húmeda de 0,5, 0,10 y 0,15 milímetros. Las películas se curaron durante la noche sobre la mesa del laboratorio en condiciones de ambiente. Los detalles de los Ejemplos 7-12 se exponen en la Tabla 2

TABLA 2

Ejemplo	7(comp)	8(comp)	9	10	11	12
Mezcla de poliisocianato del Ejemplo	1	2	3	4	5	6
Poliisocianato, g	15,12	14,64	15,35	14,75	14,72	15,27
Disolvente, g	1,68	1,63	0,81	0,78	1,64	0,80
Catalizador, g	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Energía superficial, $10^{-7}$ Nm, para película 0,05 mm	21	22	35	32	42	39
Traspacidad película p/ película 0,05mm	turbia	turbia	transparente	transparente	transparente	transparente
Energía superficial, $10^{-7}$ Nm, para película 0,10 mm	22	20	30	31	41	40
Traspacidad película p/ película 0,10 mm	turbia	turbia	transparente	transparente	transparente	transparente
Energía superficial, $10^{-7}$ Nm, para película 0,15 mm	25	20	34	29	42	39
Traspacidad película p/ película 0,15 mm	turbia	turbia	transparente	transparente	transparente	transparente

Estos ejemplos demuestran que es posible preparar revestimientos transparentes con composiciones de revestimiento de curado por humedad que contienen las mezclas de poliisocianatos según la invención, que contienen grupos uretano en contraposición a los grupos alofanato, con la condición de que las mezclas de poliisocianatos estén basadas en aductos de poliisocianatos que contengan grupos isocianurato y que se preparan con diisocianatos monoméricos que tienen al menos un grupo cicloalifático. Los revestimientos preparados con poliisocianatos de comparación, que se prepararon con aductos de poliisocianatos que no satisfacían los requisitos de la presente invención, fueron turbios.



## ES 2 316 097 T3

### Ejemplos 13-14

#### *Preparación de composiciones de revestimiento de dos componentes*

5 Se prepararon composiciones de revestimiento de dos componentes mezclando las mezclas de poliisocianatos de los Ejemplos 1 y 3 con Poliéster Polioliol 670 en una relación de equivalentes de NCO:OH de 1,05:1,00 y añadiendo 0,05 g de dilaurato de dibutilestano por cada cien partes de combinación de poliisocianato/polioliol. Se usó un bastidor de extensión de 0,10 mm para extender revestimientos sobre paneles de vidrio. Los revestimientos se curaron durante la noche sobre la mesa del laboratorio en condiciones de ambiente. Los detalles de los Ejemplos 13-14 se exponen en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	13(comp)	14
Poliisocianato de ejemplo	1	3
% SiO de poliisocianato	0,48	0,34
Poliisocianato, g	2,1	2,6
Poliéster polioliol 670, g	5,5	3,8
Catalizador, g	0,01	0,01
Energía superficial, $10^{-7}$ Nm	13	31
Traspacidad de película	turbia	transparente

15 Estos ejemplos demuestran que es posible preparar revestimientos transparentes con composiciones de revestimiento de dos componentes que contienen las mezclas de poliisocianatos según la invención, que contienen grupos uretano en contraposición a los grupos alofanato, con la condición de que las mezclas de poliisocianatos estén basadas en aductos de poliisocianatos que contengan grupos isocianurato y que se preparan con diisocianatos monoméricos que tienen al menos un grupo cicloalifático. El revestimiento preparado con poliisocianato de comparación, que se preparó con un aducto de poliisocianato que no satisfacía los requisitos de la presente invención, fue turbio.

### 40 Ejemplos 15-16

#### *Uso de mezclas de poliisocianatos 2 y 4 como concentrados*

45 Se mezclaron a mano 1 g de mezclas de poliisocianatos de los Ejemplos 2 y 4 con 9 g de los poliisocianatos sin modificar expuestos en la Tabla 4. Las mezclas de poliisocianatos resultantes poseían valores de tensión superficial bajos, que demuestran que las mezclas de poliisocianatos según la invención se podían usar como concentrados para diluir poliisocianatos sin modificar. Los detalles se exponen en la Tabla 4.

TABLA 4

Ejemplo	15(comp)	16
Mezcla de poliisocianato de ejemplo	2	4
Mezcla de poliisocianato, g	1	1
Poliisocianato sin modificar	3300	4470
Peso, g	9	9
% SiO de combinación	0,1	0,07
Tensión superficial, $10^{-7}$ Nm	29	27

65 Estos ejemplos demuestran que las mezclas de poliisocianatos según la invención se pueden diluir con poliisocianatos sin modificar, que no contienen grupos siloxano, y todavía proporcionan tensión superficial baja.

## ES 2 316 097 T3

### Ejemplos 17-18

#### *Preparación de revestimiento de curado por humedad*

5 Se prepararon revestimientos de curado por humedad diluyendo las mezclas de poliisocianatos de los Ejemplos 15 y 16 con acetato de etilo y añadiendo luego 1 por ciento en peso de dilaurato de dibutilestano, referido a sólidos. Películas hechas con mezclas de poliisocianatos según la invención se extendieron sobre paneles de vidrio con espesores de película húmeda de 0,10 milímetros. Los revestimientos se curaron durante la noche sobre la mesa del laboratorio en condiciones de ambiente. Los detalles de los Ejemplos 17-18 se exponen en la Tabla 5.

10

TABLA 4

15

Ejemplo	17(comp)	18
Mezcla de poliisocianato de Ejemplo	15	16
Poliisocianato, g	4,0	4,2
Disolvente, g	0,45	0,46
Catalizador, g	0,04	0,04
Energía superficial, $10^{-7}$ Nm	33	31
Traspacidad de película	turbia	transparente

20

25

30 Estos ejemplos demuestran que es posible preparar revestimientos transparentes con composiciones de revestimientos de curado por humedad que contienen las mezclas de poliisocianatos según la invención, que se prepararon con concentrados y que contienen grupos uretano en contraposición a los grupos alofanato, con la condición de que las mezclas de poliisocianatos estén basadas en aductos de poliisocianatos que contengan grupos isocianurato y que se preparan con diisocianatos monoméricos que tienen al menos un grupo cicloalifático. El revestimiento preparado con poliisocianato de comparación, que se preparó con un aducto de poliisocianato que no satisfacía los requisitos de la presente invención, fue turbio.

35

Aunque la invención se ha descrito con detalle en lo anterior con la finalidad de ilustración, se ha de entender que tal detalle es solamente para esta finalidad y que se pueden hacer variaciones en la misma por los expertos en la técnica sin apartarse del espíritu y alcance de la invención excepto las que se pueden limitar por las reivindicaciones.

40

45

50

55

60

65

# ES 2 316 097 T3

## REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de poliisocianatos

- 5
- i) que tiene un contenido en diisocianato monomérico de menos de 3% en peso,
  - ii) que tiene un contenido en grupo uretano de más de 50% de equivalentes, en base a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato, y
  - 10 iii) que contiene grupos siloxano (calculados como SiO, PM 44) en una cantidad de 0,002 a 50% en peso,

en la que los porcentajes precedentes se basan en el contenido en sólidos de la mezcla de poliisocianatos y en la que los grupos siloxano se incorporan haciendo reaccionar

- 15
- a) un grupo isocianato de un aducto de poliisocianato que contiene grupos isocianurato y que se prepara con un diisocianato monomérico que tiene al menos un grupo cicloalifático con
  - b) un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo unidos a un átomo de carbono y a uno o más grupos siloxano
- 20

para formar grupos uretano.

2. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 1 en la que dicho compuesto contiene un grupo hidroxilo unido directamente a un átomo de carbono y a uno o más grupos siloxano.

25

3. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 1 en la que dicho diisocianato monomérico comprende diisocianato de isoforona.

4. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 2 en la que dicho diisocianato monomérico comprende diisocianato de isoforona.

30

5. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 3 en la que dicha mezcla de poliisocianatos tiene un contenido en grupo uretano de más de 90% de equivalentes, en base a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato.

6. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 4 en la que dicha mezcla de poliisocianatos tiene un contenido en grupo uretano de más de 90% de equivalentes, en base a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato.

35

7. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 1 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

40

8. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 2 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

9. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 3 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

45

10. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 4 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

11. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 5 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

50

12. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 6 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

55

13. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 1 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

14. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 2 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

60

15. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 3 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

16. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 4 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

65

## ES 2 316 097 T3

17. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 5 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

5 18. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 6 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

10 19. Una composición de revestimiento de uno o dos componentes que contiene la mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 1, opcionalmente de bloques mediante agentes formadores de bloques para grupos isocianato, y opcionalmente un compuesto que contiene grupos reactivos con isocianato.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65