



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 486**

51 Int. Cl.:
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C09D 5/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06762238 .1**
96 Fecha de presentación : **28.06.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1902081**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Producto de poliurea como agente modificador de la reología tixotrópico.**

30 Prioridad: **28.06.2005 EP 05105763**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.05.2011

73 Titular/es: **NUPLEX RESINS B.V.**
Synthesebaan 1
4612 RB Bergen op Zoom, NL

72 Inventor/es: **Brinkhuis, Richard, Hendrikus, Gerrit**

74 Agente: **Amat Rodríguez, Pablo**

ES 2 358 486 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

Producto de poliurea como agente modificador de la reología tixotrópico.

5 La invención se refiere a un agente tixotrópico que comprende compuestos de poliurea y al uso de dicho agente tixotrópico como agente de modificación de la reología, y en particular como agente de control del descolgamiento en composiciones de recubrimiento. La invención se refiere además a composiciones de agente de control del descolgamiento, a composiciones de recubrimiento y a recubrimientos que comprenden el compuesto de poliurea como agente de control del descolgamiento.

10 El uso de recubrimientos de polímero para proteger superficies y mejorar las propiedades estéticas y funcionales de materiales se conoce bien. Estos recubrimientos de polímero normalmente se aplican a superficies como sistemas líquidos usando técnicas tales como aplicación con rodillos, cepillado, rociado, colada y pulverización neumática o electrostática.

15 El perfil reológico de los sistemas de recubrimiento líquidos en aplicación normalmente se elige de manera que el recubrimiento pueda aplicarse mediante el método de elección sin problemas, fluyendo uniformemente sobre el sustrato al que se aplica, permitiendo que las irregularidades de la superficie introducidas por la etapa de aplicación, así como las irregularidades del sustrato subyacente, se nivelen tanto como sea posible para crear el mejor aspecto final. Al mismo tiempo, no debe permitirse que la película líquida se descuelgue o forme lágrimas para sustratos no horizontales. Tal descolgamiento tiende a ser particularmente pronunciado para películas más gruesas de recubrimientos y también en cualquier acumulación localizada de la película, tal como en bordes, agujeros y líneas de carácter en un sustrato.

20 Hay una necesidad de controlar la fluidez de la película de recubrimiento aplicada durante su fase líquida, que incluye cualquier ciclo de calentamiento tras su aplicación que pueda usarse para promover el curado, de manera que se obtenga una nivelación suficiente sin descolgamiento perjudicial. Esto es particularmente cierto para recubrimientos transparentes que se usan en aplicaciones de automoción, por ejemplo, en las que obtener películas extremadamente bien niveladas sin complicaciones de descolgamiento es de la mayor importancia.

25 Se introducen normalmente agentes de modificación de la reología en composiciones de recubrimiento para crear un perfil de reología de pseudoplástico, para limitar o prevenir el descolgamiento y/o para evitar la sedimentación del pigmento para formulaciones que contienen pigmento, o para optimizar la orientación de los pigmentos tras su aplicación (tales como pigmentos metálicos en capa base de automóviles), dependiendo de la aplicación para la que va a usarse el recubrimiento.

30 Los materiales particulados a base de urea forman una clase conocida de materiales que pueden crear una reología de pseudoplástico de este tipo debido a floculación reversible. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.311.622 da a conocer un agente de control del descolgamiento que comprende una poliurea precipitada en forma de cristales microdispersos. Además, la patente estadounidense n.º 4.677.028 da a conocer un agente de control del descolgamiento de poliurea cristalina que puede formarse o bien *in situ* en la composición de recubrimiento o bien externamente y luego añadirse a la composición de recubrimiento.

35 La idoneidad de un agente de modificación de la reología dado depende de muchos factores. Debe poder crear un perfil reológico ideal que por sí mismo depende entre otros de: el régimen de cizalladura asociado con el método mediante el que el recubrimiento líquido se aplica a un sustrato; el espesor del recubrimiento que va a aplicarse; la orientación del sustrato con respecto a la horizontal; la tensión de superficie; la interacción coloidal entre disolventes de partículas, resinas y aditivos; el régimen térmico asociado con cualquier curado concomitante de la composición de recubrimiento tras su aplicación; la cantidad y volatilidad de los disolventes aplicados; la respuesta de viscosidad a pérdidas de disolventes y aumentos en la temperatura; gradientes de tensión de superficie en desarrollo tras la evaporación del disolvente; la velocidad de curado; y, las fuerzas de cizalladura que actúan sobre el recubrimiento líquido. El agente debe poder crear también suficiente robustez para permitir variaciones en estos parámetros mientras que todavía se mantienen resultados próximos a los óptimos.

40 Además del perfil reológico, hay parámetros adicionales que son de importancia para formulaciones de recubrimiento que contienen agentes de control de la reología, tales como el tiempo de vida de la formulación de recubrimiento antes de su aplicación, y de manera muy importante, la ausencia de cualquier efecto óptico adverso introducido por estos agentes como coloración y opacidad, especialmente para aplicaciones tales como recubrimientos transparentes.

45 Además del rendimiento reológico de un recubrimiento, su rendimiento óptico es también de suma importancia. Un aditivo de control del descolgamiento debe ser suficientemente fino para no crear cualquier perturbación visible (tal como protuberancias) cuando se aplica en películas delgadas. Para aplicaciones de recubrimiento transparente, no debe estar presente opacidad o turbidez detectable tras la finalización del ciclo de curado, y no debe haber resultado formación de color (o amarilleamiento) de su presencia. Una vez más, estas características no deben cambiar irreversiblemente con el tiempo de almacenamiento.

Naturalmente, con el fin de limitar los costes y la interferencia con otras propiedades del recubrimiento, y también para minimizar los efectos ópticos que son proporcionales a la cantidad de SCA añadida, se preferirían agentes de control del descolgamiento eficaces que puedan hacer su trabajo a bajas concentraciones.

5 Aunque se conocen muchos agentes de control de la reología, ninguno puede satisfacer todas las exigencias enumeradas anteriormente, y ninguno puede hacerlo para todas las aplicaciones.

10 Ha habido una atención significativa en el uso como agentes de control del descolgamiento de compuestos de poliurea derivados de la reacción de un componente de isocianato con un componente de amina. Basándose en la reacción mencionada anteriormente, el uso de diferentes aminas y/o isocianatos producirá diferentes compuestos de poliurea. Si se deja que estos compuestos precipiten, podría obtenerse una gama de formas, tamaños y características de superficie de los productos resultantes, desde formas isotrópicas hasta anisotrópicas y desde cristales microdispersos finos hasta formas fibrosas, con una amplia gama de estabilidades de cristales (o "puntos de fusión"). De manera similar, tales distinciones en características coloidales podrían obtenerse cuando los lotes de las mismas aminas e isocianatos se hacen reaccionar en diferentes condiciones, o en un entorno diferente. Tales características son determinantes de las propiedades reológicas y ópticas de los compuestos de poliurea y sus estabilidades a regímenes de curado dados.

15 En un extremo de morfología en el que los compuestos de poliurea cristalizan en formas fibrosas o aciculares largas, se ha mostrado que las composiciones de recubrimiento que comprenden estas estructuras finas presentan cantidades muy bajas de flujo y, de manera concomitante, descolgamiento, cuando se aplican a superficies como películas húmedas a temperatura ambiente, permitiendo el uso de bajas cantidades de estos materiales para obtener la reducción del límite de descolgamiento deseado. Además, cuando son suficientemente finos, tales compuestos de poliurea no provocan opacidad en los recubrimientos resultantes incluso cuando se curan en condiciones muy suaves, es decir, incluso si están presentes en el recubrimiento final sin disolución (reactiva) en el ciclo de curado.

20 Sin embargo, algunos de estos compuestos de urea que producen tales estructuras cristalinas fibrosas o aciculares finas se basan en materias primas de amina costosas (por ejemplo aminas quirales). Igualmente, se ha mostrado que tales estructuras cristalinas presentan en general temperaturas de disolución relativamente bajas en aquellos disolventes normalmente empleados para composiciones de recubrimiento de manera que la eficacia reológica de los compuestos de poliurea durante reacciones de curado a temperaturas superiores puede disminuir debido a una cantidad demasiado alta de flujo permitido en las últimas etapas del curado en horno. Un punto de disolución reducido de este tipo también puede disminuir la resistencia del compuesto de poliurea a disolventes agresivos y reactivos de reticulación en las composiciones de recubrimiento de manera que, aunque el compuesto de poliurea pueda sobrevivir a aplicaciones a lo largo de periodos a corto plazo, su vida útil de almacenamiento o vida útil global en tales composiciones de recubrimiento puede verse limitada.

25 Considerando una morfología diferente, muchos compuestos de poliurea que cristalizan en estructuras más gruesas, tales como por ejemplo el producto de urea más comúnmente usado basado en bencilamina y HDI, no tienden a presentar bajas temperaturas de disolución y de ese modo pueden tener una vida útil de almacenamiento mejorada. Sin embargo, estas estructuras más gruesas pueden permanecer visibles como opacidad si las condiciones de curado o el agente de reticulación son demasiado suaves. Igualmente de manera perjudicial, estructuras cristalinas más gruesas no son tan eficaces reológicamente a las temperaturas y regímenes de cizalladura de las aplicaciones de recubrimiento. Esto se compensa normalmente utilizando cantidades aumentadas de los compuestos de poliurea en el agente de control del descolgamiento aunque esto puede mejorar adicionalmente los efectos ópticos adversos. Además, la alta estabilidad de estas estructuras puede impedir que se produzca cualquier flujo en el recubrimiento también en las etapas finales del horno, impidiendo así también la nivelación final de las irregularidades tardías provocadas por la contracción de la película, anunciando irregularidades del sustrato.

30 Es evidente que un compuesto de poliurea dado que tiene características coloidales y cristalinas específicas tendrá un paquete definido de propiedades reológicas y ópticas tanto ventajosas como desventajosas. En consecuencia, existe una necesidad en la técnica de capturar de manera sinérgica las propiedades ventajosas de diferentes estructuras cristalinas de compuestos de poliurea mientras que se minimizan las desventajas asociadas con dichas estructuras.

35 Estos y otros objetos se logran mediante la presente invención que da a conocer un agente tixotrópico que comprende un primer producto de reacción de poliurea de un primer poliisocianato con una primera amina y un segundo producto de reacción de poliurea de un segundo poliisocianato con una segunda amina precipitada en presencia de partículas coloidales del primer producto de reacción.

40 Los compuestos de poliurea primero y segundo pueden ser diferentes con respecto a su identidad química y/o su estructura física dentro del producto de poliurea de molde. Obviamente, del uso de aminas primera y segunda diferentes y/o poliisocianatos primero y segundo diferentes como productos de reacciones se derivarán compuestos de poliurea primero y segundo químicamente diferentes. Igualmente, sin embargo, se prevé que variaciones significantes en el entorno o las condiciones de reacción empleadas en la derivación de los compuestos de poliurea

primero y segundo pueden manifestarse en tamaño y morfología coloidal diferente para esos compuestos aún cuando su identidad química pueda ser la misma.

5 Sin querer restringirse a la teoría, los primeros compuestos de poliurea se forman como partículas coloidales y el segundo compuesto de poliurea precipita en presencia de dichas partículas. La superficie del primer compuesto de poliurea actúa como punto de nucleación para el segundo compuesto de poliurea y, como consecuencia, el segundo compuesto de poliurea crece sobre la simiente formada por el primer compuesto de poliurea. Cuando el primer coloide es muy fino, el segundo compuesto puede precipitar como un material mucho más fino de lo que sería si el propio compuesto tuviese que formar partículas de poliurea de nucleación. En último término, las partículas obtenidas podrían representarse como consistentes en un núcleo del primer compuesto de poliurea sobre el que el segundo producto de reacción de poliurea solidifica. En ciertas condiciones se observa una estructura de núcleo-corteza.

Los agentes tixotrópicos según esta invención pueden denominarse a continuación en el presente documento productos de poliurea de "molde".

15 Los productos de poliurea de molde, cuando actúan como agentes de control del descolgamiento (SCA) presentan un comportamiento tixotrópico, combinando bajas viscosidades a las tensiones de corte altas y medias (>5 Pa) asociadas con la aplicación, con altas viscosidades a tensiones de corte inferiores que corresponden a las creadas por la gravedad en películas de recubrimiento húmedas en superficies no horizontales (<1 Pa). Este carácter tixotrópico se caracteriza además por una rápida recuperación de la viscosidad dependiente del tiempo que garantiza que, a medida que el recubrimiento se nivela, no se descuelga mientras que todavía permanece húmedo sobre la superficie. Su comportamiento tixotrópico no impide que se produzca algo de flujo en las etapas tardías del curado, tras haberse producido contracción debido a pérdida de disolvente por ejemplo; esto se considera favorable para la nivelación de las irregularidades de superficie anunciadas por el sustrato subyacente. Además, estas características no cambian significativamente con el tiempo de almacenamiento de la composición de recubrimiento líquida.

25 Variando la naturaleza química y las condiciones de reacción en las que los compuestos de poliurea primero y segundo se forman, esto permite el control de las diferencias en las características coloidales de las dos especies que a su vez permite el control de las propiedades reológicas y ópticas del compuesto de urea de molde resultante.

30 Según una realización preferida de la invención, el primer compuesto de poliurea se elige de manera que, si se ha formado en condiciones idénticas, tendría una reología más fuerte, una estructura más fina y menor visibilidad que las que tendría el segundo compuesto de poliurea en las condiciones de aplicación de recubrimientos que los contienen. Preferiblemente, esto se efectúa seleccionando el primer compuesto de poliurea de manera que su morfología se caracterice porque tiene una área de superficie coloidal específica mayor que la que tendría el segundo compuesto de poliurea si se hubiera formado en condiciones idénticas. Como tales, las partículas coloidales del primer compuesto de poliurea pueden ser preferiblemente anisotrópicas, es decir, tienen un eje largo transparente, tal como se muestra a modo de ejemplo en las figuras 2 y 3 adjuntas al presente documento, y dimensiones mucho más pequeñas en la dirección perpendicular a ese eje (denominada a continuación en el presente documento anchura). En una realización de este tipo o por o demás, es preferible que estas partículas coloidales tengan una anchura inferior a 200 nm, más preferiblemente inferior a 100 nm y lo más preferiblemente inferior a 50 nm.

45 La anchura de estas partículas coloidales determina su visibilidad; a tales bajas anchuras las partículas serán transparentes y/o invisibles en composiciones de recubrimiento que las comprenden. Además, la visibilidad del segundo compuesto de poliurea, en composiciones de recubrimiento que lo comprenden, se mitiga por la morfología que resulta de su nucleación sobre el primer compuesto de poliurea anisotrópico; igualmente la transparencia del primer compuesto de poliurea puede mantenerse tras la introducción del segundo producto de reacción de poliurea según la invención.

50 Según una realización preferida adicional de la invención, los compuestos de poliurea primero y segundo se caracterizan porque, si se han producido en condiciones equivalentes, el primer compuesto de poliurea tendría un punto de fusión inferior que el segundo compuesto de poliurea. La cristalización de molde del segundo compuesto de poliurea actúa para mitigar tanto la temperatura de disolución inferior del primer compuesto de poliurea como la resistencia inferior del primer compuesto de poliurea a disolventes agresivos y agentes de reticulación en composiciones de recubrimiento; la corteza del segundo producto de reacción de poliurea puede proporcionar algo de protección frente a la disolución del núcleo del primer producto de reacción de poliurea.

55 Preferiblemente, la razón del primer producto de poliurea con respecto al segundo producto de poliurea (en peso) en producto de molde resultante es superior a 5:95, más preferiblemente superior a 10:90 y lo más preferiblemente superior a 20:80. Además, preferiblemente la razón del primer producto de poliurea con respecto al segundo producto de poliurea (en peso) en el producto de molde resultante es inferior a 95:5, más preferiblemente inferior a 90:10 y lo más preferiblemente inferior a 80:20,

Una ventaja adicional de tales compuestos de poliurea de molde con respecto a compuestos de poliurea sencillos (derivados de la segunda etapa de reacción de amina/isocianato solamente) es que el flujo a alta temperatura se mejora, dando como resultado superficies de recubrimiento más lisas y más brillantes que en compuestos de poliurea de la técnica anterior. El flujo a alta temperatura puede controlarse ajustando las diferencias morfológicas entre los compuestos de poliurea primero y segundo, sus respectivos puntos de fusión y la razón en que se usan.

Según una realización preferida de la invención, los poliisocianatos primero y segundo son iguales. En estas circunstancias, los compuestos de poliurea primero y segundo comprenden por tanto el mismo elemento estructural de poliisocianato.

En una realización preferida de esta invención, la primera amina (usada para construir el primer compuesto de poliurea) comprende aminas quirales. La expresión "amina quiral" pretende significar una amina covalentemente unida a un átomo de carbono, teniendo dicho átomo de carbono tres sustituyentes diferentes de manera que es quiral. En principio, puede emplearse también una amplia gama de aminas quirales. Preferiblemente, las aminas quirales son aminas que tienen un átomo de hidrogeno en los átomos de carbono próximos al grupo amina y otros dos grupos sustituyentes diferentes. Además, es preferible que cuando se emplean aminas quirales como dichas primeras aminas se proporcionen en exceso enantiomérico.

En principio, puede emplearse una amplia gama de aminas como segundas aminas (usadas para construir los compuestos de poliurea de la segunda etapa de reacción) en esta invención. Segundas aminas adecuadas son, por ejemplo, alquilamina alifática (sustituida) tal como ciclohexilamina, butilamina, hexilamina, laurilamina, o 3-metoxipropilamina o (alquilaryl) aminas alifáticas tales como 2-feniletilamina, bencilamina y 3-aminometil-piridilamina. Preferiblemente, las segundas aminas son aminas que tienen dos átomos de hidrogeno en el carbono próximo al grupo amina y otro grupo sustituyente diferente.

La invención también se refiere al uso del producto de poliurea de molde como agente de modificación de la reología. En particular un agente de este tipo puede emplearse en adhesivos, tintas de impresión, recubrimientos, detergentes, papel, cartón, materiales textiles, materiales de construcción, plásticos de ingeniería, pigmentos, líquidos mineros o cosméticos.

La invención se refiere además al uso del producto de poliurea de molde como agente de control del descolgamiento (SCA) en una composición de recubrimiento, en la que puede dispersarse en un material aglutinante adecuado, y también a aquellas composiciones de recubrimiento que emplean el compuesto de poliurea de molde de esta manera. La expresión "control del descolgamiento" no pretende abarcar en el presente documento el fenómeno de sedimentación del pigmento. El compuesto de poliurea de molde usado como SCA según la invención tiene además la ventaja de que o bien rara vez reduce o bien no reduce en absoluto el brillo o luminosidad de la composición, especialmente para recubrimientos transparentes.

Descripción detallada de la invención

El uso del prefijo "poli" para poliisocianatos indica que al menos dos de las mencionadas funcionalidades están presentes en el respectivo compuesto "poli". Se indica que cuando se prepara un producto de poliurea mediante el producto de reacción de aminas con un poliisocianato, se prefiere preparar un producto de diurea o un producto de triurea. Se indica también que cuando se usa un isocianato o una amina quiral, el producto de reacción de poliurea que se obtiene no es ópticamente activo necesariamente.

Los poliisocianatos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, de aralquileo y de arileno, más preferiblemente del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos lineales sustituidos o no sustituidos (y sus isocianuratos, biurets, uretdionas) y poliisocianatos de arileno, aralquileo y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos. El poliisocianato contiene habitualmente de 2 a 40 y preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono entre los grupos NCO. El poliisocianato contiene preferiblemente como máximo cuatro grupos isocianato, más preferiblemente como máximo tres grupos isocianato y lo más preferiblemente dos grupos isocianato. Incluso se prefiere más usar un diisocianato de ciclohexileno o alifático simétrico. Ejemplos adecuados de diisocianatos se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), trans-1,4-diisocianato de ciclohexilo, 4,4'-diisocianato de diciticlohexilmetano, 1,5-dimetil-(2,4- ω -diisocianatometil)benceno, 1,5-dimetil(2,4- ω -diisocianatoetil)benceno, 1,3,5-trimetil(2,4- ω -diisocianato-metil)benceno, 1,3,5-trietil(2,4- ω -diisocianatometil)benceno, diisocianato de meta-xilileno, diisocianato de para-xilileno, 4,4'-diisocianato de diciticlohexil-dimetilmetano, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno y 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI). Además, se seleccionan preferiblemente poliisocianatos adecuados del grupo que consiste en poliisocianatos basados en HMDI, incluyendo derivados condensados de HMDI, tales como uretdionas, biurets, isocianuratos (trimeros) y trimeros asimétricos, etc., muchos de los cuales se comercializan como Desmodur[®] N y Tolonate[®] HDB y Tolonate[®] HDT, y poliisocianatos conocidos como "MDI polimérico". MDI polimérico normalmente es una mezcla de MDI puro y oligómeros de MDI. Se seleccionan poliisocianatos particularmente preferidos del grupo que consiste en HMDI, su trimero de isocianurato, su biuret, trans-1,4-diisocianato de ciclohexilo, diisocianato de para- y meta-xilileno, y diisocianato de tolueno. Más preferiblemente, se selecciona HMDI.

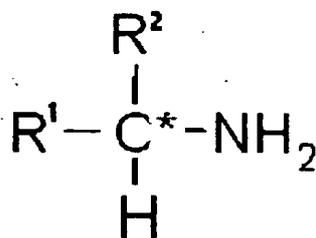
Tal como entenderá el experto en la técnica, también es posible usar poliisocianatos bloqueados de manera convencional que generan dos o más isocianatos *in situ*, siempre que el agente bloqueante, tras su separación, no impida la formación del agente de modificación de la reología según la invención. A lo largo de todo este documento, el termino "poliisocianato" se usa para denominar todos los poliisocianatos y compuestos que generan poliisocianato.

Tal como entenderá también un experto en la técnica, los mismos productos de urea pueden prepararse de un modo inverso, dado que las aminas pueden convertirse en isocianatos, y los isocianatos en aminas. Los productos de tales procedimientos de síntesis "inversa", aunque pueden verse desfavorecidos en cuanto a disponibilidad de las materias primas, también se consideran parte del alcance de la invención.

Según una realización preferida de la invención, las primeras aminas, usadas para preparar el primer producto de poliurea, comprenden mono-aminas. En una realización específica preferida, es preferible que estas aminas sean quirales. Más preferiblemente, las mono-aminas comprenden más del 20%, más preferiblemente más del 50% y lo más preferiblemente más del 80% de aminas quirales.

Ha de entenderse que cualquier mezcla de enantiómeros de aminas quirales puede usarse para preparar un compuesto de poliurea según la invención. Pueden incluso obtenerse buenos resultados si la amina quiral es una mezcla racémica de enantiómeros. Sin embargo, se prefiere que en la derivación del primer compuesto de poliurea (que va a usarse como molde) la amina quiral se proporcione en un exceso enantiomérico significativo. La expresión "exceso enantiomérico" se usa para indicar el exceso de un enantiómero con respecto al material racémico en una muestra que comprende ambos enantiómeros de la amina quiral. El exceso enantiomérico se expresa como un porcentaje: una muestra racémica, es decir, una mezcla 50:50 de ambos enantiómeros, tiene un exceso enantiomérico del 0% y una muestra enantioméricamente pura tiene un exceso enantiomérico del 100%. Se indica que se obtienen habitualmente resultados óptimos a valores en exceso superiores, pero no necesariamente al 100%. El exceso enantiomérico es preferiblemente de al menos el 25%, más preferiblemente al menos el 50% y lo más preferiblemente al menos el 75%.

Preferiblemente, el primer producto de poliurea puede obtenerse haciendo reaccionar uno o más primeros poliisocianatos con aminas quirales de la fórmula general (I) siguiente:



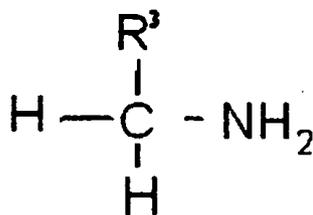
(I)

en la que cada uno de R^1 y R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo que contiene heteroátomo o un hidrocarbilo lineal, cíclico o ramificado, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, y en la que R^1 y R^2 de cada amina quiral son diferentes de manera que el átomo de carbono en la amina es un centro quiral. Más preferiblemente, los sustituyentes R^1 y R^2 se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupos alquilo, arilo, aralquilo y alquenilo $C_1 - C_{25}$ (que contienen opcionalmente heteroátomo). Más preferiblemente, R^2 es un grupo metilo. En el caso en el que cualquiera de los sustituyentes comprende un grupo heteroátomo, el sustituyente está preferiblemente en forma de una unidad de éter.

Es posible que los sustituyentes R^1 y R^2 puedan tomarse junto con el carbono quiral C^* al que están unidos y formar un anillo sustituido o no sustituido que contiene de 4 a 8 átomos de carbono, siempre que dicho anillo sea tal que la quiralidad se mantiene en el átomo de carbono C^* .

En una realización preferida de la invención, la amina quiral usada en la derivación del primer compuesto de poliurea comprende alfa-metilbencilamina (AMBA) o aminoácidos y derivados, en particular, ésteres de los mismos. Pueden seleccionarse derivados de aminoácidos activos adecuados para su uso en este sentido - preferiblemente en su configuración que se produce de manera natural, del grupo que consiste en: alanina (Ala), ácido aminobutírico (Abu), arginina (Arg), asparaginas (Asn), ácido aspártico (Asp), cisteína (Cys), ácido glutámico (Glu), glutamina (Gln), histidina (His), homocisteína (Hcy), isoleucina (Ile), leucina (Leu), lisina (Lys), metionina (Met), norleucina (Nle) norvalina (Nva), ornitina (Orn), fenilalanina (Phe), serina (Ser), treonina (Thr), triptófano (Trp), tirosina (Tyr), valina (Val), derivados de éster y sales de los mismos.

Según una realización preferida de la invención las aminas usadas para derivar el segundo compuesto de poliurea tiene la fórmula general (II):



(II)

5 en la que R³ se selecciona del grupo que consiste en un grupo que contiene heteroátomo o un hidrocarbilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado.

Preferiblemente, las segundas aminas se seleccionan del grupo que consiste en bencilaminas, n-alquilaminas, y alquilaminas sustituidas o no sustituidas con grupos sustituyentes aromático. Más preferiblemente, la segunda amina comprende bencilamina (BA), hexilamina, 2-fenetilamina y aminometilpiridina (AMP).

10 En la determinación de la distinción entre las morfologías de los compuestos de poliurea primero y segundo en aquella realización en la que la primera amina comprende una amina quiral, se ha encontrado que pueden obtenerse resultados óptimos si el sustituyente R¹ de la amina I es sustancialmente isomorfo con R³ de la amina II. Tal como se usa en el presente documento, sustancialmente isomorfo significa que el tamaño de los sustituyentes R¹ y R³ es sustancialmente igual.

15 En la generación de los compuestos de poliurea primero y segundo, la razón del número de grupos amino de los compuestos de amino con respecto al número de grupos isocianato (generados) puede estar en el intervalo de 0,7 a 1,5, Preferiblemente, la razón es de aproximadamente 0,9 a 1,1.

20 La reacción entre cada isocianato y cada componente de amina puede llevarse a cabo de cualquier modo elegido arbitrariamente combinando los componentes de reacción, opcionalmente a temperaturas elevadas, tal como resultará evidente para un experto en la técnica. Se prefiere que la reacción se lleve a cabo a temperaturas en el intervalo de 0°C a 150°C, más particularmente en el intervalo de 20°C a 80°C. Aunque en general los componentes de reacción se combinan de cualquier manera elegida arbitrariamente, cada isocianato se añade preferiblemente a cada componente de amina, lo que puede realizarse en varias etapas, si se desea. Opcionalmente, la reacción puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente inerte, por ejemplo acetona, metil isobutil cetona, N-metilpirrolidona, benceno, tolueno, xileno, o un hidrocarburo alifático tal como éter de petróleo, alcoholes y agua, o mezclas de los mismos, o en presencia de un aglutinante para la formulación de recubrimiento final o cualquier otro componente de formulación de recubrimiento. En el presente documento el termino "inerte" indica que el disolvente no interfiere significativamente en el proceso de formación de la poliurea, lo que significa que la cantidad de poliurea formada cuando el disolvente esta presente es al menos el 80% de la cantidad producida cuando el disolvente no esta presente. Es también posible que pequeñas cantidades de componentes correactivos se empleen de manera intencionada en su reacción para actuar como modificadores de la cristalización, y más particularmente para modificar los tamaños de cristal tras la precipitación o la estabilidad coloidal de los cristales resultantes.

35 El compuesto de molde se forma mediante la precipitación secuencial del segundo compuesto de poliurea en presencia del primer coloide de poliurea. El experto en la técnica sería consciente de varias permutaciones de reacciones *in situ* y *ex situ* mediante las que podría lograrse esto. Sin limitarse a la misma, una primera metodología es que los primeros compuestos de poliurea pueden formarse mediante la reacción de los componentes *in situ*, preferiblemente en presencia de un entorno de aglutinante polimérico, y precipitarse en un primer recipiente de reacción al que se añaden luego la segunda amina y el isocianato, se hacen reaccionar y precipita el producto de los mismos. En una realización de este tipo, es imprescindible que al primer precipitado no se le permita sedimentar en el recipiente de reacción; muchos primeros compuestos de poliurea finos según esta invención no sedimentarían realmente sino que cuando sea necesario pueden mantenerse en un estado dispersado por medios tales como mezclado o agitación. En una metodología alternativa, pueden prepararse disoluciones del primer compuesto de poliurea independientemente y mezclarse con el entorno de resina para precipitar y formar el coloide simiente de la etapa 1, El segundo compuesto de poliurea también puede prepararse independientemente y mezclarse como una disolución en un disolvente adecuado para precipitar en presencia del coloide de la etapa 1, independientemente de la ruta usada para preparar dicho primer compuesto de poliurea.

45 Es posible que las segundas poliureas se puedan dejarse cristalizar tras un cambio significativo en el entorno y las condiciones con respecto a las empleadas para la cristalización del primer compuesto de poliurea, por

ejemplo mediante la adición de componentes extra (tales como resinas y codisolventes) o cambiando la temperatura o viscosidad.

5 La preparación de cada uno de los compuestos de poliurea primero y segundo también puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de un aglutinante y sin duda se prefiere que el primer compuesto de poliurea se prepare como un coloide en el entorno de resina huésped. Esto puede realizarse mezclando una mezcla del aglutinante y el isocianato con los componentes de amina o mezclando los isocianatos con una mezcla del aglutinante y los componentes de amina, o mezclando dos mezclas de aglutinante con componentes de amina y componentes de NCO, respectivamente. Será obvio que si el aglutinante es altamente reactivo con o bien las aminas o bien el isocianato, el aglutinante y ese compuesto susceptible particular no pueden mezclarse previamente. Mediante la expresión "altamente reactivo" quiere decirse en el presente documento que más del 30% de la amina o el isocianato susceptible reacciona con el aglutinante antes de que el derivado de aminoácido y el isocianato se mezclen con el fin de preparar el agente de modificación de la reología. La operación de mezclado puede llevarse a cabo de cualquier manera conveniente, agitando los reactivos vigorosamente, en un proceso discontinuo o en uno continuo. Los componentes de amina pueden añadirse al isocianato o el isocianato puede añadirse a los componentes de amina, lo que sea lo más conveniente. Si se usa un aglutinante y o bien los componentes de amina o bien el isocianato es altamente reactivo con el aglutinante, entonces el compuesto que es el más reactivo con el aglutinante se añade preferiblemente a la mezcla del aglutinante con el compuesto que es menos reactivo con el aglutinante.

20 En una realización preferida de la invención, los compuestos de poliurea de molde se producen en el componente de curado o aglutinante de la composición de recubrimiento final en una concentración tan baja que la dispersión del aglutinante todavía puede manejarse como un fluido y puede usarse posteriormente en la composición de recubrimiento, opcionalmente usando además un aglutinante, componente de curado y/u otros aditivos (convencionales). Cuando el agente de modificación de la reología se produce en el aglutinante, preferiblemente se prepara a una temperatura en el intervalo de 20-80°C, con agitación adecuada.

25 El proceso para introducir los componentes de urea de molde en un entorno de resina huésped puede ser continuo o discontinuo.

30 La invención se refiere además al uso del compuesto de poliurea molde tal como se describió anteriormente como agente de modificación de la reología, en particular en recubrimientos, adhesivos, tintas de impresión, detergentes, papel, cartón, materiales textiles, materiales de construcción, plásticos de ingeniería, pigmentos, líquidos mineros o cosméticos. El uso más importante del compuesto de poliurea es como agente de control del descolgamiento en una composición de recubrimiento.

35 La invención además se refiere también a una composición de recubrimiento que comprende un aglutinante y, como agente de control del descolgamiento, un compuesto de poliurea o una composición de agente de control del descolgamiento según la invención. La composición de recubrimiento comprende preferiblemente entre el 0,05 y el 4 por ciento en peso (%) del compuesto de poliurea (basado en el peso de sólidos totales de la composición de recubrimiento) y más preferiblemente entre el 0,05 y el 2% en peso. La invención también se refiere a un recubrimiento preparado a partir de una composición de recubrimiento según la invención. Estos recubrimientos tienen una mejor combinación de resistencia al descolgamiento y aspecto óptico.

40 La composición de recubrimiento se prepara mezclando el compuesto de poliurea de molde, el aglutinante y otros componentes opcionales de la composición de recubrimiento. Preferiblemente, se emplea una mezcla madre de una composición de agente de control del descolgamiento que comprende el compuesto de poliurea de molde dispersado en un material aglutinante a la que pueden añadirse componentes adicionales. Una mezcla madre de este tipo puede comprender el aglutinante, un disolvente y del 0,1 al 10% en peso, preferiblemente del 0,2 al 7% en peso y lo más preferiblemente entre el 0,5 y el 5% en peso (en relación con el peso de sólidos totales de la composición) del compuesto de poliurea, que está dispersado en el aglutinante. El contenido en aglutinante es preferiblemente de entre el 50 y el 80% en peso (en relación con el peso de sólidos totales de la composición) y puede contener otros adyuvantes tales como dispersantes. Esta composición de SCA de mezcla madre puede manejarse como un fluido y puede mezclarse fácilmente con una composición de recubrimiento.

50 Aunque se prevé que el compuesto de poliurea de molde pueda añadirse también a una composición de recubrimiento de diversos modos diferentes, el aglutinante puede mezclarse con cantidades tales del isocianato y los reactivos de amina que, al término de las etapas de reacción secuenciales, se obtiene una mezcla como un material de tipo sólido, que puede usarse como la mezcla madre mencionada anteriormente. El aglutinante puede añadirse a la etapa de la reacción produciendo el primer compuesto de poliurea. Alternativamente, puede añadirse antes, durante o después de las etapas de reacción que producen el segundo compuesto de poliurea y precipitan este compuesto sobre el primer compuesto de poliurea. La mezcla resultante puede consistir en entre 5 y 99, preferiblemente entre 6 y 50, y más preferiblemente entre 7 y 25, partes en peso del agente de modificación de la reología con respecto a entre 95 y 1, preferiblemente entre 94 y 50, más preferiblemente entre 93 y 75 partes en peso del aglutinante. Opcionalmente, pueden añadirse diluyentes o adyuvantes adicionales a la mezcla para derivar la mezcla madre.

El aglutinante que puede tixotropizarse según la invención puede ser como norma cualquier aglutinante elegido arbitrariamente. Sin embargo, los ejemplos adecuados incluyen poliésteres, poliuretanos, resinas alquídicas, resinas acrílicas, resinas epoxídicas, resinas de poliéster insaturadas que pueden mezclarse opcionalmente con estireno y/o uno o más otros compuestos monoméricos, por ejemplo, un monómero de (met)acrilato o un compuesto de alilo. Grupos funcionales en los aglutinantes pueden comprender grupos hidroxilo, grupos ácidos, grupos carbamato, grupos epoxi, grupos (met)acrilato, grupos éter reactivos, grupos isocianato (bloqueados), grupos ceto, grupos amina, grupos hidrazida, grupos alilo y otros grupos insaturados. Los aglutinantes mencionados anteriormente pueden transportarse con agua o disolvente como disoluciones o como dispersiones en estos disolventes, o alternativamente pueden suministrarse sin ningún disolvente. Los aglutinantes en la composición de recubrimiento final y en la mezcla madre del agente de modificación de la reología puede ser de composición igual o diferente.

Aunque se desea menos, las composiciones de curado o aglutinante que comprenden el agente de modificación de la reología también pueden prepararse o modificarse en presencia de dicho agente de modificación de la reología o preparando el aglutinante o compuesto de curado así como el agente de modificación de la reología al mismo tiempo. El experto no tendrá problemas en combinar el agente de modificación de la reología, o los materiales de partida para un agente de modificación de la reología, con los materiales de partida para el aglutinante o el compuesto de curado, con reacción posterior para formar las composiciones de curado o aglutinante que contienen el agente de modificación de la reología.

La invención se refiere además a composiciones de recubrimiento que comprenden un aglutinante y el agente de modificación de la reología según la invención. Cuando el agente de modificación de reología se usa para formular composiciones de recubrimiento, las composiciones de recubrimiento resultantes muestran una reología mejorada, en el presente documento denominada tixotrópica, y pueden tener un aspecto opaco, opalescente o incluso transparente, dependiendo del tamaño y el índice de refracción de las partículas dispersadas del agente de modificación de la reología.

Opcionalmente, pueden estar presentes aditivos convencionales en cualquiera de las composiciones de recubrimiento de la presente invención, tales como otros coaglutinantes, agentes de reticulación, aditivos de dispersión y/o disolventes, dispersantes de pigmentos, colorantes, pigmentos, nanopartículas, aditivos de curado UV, aditivos de flujo, otros aditivos de control de la reología, disolventes y aceleradores para la reacción de curado, por ejemplo compuestos ácidos tales como ácido p-toluenosulfónico o productos bloqueados de los mismos. Las composiciones de recubrimiento pueden comprender otros agentes de modificación de la reología convencionales que pueden ser a base de disolvente o sin disolvente. En otra realización, los otros agentes de modificación de la reología convencionales son líquidos a base de agua.

Las composiciones de recubrimiento tixotrópicas pueden aplicarse a un sustrato de cualquier manera deseada, por ejemplo mediante aplicación con rodillos, pulverización neumática o electrostática, cepillado, rociado, colada e inmersión.

El grado en el que se cambia la reología depende, entre otros, de la proporción y la naturaleza del compuesto de poliurea de molde y los componentes de la composición. Como norma, el grado deseado de tixotropía puede obtenerse empleando el agente de modificación de la reología preferiblemente en una cantidad de al menos el 0,01%, más preferiblemente al menos el 0,05%, incluso más preferiblemente al menos el 0,10% y lo más preferiblemente al menos el 0,15%, y preferiblemente de como máximo el 30%, más preferiblemente como máximo el 10%, incluso más preferiblemente como máximo el 3% y lo más preferiblemente como máximo el 1,5%, basado en el peso total de la composición.

Las composiciones tixotrópicas según la invención pueden contener disolventes polares y/o no polares. Preferiblemente, la tixotropía se presenta no sólo a temperatura ambiente sino también a temperatura elevada antes de que disminuya, de modo que el agente de modificación de la reología según la invención es adecuado para su uso a temperatura ambiente y en el secado de pinturas (curado), por ejemplo en el intervalo de 25°C a 250°C, preferiblemente menos de 165°C durante entre 2 y 120 minutos.

Los agentes de modificación de la reología pueden usarse en todos los tipos de formulaciones de recubrimiento termoplásticas y de reticulación; preferiblemente se usan en composiciones de recubrimiento basadas en curado de polioli-isocianato (incluyendo todos los isocianatos bloqueados, y compuestos como Cylink 2000 (® Cytec) en los que las funciones OH pueden intercambiarse en los grupos carbamato), curado de polioli con agentes de reticulación a base de formaldehído (por ejemplo los tipos de melamina-formaldehído comúnmente usados), policarbamatos con agentes de reticulación a base de formaldehído, aminas impedidas estéricamente (por ejemplo Desmophen® NH 1220, Desmophen® NH 1420 y Desmophen® NH 1521) con isocianatos, tioles con isocianatos, composiciones de recubrimiento a base de (met)acrilato, composiciones de recubrimiento curables con epóxidos (usando ácidos, anhídridos o aminas como agentes de reticulación), y cualquier sistema que combine más que una de estas químicas, denominándose éstas últimas composiciones de recubrimiento curables híbridas (por ejemplo sistemas a base de acrilato integrados en un sistema de curado de OH-NCO). Otras químicas de reticulación que pueden usarse en combinación con los agentes de control de la reología de la invención se basan en aglutinantes ceto-funcionales, o aglutinantes acetoacetoxi-funcionales, o aglutinantes que pueden curar a través de un

mecanismo oxidativo (por ejemplo usando poliésteres insaturados), o mediante un mecanismo por radicales desencadenado por un iniciador térmico de radicales, un sistema de fotoiniciación o radiación de alta energía.

5 Según una realización preferida de la invención, un procedimiento para curar una composición de recubrimiento que comprende el compuesto de poliurea de molde (agente tixotrópico), un aglutinante y/o un disolvente comprende calentar dicha composición hasta una temperatura de curado (T_{curado}) seleccionada de manera que la temperatura de curado es mayor que la temperatura de disolución del primer producto de reacción de poliurea ($T_{\text{curado}} > T_{m1}$) comprendido dentro de dicho agente tixotrópico, pero menor que la temperatura de disolución del segundo producto de reacción de poliurea ($T_{\text{curado}} < T_{m2}$) comprendido dentro de dicho agente tixotrópico.

10 Junto con las aplicaciones de recubrimiento, otras aplicaciones en las que los agentes de control de la reología de la invención pueden usarse son adhesivos, tintas de impresión, por ejemplo en aplicaciones de serigrafía o aplicaciones antivaho, detergentes y aplicaciones de limpieza, industrias del papel y cartón, aplicaciones de materiales textiles, cuero y alfombras, compuestos de construcción, composiciones de pigmentos, minería y cosméticos.

Ejemplos

15 Se describirán ahora ejemplos de los productos de la invención y ejemplos comparativos a modo de ilustración solamente, y no para limitar la invención. Los ejemplos se describirán con referencia a las figuras adjuntas en las que:

20 La figura 1 ilustra la extensibilidad comparativa (tras 100 s a 0,5 Pa) de un producto de poliurea de molde según esta invención y tanto un compuesto de poliurea sencillo como una mezcla de dos de tales compuestos.

La figura 2 es una micrografía electrónica de barrido de un compuesto de poliurea de molde según esta invención. La imagen se registró 4000 aumentos.

La figura 3 es una micrografía electrónica de barrido de un primer compuesto de poliurea preparado según la técnica anterior. La imagen se registró a 4000 aumentos.

25 La figura 4 es una micrografía electrónica de barrido de un segundo compuesto de poliurea preparado según la técnica anterior. La imagen se registró a xxxx aumentos (y como tal se solicita al lector indicar la diferencia en escala de las estructuras mostradas en la misma).

30 La figura 5 es un gráfico que ilustra el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de un producto de poliurea de molde según la presente invención y que compara esto con sus correspondientes efectos sobre compuestos de poliurea que no son de molde y combinados.

La figura 6 ilustra los resultados de una denominada "prueba de ondas" en la que se siguen los desplazamientos de los perfiles de superficie original de un recubrimiento preparado según esta invención y dos recubrimientos de la técnica anterior como una función del tiempo.

35 La figura 7 ilustra los resultados de una prueba de onda de caída adicional en la que se siguen los desplazamientos de los perfiles de superficie original de cuatro recubrimientos (con moldes diferentes) preparadas según esta invención y un recubrimiento de la técnica anterior como una función del tiempo.

40 La figura 8 compara la pseudoplasticidad de tres formulaciones, tanto recientes como envejecidas durante un periodo de tiempo dado, en la que dos de las formulaciones comprenden productos de poliurea preparados según la presente invención y la tercera se prepara con un compuesto de poliurea conocido en la técnica anterior.

Los compuestos a los que se hace referencia en el ejemplo y los ejemplos comparativos son compuestos disponibles industrialmente reconocidos usados comúnmente en la fabricación de compuestos de poliurea:

45 formulaciones de Setalux™, Setal™ y Setamina™ están todas disponibles de Nuplex Resins y en las que: i) Setal™ 166 SS-80 comprende un 80% de poliéster polioliol en acetato de butilo/o-xileno; ii) Setalux™ 1715 VX-7 comprende un 74% de resina de poliéster saturado en Solvesso 100/o-xileno; iii) Setalux™ 1767 VV-65 comprende un 67% de polioliol acrílico en Solvesso 100; iv) Setalux™ 1757 VX-70 comprende un 70% de copolímero acrílico hidroxilado termoendurecible en Solvesso 100; v) Setalux™ 1760 VB-64 comprende un 64% de copolímero acrílico hidroxilado termoendurecible en Solvesso 100/n-butanol; vi) Setalux™ 8503 SS-60 comprende un 60% de resina acrílica epoxi-funcional en acetato de butilo; vii) Setamine™ US138
50 comprende una resina de melamina-formaldehído butilada.

Formulaciones de Solvesso™ son hidrocarburos aromáticos disponibles de ExxonMobil Chemicals;

Cymel™ 303 es una resina de melamina metilada disponible de Cytec Industries;

Nacure™ 5225 es una disolución de ácido dodecilbencenosulfónico (ADDBS) en isopropanol (IPA) disponible de King Industries U.S.A.; y

Tolonate™ es un agente de reticulación de isocianato disponible de Rhodia PPMC.

5 (El registro de las marcas comerciales anteriores está admitido de manera que el superíndice TM se omitirá a continuación en el presente documento).

Además, en el presente documento se utilizarán las siguientes abreviaturas comunes:

HDI: diisocianato de hexametileno

AMBA: alfa (α -)metilbencilamina

BA: bencilamina

10 L-alabu: éster butílico de L-alanina

Los prefijos R-, S- (empleados en el presente documento para aminas) y L- (empleado en el presente documento para aminoácidos) se usan según su significado normal en la nomenclatura de centros estereogénicos.

Preparación de las formulaciones:

15 En el ejemplo y los ejemplos comparativos descritos a continuación, se prepararon diversos agentes de control del descolgamiento para composiciones de recubrimiento haciendo reaccionar poliisocianatos y monoaminas en presencia de un aglutinante de polioliol (denominada a continuación en el presente documento mezcla de polioliol-SCA).

20 Se prepararon formulaciones de polioliol de un componente (1K) combinando la mezcla de polioliol-SCA relevante con una cantidad de polioliol no modificado de la misma naturaleza, y una cantidad de Setamine US138, en una razón de 70/30 en peso seco (polioliol/agente reticulante de melamina), y se diluyó adicionalmente con Solvesso 100 hasta una formulación con una viscosidad a alta cizalladura de 700 mPas; esto es un nivel de viscosidad que se supone que es típico de una pintura que se pulveriza y llega al sustrato. La cantidad de SCA notificada se basa en la cantidad de amina e isocianato usada, en relación con el peso seco total.

25 Se prepararon formulaciones de polioliol 2K combinando la mezcla de polioliol-SCA relevante con una cantidad de polioliol no modificado de la misma naturaleza, una cantidad de agente reticulante de isocianato Tolonate HDT, en una razón para obtener una estequiometría de OH-NCO de aproximadamente 1. Se diluyó adicionalmente esta mezcla con acetato de butilo para obtener una viscosidad a alta cizalladura de 700 mPas. La cantidad de SCA notificada es la basada en el peso seco total.

30 Se preparó la formulación de ácido epoxídico combinando una cantidad relevante resinas epoxi-funcionales con modificación con SCA con una cantidad de la misma resina epoxi-funcional no modificada, y una disolución de triácido preparada según la preparación C de la solicitud de patente europea n.º EP-A-0275138 (cuya descripción se incorpora al presente documento) con el fin de obtener una estequiometría 1:1 de grupos ácidos y epoxi. Esta formulación se diluyó adicionalmente con acetato de butilo para obtener una viscosidad a alta cizalladura de 700 mPas.

35 Se llevaron a cabo mediciones de extensibilidad a temperatura ambiente en un reómetro de tensión controlada, tras un corto tratamiento a alta cizalladura para romper todas las estructuras reológicas presentes, a una tensión de corte constante de 0,5 Pa, simulando efectos gravitacionales sobre una película húmeda vertical de grosor típico. El cumplimiento se considera proporcional a la cantidad acumulativa de flujo presentada por la película húmeda a temperatura ambiente.

40 Para todos los ejemplos a continuación en el presente documento (a diferencia de los ejemplos comparativos que consisten sólo en compuestos de poliurea de la segunda etapa) las formulaciones de recubrimiento obtenidas, así como los recubrimientos resultantes eran ópticamente transparentes y estaban libres de opacidad, ilustrando este aspecto una importante ventaja de los materiales preparados según la invención.

Ejemplo 1

45 (90/10) S/R-AMBA+HDI / BA+HDI en Setal 166 SS-80 (1:1)

50 Se añadieron 100,0 g de Setal 166 SS-80 en un reactor, y se mezclaron con 0,06 g (0,5 mmoles) de R-(+)- α -metilbencilamina y 0,58 g (4,8 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,46 g (2,7 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,60 g (5,6 mmoles) de bencilamina. Se añadió una mezcla de 0,49 g (2,91 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno y

0,49 g de acetato de butilo al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 1000 rpm.

Ejemplo 1A

(90/10) S/R-AMBA+HDI / BA+HDI en Setal 166 SS-80 (1:1)

- 5 Se añadieron 100,0 g de Setal 166 SS-80 en un reactor, y se mezclaron con 0,06 g (0,50 mmoles) de R-(+)- α -metilbencilamina y 0,58 g (4,8 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,46 g (2,7 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 5 minutos se añadieron 0,60 g (5,6 mmoles) de bencilamina. Se agitó la mezcla durante 2 minutos adicionales a 1000 rpm. Se elevó la velocidad de agitación hasta 1500 rpm y se añadieron 0,50 g (2,97 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 1000 rpm.

Ejemplo comparativo 1

BA+HDI en Setal 166 SS-80

- 15 Se añadieron 100,0 g de Setal 166 SS-80 en un reactor, y se mezclaron con 1,22 g (11,4 mmoles) de bencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 5 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,99 g (5,9 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm y fue de naturaleza turbia.

Ejemplo comparativo 2

- 20 (90/10) S/R-AMBA+HDI en Setal 166 SS-80

- 25 Se añadieron 100,0 g de Setal 166 SS-80 en un reactor, y se mezclaron con 0,14 g (1,15 mmoles) de R-(+)- α -metilbencilamina y 1,16 g (9,6 mmoles) de S-(-)-alfa metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 5 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,93 g (5,5 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm.

- 30 Se prepararon formulaciones (2K) de los materiales del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 y 2 basadas en Setal 166 y Tolonato HDT (agentes de reticulación de isocianato), tal como se describió anteriormente. En la figura 1 se muestran las extensibilidades medidas para los diversos ejemplos en las formulaciones que tienen niveles de SCA variables. Las formulaciones derivadas del ejemplo comparativo 1 no se incluyen en la figura 1 porque se encontró que eran considerablemente menos activas reológicamente; incluso a un nivel de 1,2% de SCA, se encontró una extensibilidad $>90 \text{ Pa}^{-1}$. La característica más importante de la figura 1 es que los valores de extensibilidad de la formulación basada en el ejemplo 1, y que emplea SCA de molde, son incluso menores que el de SAMBA-HDI puro a todos los niveles de SCA sometidos a prueba.

- 35 En la figura 2 se ilustra la morfología de SCA "de molde" tal como se describe en el ejemplo 1. Puede observarse que corresponde estrechamente en forma y finura a las de SAMBA-HDI (figura 3), y no a las de BA-HDI (figura 4), aunque este último compuesto constituye la mitad del material de urea. Aparentemente, se tuvo éxito al hacer crecer BA-HDI en SAMBA-HDI preformado, transfiriendo así la morfología favorable de este último en BA-HDI.

- 40 Esta morfología ilustrada en las figuras 2 a 4 tiene efecto en la transparencia de las muestras que contienen SCA. Mientras que la formulación de BA-HDI tiene un carácter turbio a temperatura ambiente, el material de molde tiene una transparencia mucho mayor, similar a la del ejemplo comparativo de SAMBA-HDI. Esta transparencia puede ser una gran ventaja si las formulaciones se curan en condiciones en las que no todas las partículas de SCA desaparecen por disolución o reacción.

- 45 Un efecto adicional del SCA en dos fases del ejemplo 1 se ilustra en la figura 5, en la que se miden las viscosidades de las formulaciones derivadas del ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 3 (en ausencia de agente de reticulación) como una función de la temperatura en un reómetro, tras permitir una acumulación en la estructura durante 5 minutos bajo una tensión de corte de 0,5 Pa a temperatura ambiente, para imitar el efecto en un horno de curado. La figura 5 ilustra que mientras que el ejemplo comparativo 1 mantiene su estructura hasta una alta temperatura, el ejemplo comparativo 2 pierde su eficacia en una fase más temprana durante el ciclo de calentamiento, presumiblemente debido a su bajo punto de fusión. El comportamiento de la temperatura de SAMBA-HDI/BA-HDI de molde es diferente porque su estructura se mantiene sustancialmente hasta una temperatura intermedia. Este efecto indica que es posible ajustar la temperatura del colapso estructural efectivo de la estructura reológica del SCA de poliurea de molde.

Ejemplo 2

(90/10) S/R-AMBA+HDI / BA+HDI en Setal 166 SS-80 (1:1)

5 Se añadieron 100,0 g de Setal 166 SS-80 en un reactor, y se mezclaron con 0,06 g (0,5 mmoles) de R-(+)- α -metilbencilamina y 0,58 g (4,8 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,46 g (2,7 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,60 g (5,6 mmoles) de bencilamina. Se añadió una mezcla de 0,49 g (2,9 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno y 0,49 g de acetato de butilo al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 1000 rpm.

Ejemplo 3

(90/10) S/R-AMBA+HDI / BA+HDI en Setal 166 SS-80 (1:2)

15 Se añadieron 100,0 g de Setal 166 SS-80 en un reactor, y se mezclaron con 0,04 g (0,33 mmoles) de R-(+)- α -metilbencilamina y 0,38 g (3,1 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,30 g (1,8 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,81 g (7,6 mmoles) de bencilamina. Se añadió una mezcla de 0,65 g (3,9 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno y 0,65 g de acetato de butilo al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 1000 rpm.

Ejemplo 4

(90/10) S/R-AMBA+HDI / BA+HDI en Setal 166 SS-80 (1:3)

25 Se añadieron 100,0 g de Setal 166 SS-80 en un reactor, y se mezclaron con 0,03 g (0,25 mmoles) de R-(+)- α -metilbencilamina y 0,29 g (2,4 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,23 g (1,4 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,91 g (8,5 mmoles) de bencilamina. Se añadió una mezcla de 0,74 g (4,4 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno y 0,74 g acetato de butilo al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 1000 rpm.

35 Los materiales de los ejemplos 2 a 4 (que varían en cuanto a la cantidad relativa de material de SAMBA-HDI usado para el material de BA-HDI crecido en el) se formularon como recubrimientos de isocianato de polioli 2K de los que las extensibilidades respectivas se registraron a una tensión de corte de 0,5 Pa. Los valores se enumeran en la tabla 1, y pueden compararse con los mostrados en la figura 1. Pueden compararse los ejemplos 1a y 2 ya que solo difieren en los detalles de procedimiento del procedimiento en dos fases; ambos dan valores de extensibilidad muy bajos.

Tabla 1

Formulación 2K de SCA de Setal 166 basada en:	Extensibilidad tras 100 s. a 0,5 Pa, (1/Pa)	
	1,2% de SCA	0,5% de SCA
Ejemplo 1a - 1:1 de molde	0,59	-
Ejemplo 2 - 1:1 de molde	1,53	23,6
Ejemplo 3 - 1:3 de molde	1,24	-
Ejemplo 4 - 1:4 de molde	1,35	24,2

40 Puede observarse que la extensibilidad de evaporación instantánea sigue siendo muy baja, aunque la cantidad de urea de nucleación de SAMBA-HDI se reduce hasta el 25% del total SCA.

Ejemplo 5

(90/10) S/R-AMBA+HDI / BA+HDI en Setalux 1715 VX-74 (1:1)

5 Se añadieron 125,00 g de Setalux 1715 VX-74 en un reactor, y se mezclaron con 0,07 g (0,6 mmoles) de R-(+)- α -metilbencilamina y 0,67 g (5,5 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,53 g (3,15 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,70 g (6,5 mmoles) de bencilamina. Se añadió una mezcla de 0,56 g (3,3 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno y 0,56 g de acetato de butilo al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 1000 rpm.

Ejemplo comparativo 3

10 S-AMBA+HDI en Setalux 1715 VX-74

Se añadieron 100,0 g de Setalux 1715 VX-74 en un reactor, y se mezclaron con 1,19 g (9,82 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,85 g (5,1 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm.

15 Ejemplo comparativo 4

BA+HDI en Setalux 1715 VX-74

20 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1715 VX-74 en un reactor, y se mezclaron con 1,13 g (10,5 mmoles) de bencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,92 g (5,5 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm y fue de naturaleza turbia.

Se prepararon formulaciones ("1K") basadas en el ejemplo 5 de resina de Setalux 1715, y los ejemplos comparativos 3 y 4, con Setamine US138 y se sometieron a prueba a prueba en un experimento de extensibilidad. Los resultados se enumeran en la tabla 2.

Tabla 2

Formulación 1K de 1,2% de SCA de Setalux 1715 basada en:	Extensibilidad tras 100 s a 0,5 Pa (1/Pa)
Ejemplo 5 - 1:1 de molde	1,53
Ejemplo comparativo 3	15,8
Ejemplo comparativo 4	36,4

25 Puede observarse que también en una formulación 1K de este tipo, el SCA de molde del ejemplo 5 es más eficaz reduciendo la extensibilidad de evaporación instantánea que cualquier componente preparados por separado.

Ejemplo 6

S-AMBA+HDI / BA+HDI en Setalux 1767 VV-65 (1:1)

30 Se añadieron 600 g de Setalux 1767 VV-65 en un reactor, y se mezclaron con 4,40 g (36,3 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 5 minutos. Se elevó la temperatura hasta 40°C en estos 5 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 3,14 g (18,7 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante un 1 minuto y 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Luego se redujo la velocidad de agitación hasta 1500 rpm y tras 5 minutos se añadieron 4,18 g (39,0 mmoles) de bencilamina. Esto se mezcló durante 2 minutos y 30 segundos a 1500 rpm. Se añadió una mezcla de 3,38 g (20,1 moles) de 1,6-diisocianato de hexametileno y 3,4 g de Solvesso 100 al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 2 minutos adicionales a 1000 rpm.

Ejemplo comparativo 5

3,75% de S-AMBA+HDI en Setalux 1767 VV-65

40 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1767 VV-65 en un reactor, y se mezclaron con 1,49 g (12,3 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 1,07 g (6,36 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm.

Ejemplo comparativo 6

3,75% de BA+HDI en Setalux 1767 VV-65

5 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1767 VV-65 en un reactor, y se mezclaron con 1,42 g (11,7 mmoles) de bencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 1,15 g (6,8 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm y fue de naturaleza turbia.

10 Se prepararon formulaciones 2K (que contenían NCO) basadas en Setalux 1767, usando los ejemplos y los ejemplos comparativos descritos anteriormente. Los resultados, en lo que se refiere a la extensibilidad de evaporación instantánea, se enumeran en la tabla 3, e ilustran la actividad mejorada de SCA de molde con respecto a ambos componentes individuales.

Tabla 3

Formulación 1K de 1,2% de SCA de Setalux 1767 basada en:	Extensibilidad tras 100 s a 0,5 Pa (1/Pa)
Ejemplo 6 - 1:1 de molde	8,4
Ejemplo comparativo 5	26,4
Ejemplo comparativo 6	140,0

Ejemplo 7

(90/10) S/R-AMBA+HDI / BA+HDI en Setalux 1757 VV-70 (1:1)

15 Se añadieron 125,0 g de Setalux 1757 VV-70 en un reactor, y se mezclaron con 0,07 g (0,58 mmoles) de R-(+)- α -metilbencilamina y 0,63 g (5,2 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,50 g (3,0 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,66 g (6,2 mmoles) de bencilamina. Se agitó la mezcla durante 2 minutos adicionales a 1000 rpm. Se añadió una mezcla de 0,53 g (3,15 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno y 0,53 g de acetato de butilo al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 60 segundos adicionales a 1000 rpm.

Ejemplo comparativo 7

S-AMBA+HDI en Setalux 1757 VV-70

25 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1757 VV-70 en un reactor, y se mezclaron con 1,13 g (9,32 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,82 g (4,88 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm.

Ejemplo comparativo 8

30 2,66% de BA+HDI en Setalux 1757 VV-70

Se añadieron 100,0 g de Setalux 1757 VV-70 en un reactor, y se mezclaron con 1,06 g (9,9 mmoles) de bencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,87 g (5,2 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm y fue de naturaleza turbia.

35 Se prepararon formulaciones 1K (que contenían el agente de reticulación de melamina-formaldehído Setamine US 138) basadas en Setalux 1757, usando los ejemplos y los ejemplos comparativos descritos anteriormente. Los resultados, en lo que se refiere a la extensibilidad de evaporación instantánea, se enumeran en la tabla 4 que ilustra la actividad mejorada del SCA de molde cuando se compara con ambos componentes individuales.

Tabla 4

Formulación 1K de 1,2% de SCA de Setalux 1757 basada en:	Extensibilidad tras 100 s a 0,5 Pa (1/Pa)
Ejemplo 7 - 1:1 de molde	4,1
Ejemplo comparativo 7	16,0
Ejemplo comparativo 8	48,0

5 Las mismas formulaciones también se sometieron a prueba usando el llamado establecimiento de onda de caída. En este experimento, el desplazamiento de un perfil de superficie original debido a la atracción gravitacional puede seguirse como una función del tiempo. Estos experimentos incluyen el efecto de la evaporación, así como imitan un tiempo de evaporación instantánea realista a temperatura ambiente, seguido por un ciclo de calentamiento. Puede determinarse el desplazamiento de onda tanto en el periodo de evaporación instantánea (5 minutos), así como durante el calentamiento (hasta 140°C, a una velocidad inicial de 30°C/min). Los resultados se muestran en la figura 6: esto indica que el material de combinación de molde presentan baja fluidez durante la evaporación instantánea y que su flujo comienza en el horno algo más tarde que el de la SAMBA-HDI; sin embargo, su cantidad acumulativa de flujo en el horno es intermedia entre la de los dos ejemplos comparativos. Es posible controlar la cantidad de flujo en las últimas fases del procedimiento de curado mediante los materiales según la invención, y la razón de los dos materiales usados. Se cree que este control del flujo en las últimas fases del procedimiento de curado es útil para obtener el mejor aspecto posible.

Ejemplo 8

15 3,75% de S-AMBA+HDI / AMP+HDI en Setalux 1760 VB-64 (1:1)

20 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1760 VB-64 en un reactor, y se mezclaron con 0,72 g (5,9 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,52 g (3,1 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,69 g (6,4 mmoles) de 3-(aminometil)piridina (AMP). Se añadió una mezcla de 0,55 g (3,3 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno y 1,65 g de Solvesso 100 al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 1000 rpm.

Ejemplo comparativo 9

3,75% de AMP+HDI en Setalux 1760 VB-64

25 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1760 VB-64 en un reactor, y se mezclaron con 1,40 g (13,0 mmoles) de 3-(aminometil) piridina (AMP), usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 1,12 g (6,7 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm y fue de naturaleza turbia.

Ejemplo comparativo 10

30 3,75% de S-AMBA+HDI en Setalux 1760 VB-64

35 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1760 VB-64 en un reactor, y se mezclaron con 1,47 g (12,1 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 1,05 g (6,2 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm.

Se prepararon formulaciones 1K basadas en Setalux 1760 de los materiales preparados anteriormente, y se compararon en lo que se refiere a la extensibilidad. Los resultados se facilitan en la tabla 5, de los que puede deducirse que el SCA de combinación de molde es mucho más eficaz en lo que se refiere a la extensibilidad en comparación con cualquiera de los dos componentes individuales.

Tabla 5

Formulación 1K de 1,2% de SCA de Setalux 1760 basada en:	Extensibilidad tras 100 s a 0,5 Pa (1/Pa)
Ejemplo 8 - 1:1 de molde	2,8
Ejemplo comparativo 9	93,0
Ejemplo comparativo 10	27,0

Ejemplo 9

3,75% de L-Alabu+HDI / BA+HDI en Setalux 1760 VB-64 (1:1)

5 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1760 VB-64 en un reactor, y se mezclaron con 0,77 g (5,3 mmoles) de éster butílico de L-alanina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,46 g (2,7 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la
10 velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,69 g (6,4 mmoles) de bencilamina. Se añadió una mezcla de 0,55 g (3,3 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno y 1,65 g de Solvesso 100 al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 1000 rpm.

Ejemplo comparativo 11

3,75% de L-alabu+HDI en Setalux 1760 VB-64

15 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1760 VB-64 en un reactor, y se mezclaron con 1,58 g (10,9 mmoles) de éster butílico de L-alanina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,94 g (5,6 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm.

Ejemplo comparativo 12

3,75% de BA+HDI en Setalux 1760 VB-64

20 Se añadieron 100,0 g de Setalux 1760 VB-64 en un reactor, y se mezclaron con 1,40 g (13,1 mmoles) de bencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 1,13 g (6,7 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm y fue de naturaleza turbia.

25 Se prepararon formulaciones 1K basadas en Setalux 1760 de los materiales preparados anteriormente, y se compararon en lo que se refiere a la extensibilidad. Los resultados se facilitan en la tabla 6, de la que puede deducirse que el SCA de combinación de molde es eficaz para proporcionar una baja extensibilidad, especialmente cuando se compara con el ejemplo comparativo de BA-HDI. La extensibilidad es algo superior a la del ejemplo comparativo de SAMBA-HDI, pero no tanto como podría haberse esperado basándose en el hecho de que solamente se usó la mitad de la cantidad ese material.

Tabla 6

Formulación 1K de 1,2% de SCA de Setalux 1760 basada en:	Extensibilidad tras 100 s a 0,5 Pa (1/Pa)
Ejemplo 9 - 1:1 de molde	27
Ejemplo comparativo 11	14
Ejemplo comparativo 12	132

30

Ejemplo 10

S-AMBA+HDI / BA+HDI en Setalux 8503 SS-60 (1:1)

35 Se añadieron 650,0 g de Setalux 8503 SS-60 en un reactor, y se mezclaron con 4,40 g (36,3 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 5 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 3000 rpm, y se añadieron 3,14 g (18,7 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno

usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 10 minutos adicionales a 3000 rpm. Tras esos 10 minutos se añadieron 3,38 g (20,1 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno. Se añadió una mezcla de 4,18 g (39,0 mmoles) de bencilamina y 8,36 g de acetato de butilo al reactor en 12 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 5 minutos adicionales a 3000 rpm.

5 Ejemplo comparativo 13

S-AMBA+HDI en Setalux 8503 SS-60

10 Se añadieron 100,0 g de Setalux 8503 SS-60 en un reactor, y se mezclaron con 0,97 g (8,0 mmoles) de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,69 g (4,1 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm.

Ejemplo comparativo 14

BA+HDI en Setalux 8503 SS-60

15 Se añadieron 100,0 g de Setalux 8503 SS-60 en un reactor, y se mezclaron con 0,92 g (8,6 mmoles) de bencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,74 g (4,4 mmoles) de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm y fue de naturaleza turbia.

20 Esos materiales se formularon con una disolución de un agente de reticulación de triácido tal como se describió anteriormente. La formulación basada en el ejemplo comparativo 14 dio un líquido transparente newtoniano, lo que indica que las partículas de SCA se habían disuelto. La tabla 7 a continuación detalla una comparación de los valores de extensibilidad del ejemplo comparativo 15 y el ejemplo 10 y sirve para ilustrar adicionalmente las ventajas del SCA de molde sobre el SCA de HDI-BA.

Tabla 7

Formulación 1K de 1,2 de SCA de Setalux 8503 basada en:	Extensibilidad tras 100 s a 0,5 Pa (1/Pa)
Ejemplo 10 - 1:1 de molde	5,5
Ejemplo comparativo 13	No sometido a prueba como SCA disuelto: fluido newtoniano
Ejemplo comparativo 14	173

Ejemplo 11: Experimentos de onda de caída

25 Se llevaron a cabo experimentos de "onda de caída" secundarios tal como sigue que comparaban los productos de molde basados en una primera simiente de un núcleo de AMBA (90/10 S/R)-HDI al que, en una segunda etapa, se había añadido una corteza de BA-HDI en 2 razones diferentes de núcleo con respecto a corteza [1:1 y 3:1], para una formulación convencional basada en SCA no de molde de BA-HDO.

a) Muestra con molde 1:1

30 Se añadieron 125,0 g de Setalux 1757 VV-70 en un reactor, y se mezclaron con 0,07 g de R-(+)- α -metilbencilamina y 0,60 g de S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,53 g de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,69 g bencilamina. Se agitó la mezcla durante 35 2 minutos adicionales a 1000 rpm. Se añadió una mezcla de 0,53 g de 1,6-diisocianato de hexametileno y 0,53 g Solvesso 100 al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 60 segundos adicionales a 1000 rpm.

b) Muestra con molde 3:1

40 Se añadieron 125,0 g de Setalux 1757 VV-70 en un reactor, y se mezclaron con 1,07 g de una mezcla 9:1 de R-(+)- α -metilbencilamina y S-(-)- α -metilbencilamina, usando un aparato de disolución de disco giratorio a 1500 rpm durante 2 minutos. Se elevó la velocidad de agitación hasta 4000 rpm, y se añadieron 0,78 g de 1,6-diisocianato de hexametileno usando una jeringuilla. Se agitó la mezcla durante 30 segundos adicionales a 4000 rpm. Se redujo la velocidad de agitación hasta 1000 rpm y tras 2 minutos se añadieron 0,35 g bencilamina. Se agitó la mezcla durante 2 minutos adicionales a 1000 rpm. Se añadió una mezcla de 0,27 g de 1,6-diisocianato de hexametileno y

0,73 g de Solvesso 100 al reactor en 15 minutos usando una bomba. Se agitó la mezcla durante 60 segundos adicionales a 1000 rpm.

Se prepararon dos formulaciones para cada una de las muestras descritas de materiales a) y b), usando agente de reticulación Setamine US138 y Setalux 1757 no modificado (30% en peso con respecto a los sólidos totales), caracterizadas porque el agente de control de descolgamiento estaba presente en las formulaciones a concentraciones del 0,6 o el 0,8% en peso con respecto a los sólidos totales.

c) Formulación comparativa:

Setalux® 91795 es una formulación comercial (anteriormente Nuplex Resins BV) que contiene el SCA HDI-BA en Setalux 1795. Se preparó una formulación ("1K") al 1,75% en peso con respecto a los sólidos totales basada en Setalux® 1760 y Setamine US138 como agente de reticulación (25% en peso con respecto a los sólidos totales) y Cylink 2000® (5% en peso con respecto a los sólidos totales). El nivel de 1,75% en peso de SCA se seleccionó para obtener una resistencia de descolgamiento similar.

Las cinco formulaciones anteriores se diluyeron hasta un 61% de contenido en sólidos y se aplicaron a un sustrato texturizado a un espesor de película de 40 micras. Se aplicó un tiempo de evaporación instantánea de 5 minutos con un calentamiento posterior hasta 140°C. Se monitorizó la rugosidad esperada del sustrato durante el curado de la película en el establecimiento de "onda de caída", tal como se describe en Bosma *et al.*, "The Role of Sag Control Agents in Optimising the Sag / Leveling Balance and a New Powerful Tool to Study This", *Progress in Organic Coatings* 55 (2005) 97-104", cuya descripción se incorpora en el presente documento como referencia.

Los resultados de esta monitorización se muestran en la figura 7. En primer lugar, puede observarse que la formulación comparativa no muestra ninguna nivelación de la rugosidad anunciada que se observa para los ejemplos de molde. Y lo que es más importante, y con respecto a los ejemplos de molde, también puede observarse que la rugosidad anunciada que se desarrolla con la contracción de la película se nivela de nuevo en gran medida y que este efecto es superior para el material de molde que consiste en una corteza de urea de HDI-BA "más delgada". Este ejemplo indica por tanto que la cantidad de fluidez introducida en la última fase puede controlarse mediante la razón de molde.

Ejemplo 12 Pruebas de pseudoplasticidad

Se prepararon las siguientes muestras:

a) Muestra de SAMBA-HDI:

Se añadieron 100 gramos de una resina funcional de carbamato experimental en un reactor. Se añadieron 1,15 gramos de S-AMBA, y se mezclaron durante 2 minutos de mezclado de alta cizalladura. Luego, se añadieron 0,81 gramos de HDI a 4000 rpm. Resultó una pasta muy viscosa.

b) Muestra de HDI-BA:

Se añadieron 100 gramos de una resina funcional de carbamato experimental en un reactor. Se añadieron 1,57 gramos de bencilamina, y se mezclaron durante 2 minutos de mezclado de alta cizalladura. Luego, se añadieron 1,27 gramos de HDI a 4000 rpm. Resultó una pasta viscosa turbia.

c) Muestra con molde 1:1:

Se añadieron 100 gramos de una resina funcional de carbamato experimental en un reactor. Se añadieron 0,58 gramos de S-AMBA, y se mezclaron durante 2 minutos de mezclado de alta cizalladura. Luego, se añadieron 0,40 gramos de HDI a 4000 rpm. Tras cinco minutos, se añadieron 0,54 gramos de bencilamina, seguido por una adición de una mezcla de HDI/acetato de butilo (0,44 gramos en 1,2 gramos) durante 6 minutos. El resultado es una pasta viscosa.

d) Muestra con molde 3:1:

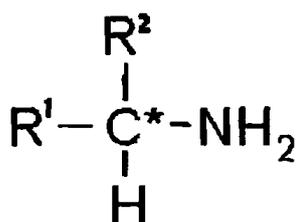
Se añadieron 100 gramos de una resina funcional de carbamato experimental en un reactor. Se añadieron 0,86 gramos de S-AMBA, y se mezclaron durante 2 minutos de mezclado de alta cizalladura. Luego, se añadieron 0,63 gramos de HDI a 4000 rpm. Tras cinco minutos, se añadieron 0,29 gramos de bencilamina, seguido por una adición de una mezcla de HDI/acetato de butilo (0,22 gramos en 0,71 gramos) durante 6 minutos. El resultado es una pasta viscosa.

Se formularon pinturas 1K basadas en estas muestras de resinas de modo que contenían un 1% en peso de SCA con respecto a los sólidos totales. Las resinas de carbamato se formularon con Cymel 303® como agente de reticulación en una razón en peso de sólidos de 80/20; se añadió Nacure 5255 [1% (sólidos con respecto a sólidos)] como catalizador. Después se diluyeron las pinturas hasta obtener una viscosidad a alta cizalladura de 0,8 Pa.s.

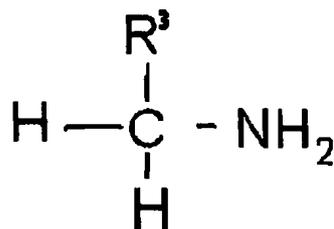
5 Se sometió a prueba la reología de estas formulaciones 1K con un reómetro de tensión controlada, de preparación reciente, pero también tras dejar estar durante 4 semanas. Se registraron las curvas de flujo, y se registró y se comparó la cantidad de pseudoplasticidad (definida en el presente documento como la razón de la viscosidad a 500 Pa y la tensión de corte de 1 Pa). De la figura 8 puede observarse que el agente de control de descolgamiento (SCA) de SAMBA-HDI es muy eficaz cuando está fresco, pero se deteriora mucho con el almacenamiento durante 4 semanas; en consecuencia, este SCA no sería útil en esta pintura 1K. HDI-BA convencional presenta mejor estabilidad con el tiempo, pero no es muy eficaz. Los ejemplos facilitados para los SCA de molde combinan una alta eficacia con una buena estabilidad en almacenamiento, presumiblemente debido a la naturaleza protectora del revestimiento de HDI-BA en las partículas de SCA.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Agente tixotrópico que comprende un primer producto de reacción de poliurea de un primer poliisocianato con una primera amina y un segundo producto de reacción de poliurea de un segundo poliisocianato con una segunda amina diferente del primer producto de reacción de poliurea, y en el que el segundo producto de reacción de poliurea se ha precipitado en presencia de las partículas coloidales del primer producto de reacción.
- 10 2. Agente tixotrópico según la reivindicación 1, en el que dichas partículas coloidales del primer producto de poliurea son anisotrópicas, teniendo preferiblemente una longitud sustancialmente mayor que su anchura.
- 10 3. Agente tixotrópico según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dichas partículas coloidales del primer producto de poliurea tienen una anchura de menos de 200 nm, más preferiblemente menos de 100 nm y lo más preferiblemente menos de 50 nm.
- 15 4. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la razón en peso de dicho primer compuesto de poliurea con respecto a dicho segundo compuesto de poliurea está en el intervalo de desde 20:80 hasta 80:20.
- 15 5. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el primer poliisocianato y/o la primera amina son diferentes del segundo poliisocianato y/o la segunda amina.
- 20 6. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dichos poliisocianatos primero y/o segundo se seleccionan del grupo que consiste en poliisocianatos alifáticos lineales sustituidos o no sustituidos y poliisocianatos de arileno, aralquileno y ciclohexileno sustituidos o no sustituidos.
- 20 7. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dichos poliisocianatos primero y segundo son iguales.
8. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dichas primeras aminas comprenden monoaminas.
9. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dichas primeras aminas comprenden aminas quirales.
- 25 10. Agente tixotrópico según la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que dichas primeras aminas son monoaminas que comprenden más del 50% en moles y preferiblemente más del 80% de aminas quirales.
11. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en el que dichas aminas quirales se definen mediante la fórmula (I):



- 30 en la que cada uno de R^1 y R^2 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo que contiene heteroátomo o un hidrocarbilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, y en la que R^1 y R^2 son diferentes de manera que el átomo de carbono en la amina es un centro quiral.
12. Agente tixotrópico según la reivindicación 11, en el que R^2 es un grupo metilo.
- 35 13. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en el que dichas aminas quirales se proporcionan en un exceso enantiomérico mayor del 25%, más preferiblemente mayor del 50% y lo más preferiblemente mayor del 75%.
14. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que dicha una o más segundas aminas comprenden monoaminas no quirales.
- 40 15. Agente tixotrópico según la reivindicación 14, en el que dichas aminas no quirales se definen mediante la fórmula (II):



en la que R^3 se selecciona del grupo que consiste en un grupo que contiene heteroátomo o un hidrocarbilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado.

- 5 16. Agente tixotrópico según la reivindicación 15, en el que dichas primeras aminas comprenden aminas quirales definidas mediante la fórmula I y dichas segundas aminas comprenden aminas no quirales definidas mediante la fórmula II, y caracterizado porque R^3 de dichas aminas no quirales y R^1 de dichas aminas quirales son sustancialmente isomorfos.
17. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que dichos productos de reacción primero y segundo son isomorfos.
- 10 18. Agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que en condiciones equivalentes la temperatura de disolución de dicho primer producto de reacción de poliurea (T_{m1}) es menor que la temperatura de disolución del segundo producto de reacción de poliurea (T_{m2}).
- 15 19. Agente tixotrópico según la reivindicación 1, que comprende un primer producto de reacción de poliurea de diisocianato de hexametileno (HDI) con alfa-metilbencilamina (AMBA) y un segundo producto de reacción de poliurea de diisocianato de hexametileno (HDI) con bencilamina (BA) precipitada en presencia de partículas coloidales anisotrópicas de dicho primer producto de reacción, y en el que la razón en peso del dicho primer producto de reacción de poliurea con respecto a dicho segundo producto de reacción de poliurea está en el intervalo de desde 20:80 hasta 80:20.
- 20 20. Uso del agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 como agente de modificación de la reología.
21. Uso del agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 como agente de modificación de la reología en recubrimientos, adhesivos, tintas de impresión, detergentes, papel, cartón, materiales textiles, materiales de construcción, plásticos de ingeniería, pigmentos, líquidos mineros o cosméticos.
- 25 22. Uso del agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21 como agente de control del descolgamiento en una composición de recubrimiento.
23. Composición de agente de control del descolgamiento que comprende un agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 dispersado en un material aglutinante.
- 30 24. Composición de agente de control del descolgamiento según la reivindicación 23, para su uso como mezcla madre en la preparación de una composición de recubrimiento, comprendiendo la composición un aglutinante, un disolvente y del 0,5 al 7% en peso (en relación con el peso total de la composición) del agente tixotrópico.
- 35 25. Composición de recubrimiento que comprende un aglutinante y, como agente de control del descolgamiento, un agente tixotrópico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 o una composición de agente de control del descolgamiento según la reivindicación 23 o la reivindicación 24.
26. Composición de recubrimiento según la reivindicación 25, que comprende entre el 0,05 y el 4 por ciento en peso del agente tixotrópico (basado en el peso total de la composición de recubrimiento).
27. Recubrimiento preparado a partir de una composición de recubrimiento según la reivindicación 25 o la reivindicación 26.
- 40 28. Procedimiento para curar una composición de recubrimiento según la reivindicación 25 o la reivindicación 26, que comprende calentar dicha composición hasta una temperatura de curado (T_{curado}) seleccionada de manera que la temperatura de curado es mayor que la temperatura de disolución del primer producto de reacción de poliurea ($T_{\text{curado}} > T_{m1}$) pero menor que la temperatura de disolución del segundo producto de reacción de poliurea ($T_{\text{curado}} < T_{m2}$).

- 5
29. Procedimiento para la preparación de un agente tixotrópico que comprende la precipitación secuencial de un primer producto de reacción de poliurea, obtenido haciendo reaccionar un primer poliisocianato con una primera amina, y un segundo producto de reacción de poliurea diferente, obtenido haciendo reaccionar un segundo poliisocianato con una segunda amina y en el que la precipitación del segundo producto de reacción de poliurea se produce en presencia de partículas del primer producto de poliurea.
 30. Agente tixotrópico que puede obtenerse usando el procedimiento según la reivindicación 29.

Extensibilidad a 100 s en pruebas de fluencia a 0,5 Pa

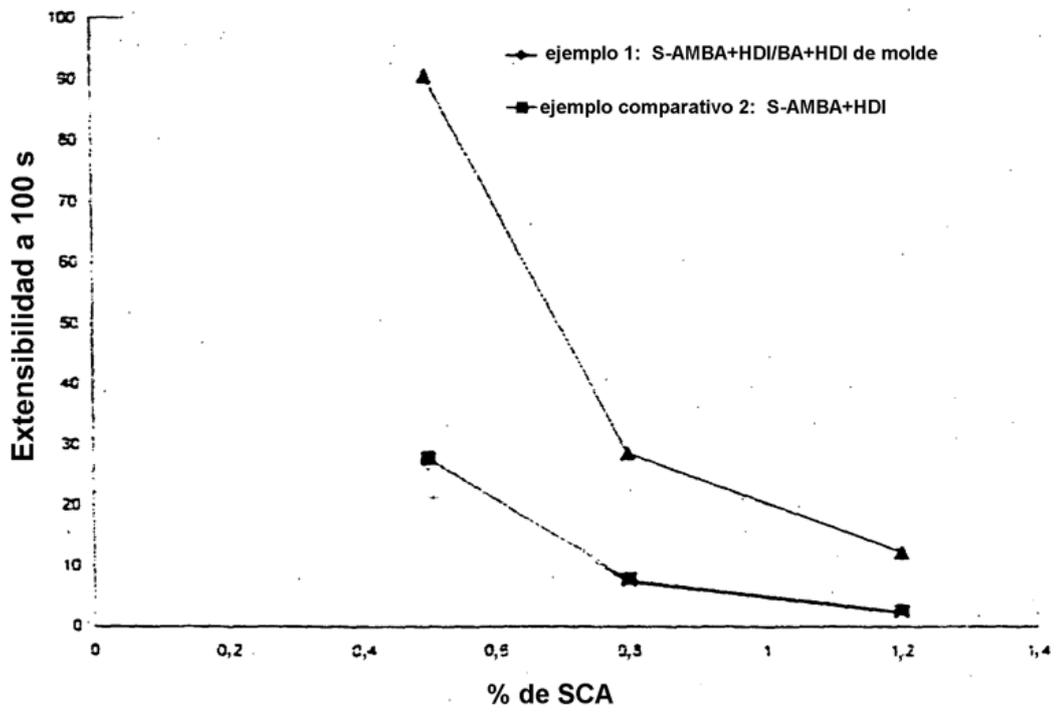


Fig 1

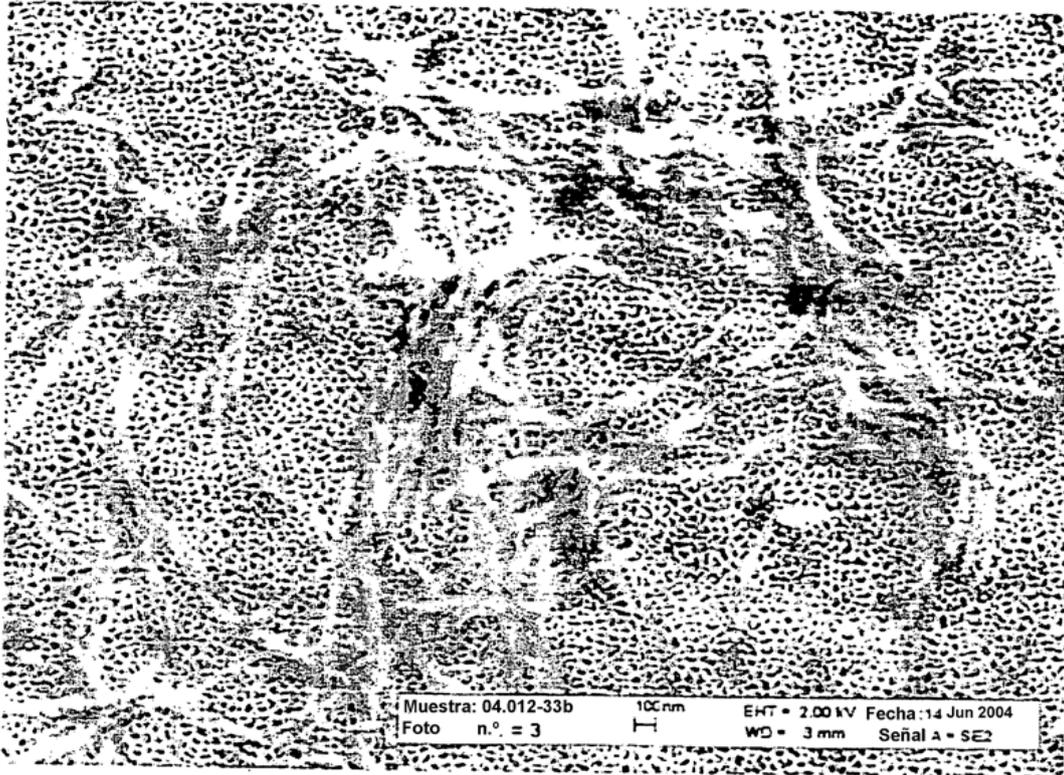


Fig. 2

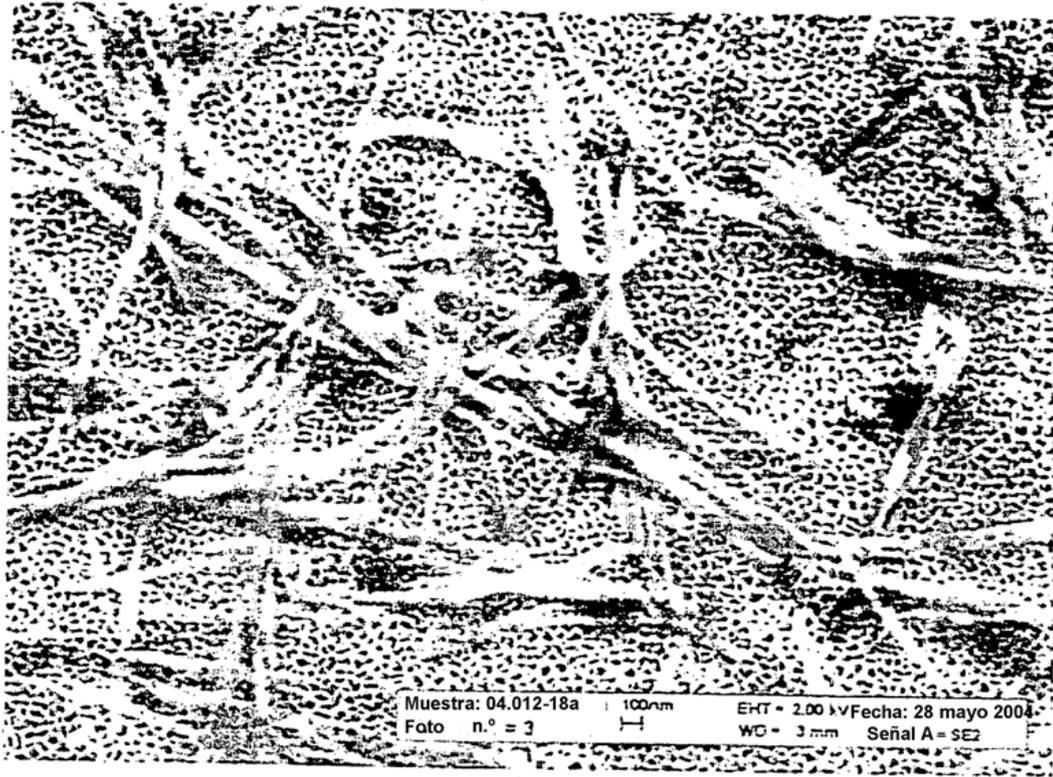


Fig. 3

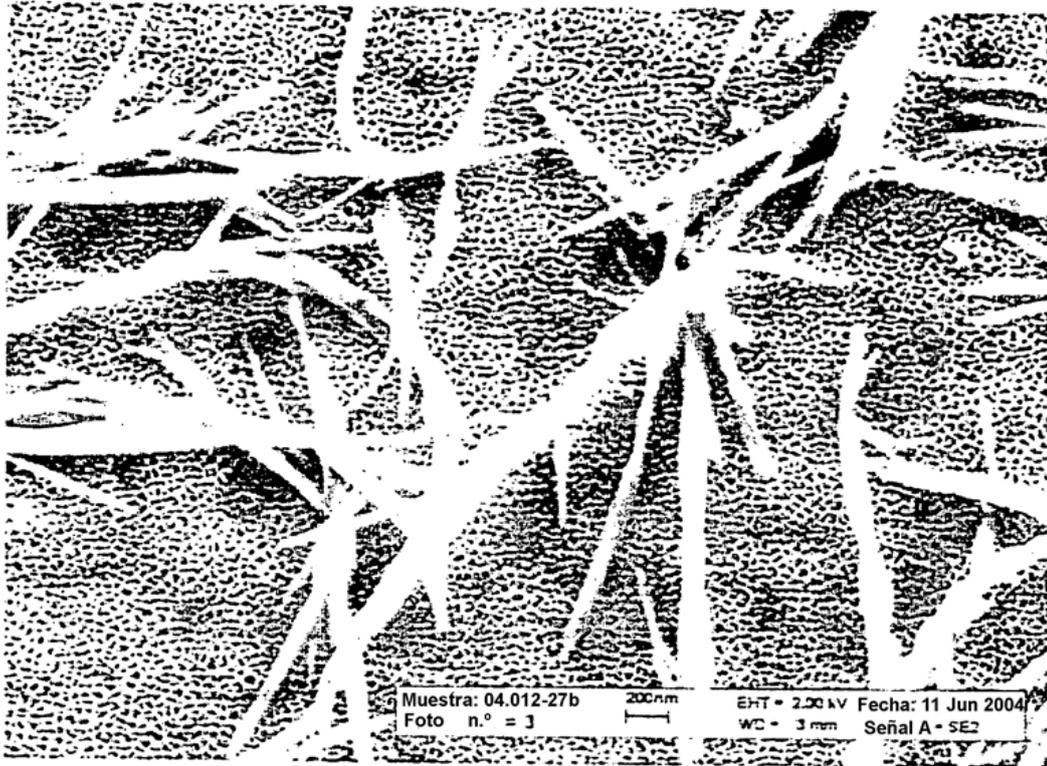


Fig. 4

SCA en Setal 166: Barrido de T a 0,5 Pa (tras 5 min de fluencia)

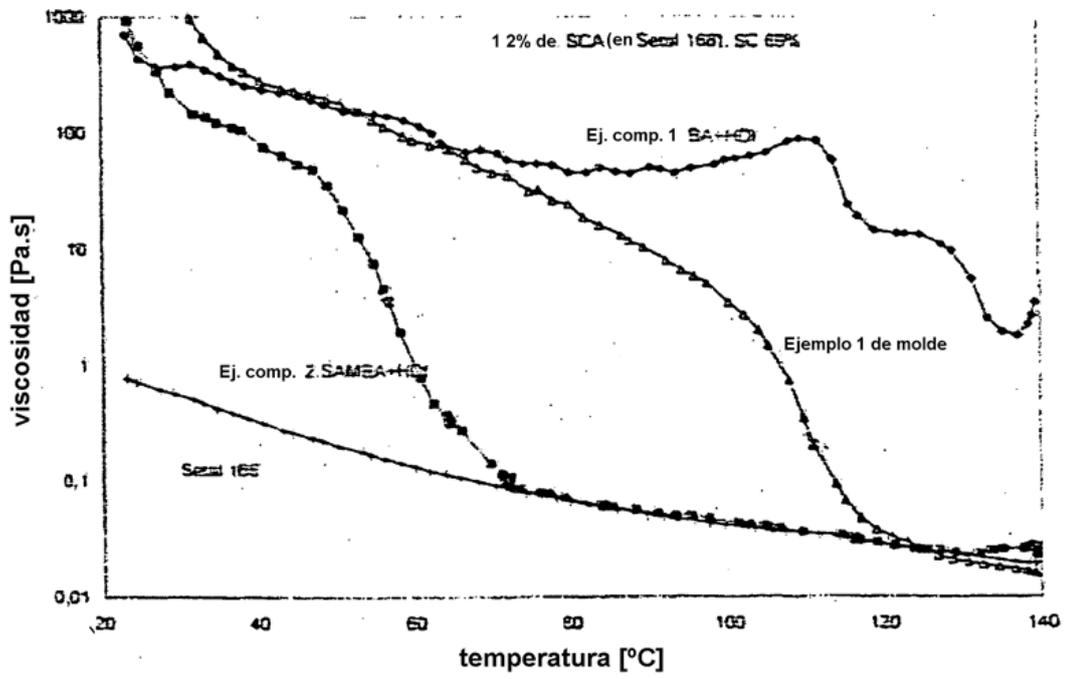


Fig. 5

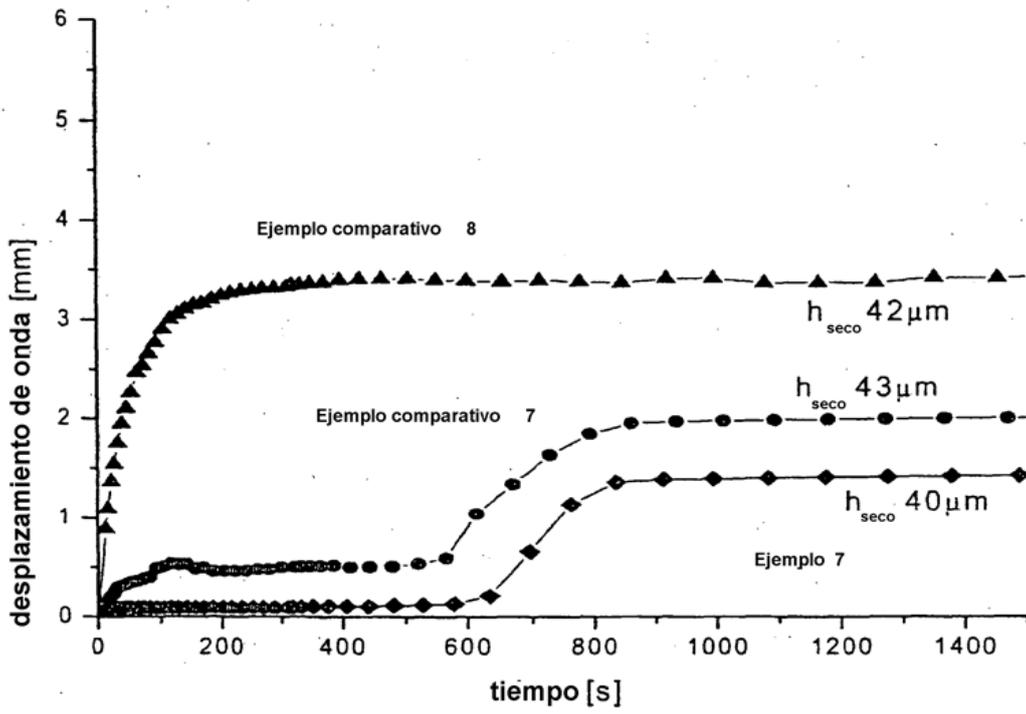


Fig.6

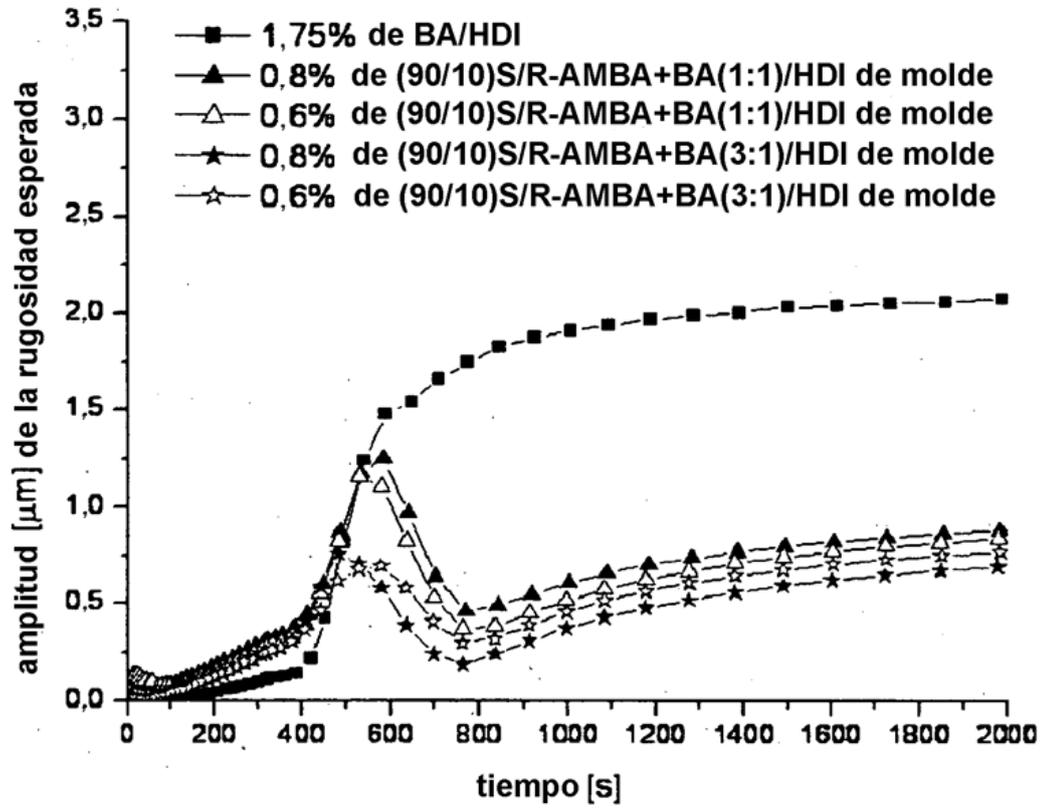


Fig. 7

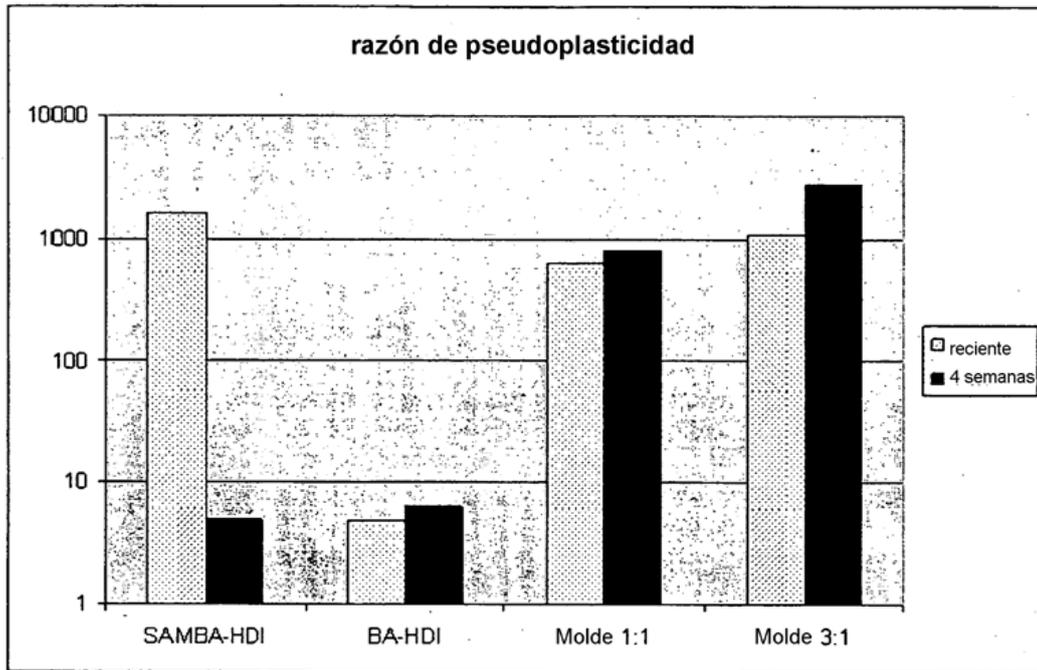


Fig. 8