



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 603**

51 Int. Cl.:
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 83/00 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05792028 .2**
96 Fecha de presentación : **17.09.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1794204**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.06.2007**

54 Título: **Poliisocianatos altamente funcionales que pueden dispersarse en agua.**

30 Prioridad: **23.09.2004 DE 10 2004 046 508**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.06.2011

73 Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Wagner, Eva;**
Bruchmann, Bernd;
Königer, Rainer y
Schäfer, Harald

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 361 603 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

Poliisocianatos altamente funcionales que pueden dispersarse en agua

La presente invención se refiere a poliisocianatos con una estructura específica, capaces de dispersarse en agua, de alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados, métodos para su preparación así como su uso.

- 5 En la literatura se describen dendrímeros y poliisocianatos con alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados.

WO 97/02304 describe dendrímeros aunque sin indicaciones de cómo pueden configurarse de manera que sean dispersables en agua.

- 10 WO 98/52995 describe también dendrímeros aunque sin indicar como pueden configurarse para que sean capaces de dispersarse en agua por un amplio intervalo de pH.

EP-A 1 134 246 y EP-A 1 134 247 describen poliisocianatos de alta funcionalidad. Se proponen posibilidades generales de la hidrofiliación o transfuncionalización, aunque no enseñanzas técnicas explícitas para esto.

- 15 EP-A 1 167 413 y EP-A 1 026 185 describen poliisocianatos con alta funcionalidad. La solubilidad o la capacidad de emulsionarse se ajustan mediante aductos con grupos de ácido o de amina terciaria que sin embargo solo tienen un efecto emulsionante en agua en el intervalo ácido o en el alcalino.

- 20 Por lo tanto el problema fundamental de la presente invención era suministrar poliisocianatos con estructura específica, altamente funcionales, capaces de dispersarse en agua, los cuales gracias a su configuración definida pudieran reunir en sí propiedades ventajosas como alta funcionalidad, alta reactividad, baja viscosidad y debían ser capaces de dispersarse en un amplio rango de pH, así como un método para la preparación de tales poliisocianatos. Los recubrimientos obtenidos con poliisocianatos de este tipo deberían mostrar una dureza alta y simultáneamente una fragilidad baja. El problema se resuelve mediante un método para preparar poliisocianatos capaces de dispersarse en agua, altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados. El cual comprende los pasos de reacción

- 25 (i) preparar un producto de adición (A), que contiene uno o varios grupos isocianato y contiene al menos un grupo reactivo con isocianato haciendo reaccionar un

(I) (a1) di- y/o

(I) (a2) poliisocianato

con

(b1) al menos un compuesto que tiene al menos tres grupos reactivos con isocianato y/o

- 30 (b2) al menos un compuesto que tiene dos grupos reactivos con isocianato,

en cuyo caso al menos uno de los componentes (a) o (b) presenta grupos funcionales que tienen reactividad diferentes en comparación con los grupos funcionales de los otros componentes y en cuyo caso la proporción de reacción se selecciona de tal manera que en la composición el producto de adición (A) contenga al menos un grupo reactivo con isocianato y uno o varios grupos isocianato,

- 35 (ii) opcionalmente hacer reaccionar por adición de manera intramolecular el producto de adición (A) de (i) para producir un producto de poliadición (P), el cual puede contener uno o varios grupos isocianato y al menos un grupo reactivo con isocianato,

(iii) opcionalmente hacer reaccionar el producto de adición (A) de (i) y/o el producto de poliadición (P) de (ii), en cuanto éste contenga al menos un grupo reactivo con isocianato, con un isocianato monofuncional, y/u

- 40 (iv) opcionalmente hacer reaccionar el producto de adición (A) de (i) y/o del producto de poliadición (P) de (ii), en tanto éste contenga al menos un grupo reactivo con isocianato, con al menos un di- o poliisocianato (I)(a1) o (I)(a2) y/o al menos un di- o poliisocianato (II), que sea diferente del di- o poliisocianato (I), y

(v) hacer reaccionar el producto de adición (A) de (i) y/o el producto de poliadición (P) de (ii) y/o el producto de reacción de (iii) y/o (iv) con un alcohol - poliéter - óxido de polialquileno monofuncional.

Los pasos (ii), (iii), (iv) y (v) pueden seguir al paso (i) en cualquier sucesión. En tal caso los pasos (ii), (iii) y (iv) son opcionales, el paso (i) también puede efectuarse opcionalmente varias veces. Secuencias posibles de los pasos de reacción son, por ejemplo

(i) - (v), (i) - (ii) - (v), (i) - (v) - (ii), (i) - (iii) - (v), (i) - (v) - (iii), (i) - (iv) - (v), (i) - (v) - (iv), (i) - (ii) - (iii) - (v), (i) - (ii) - (v) - (iii), (i) - (iii) - (ii) - (v), (i) - (iii) - (v) - (ii), (i) - (v) - (ii) - (iii), (i) - (v) - (iii) - (ii), (i) - (ii) - (iv) - (v), (i) - (ii) - (v) - (iv), (i) - (iv) - (ii) - (v), (i) - (iv) - (v) - (ii), (i) - (v) - (ii) - (iv), (i) - (v) - (iv) - (ii), (i) - (iii) - (iv) - (v), (i) - (iii) - (v) - (iv), (i) - (iv) - (iii) - (v), (i) - (iv) - (v) - (iii), (i) - (v) - (iii) - (iv), (i) - (v) - (iv) - (iii), (i) - (v) - (ii) - (iii) - (iv), (i) - (ii) - (v) - (iii) - (iv), (i) - (ii) - (iii) - (v) - (iv) o (i) - (ii) - (iii) - (iv) - (v),

Entre los pasos individuales de reacción pueden tener lugar respectivamente pasos de procesamiento o de purificación como, por ejemplo, extracción, lavado, separación por arrastre, destilación o filtración. Si es necesario, la mezcla de reacción puede someterse a descoloramiento, por ejemplo mediante tratamiento con carbón activado u óxidos metálicos como, por ejemplo, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de magnesio, óxido de circonio, óxido de boro o mezclas de los mismos, en cantidades de, por ejemplo, 0,1 – 50 % en peso, preferible 0,5 a 25 % en peso, particularmente preferible 1 - 10 % en peso a temperaturas de, por ejemplo, 10 a 100 °C, preferible 20 a 80 °C y particularmente preferible 30 a 60 °C. Esto puede efectuarse adicionando el agente de descoloración en forma de polvo o de gránulos a la mezcla de reacción y filtrando a continuación o haciendo pasar la mezcla de reacción por un lecho del agente de descoloración en forma de cualesquiera cuerpos moldeados adecuados.

En una forma preferida de realización de la presente invención los pasos individuales de reacción se realizan, sin embargo, en el mismo reactor, de manera particularmente preferible sin pasos de procesamiento o purificación intermedios. Un procesamiento o purificación se efectúa en este caso solo después del último paso de reacción (v).

Otro objeto de la invención son los poliisocianatos capaces de dispersarse en agua, altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados, que se preparan de acuerdo con este método.

Dispersión se usa en esta solicitud como un término superior según Römpp Chemie Lexikon (Léxico de química) – versión en CD 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag (editorial), 1995, e incluye emulsiones, suspensiones y soluciones.

También es posible confeccionar poliisocianatos dendrimeros capaces de dispersarse en agua.

Un objeto de la invención es también el uso de los poliisocianatos de la invención, altamente ramificados o hiper-ramificados, con alta funcionalidad, capaces de dispersarse en agua, como bloques de construcción para la preparación de lacas, revestimientos, coil coatings (recubrimiento de bobinas con pinturas), adhesivos, sellantes, elastómeros vertibles o espumas y productos de poliadición, que pueden obtenerse usando los poliisocianatos de la invención, altamente ramificados o hiper-ramificados, con alta funcionalidad, capaces de dispersarse en agua.

Los poliisocianatos de la invención, altamente ramificados o hiper-ramificados, con alta funcionalidad, capaces de dispersarse en agua, también puede usarse para impregnar cueros o textiles. Los sustratos para impregnar son, por ejemplo, fibras sintéticas o no sintéticas o sus tejidos o telas no tejidas.

Poliisocianatos hiper-ramificados pueden estructurarse, por una parte, a partir de una molécula central de manera análoga a los dendrimeros, aunque con una longitud de cadena de las ramas que no es uniforme. Por otra parte también pueden estructurarse linealmente, con grupos laterales funcionales o tener, no obstante, partes de la molécula lineales y ramificadas como combinación de ambos extremos. Sobre la definición de dendrimeros y polímeros hiper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 und H. Frey et al., Chemistry - A European Journal, 2000, 6, No. 14, 2499.

Por "hiper-ramificado" se entiende en el contexto de la presente invención que el grado de ramificación (Degree of Branching, DB), es decir el número promedio de conexiones dendríticas más el número promedio de grupos extremos por molécula es de 10 a 99,9 %, preferible 20 a 99 %, particularmente preferible 20 - 95 %. Por "dendrímico" se entiende en el contexto de la presente invención que el grado de ramificación es de 99,9 - 100%. Sobre la definición del "degree of Branching" véase H. Frey et al., Acta Polim. 1997, 48, 30 - 35.

Por un poliisocianato altamente funcional se entiende en el contexto de esta invención un poliisocianato que presenta al menos tres, preferiblemente al menos cinco, más preferiblemente al menos seis grupos libres de isocianato. La

cantidad de los grupos isocianato por principio no se limita hacia arriba aunque los isocianatos con una cantidad muy alta de grupos isocianato pueden presentar propiedades indeseadas como, por ejemplo, viscosidad alta o mala solubilidad. Los poliisocianatos altamente funcionales de la presente invención presentan en la mayoría de casos no más de 100 grupos isocianato, preferiblemente no más de 50, particularmente preferible no más de 30 y muy particularmente preferible no más de 20 grupos isocianato. En promedio tienen preferiblemente no menos de 3,5, preferible no menos de 4,5, muy particularmente preferible no menos de 5 grupos isocianato

Los poliisocianatos de la invención también pueden contener grupos reactivos frente al isocianato, en promedio, por ejemplo, de 0 a 20, preferible 0 a 15, particularmente preferible 0 a 10, muy particularmente preferible 0 a 5 y especialmente 0 a 3.

Los poliisocianatos de la invención tienen un peso molecular M_w de al menos 500, preferiblemente de al menos 600 y particularmente preferible 750 g/mol. El límite superior del peso molecular M_w es preferible 100.000 g/mol, particularmente preferible es de no mayor a 80.000 y muy particularmente preferible no mayor a 30.000 g/mol.

Los datos sobre polidispersidad y sobre el peso molecular promedio en número y en peso M_n y M_w se refieren aquí a mediciones de cromatografía por permeación en gel, en cuyo caso se usó polimetilmetacrilato como estándar y tetrahidrofurano como agente eluyente. El método se describe en el Analytiker Taschenbuch (Manual del químico analítico) vol. 4, páginas 433 a 442, Berlin 1984.

La polidispersidad de los poliisocianatos de la invención es de 1,1 a 50, preferible 1,2 a 40, particularmente preferible 1,3 a 30 y muy particularmente preferible 1,5 a 10.

Los poliisocianatos de la invención usualmente tienen buena solubilidad, es decir a 25 °C pueden representar soluciones claras con un contenido de hasta 50 % en peso, en algunos casos incluso de hasta 80 % en peso, de los poliisocianatos de la invención en acetona, 2-butanona, tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, acetato de n-butilo y otros solventes numerosos sin que a simple vista sean detectables partículas de gel. Esto muestra el bajo grado de reticulación o entrecruzamiento de los poliisocianatos de la invención.

Como di- y poliisocianatos (I) se consideran los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos del estado de la técnica.

Diisocianatos (a1) son aquellos isocianatos, que tienen una funcionalidad de 2, es decir, dos grupos isocianato por molécula. Poliisocianatos (a2) son aquellos isocianatos que tienen en promedio más de 2, preferible en promedio al menos 3, grupos NCO por molécula.

Di- o poliisocianatos (I) preferidos son 2,4'- y 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), las mezclas de difenilmetandiisocianatos monoméricos de homólogos monoméricos y de más núcleos del difenilmetandiisocianato (MDI – polimérico), tetrametilendiisocianato, trímeros de tetrametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, trímero de hexametilendiisocianato, trímero de isoforondiisocianato, 2,4'- y 4,4'-metilenbis(ciclohexil)-diisocianato, xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, dodecildiisocianato, liéster alquílico de lisina -diisocianato, en cuyo la parte alquílica es de C_1 a C_{10} , 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilen-diisocianato, 1,4-diisocianatociclo-hexano, 1,3- o 1,4-bis-(isocianatometil)ciclohexano o 4-isocianatometil-1,8-octametilendiisocianato o mezclas isoméricas de 3 (o bien 4), 8 (o bien 9)-bis-(isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.02.6]decano.

Particularmente se prefieren di- o poliisocianatos con grupos NCO de reactividad diferente, como 2,4-toluidendiisocianato (2,4-TDI), 2,4'-difenilmetandiisocianato (2,4'-MDI), triisocianatotolueno, isoforondiisocianato (IPDI), 2-butil-2-etilpentametilendiisocianato, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexil-isocianato, 1,4-diisocianato-4-metilpentano, 2,4'-metilenbis-(ciclohexil)diisocianato y 4-metilciclohexan-1,3-diisocianato (H-TDI).

Reactividad diferente en el sentido de la presente invención significa una diferencia en reactividad entre los grupos reactivos a diferenciarse dentro de la molécula en condiciones de reacción de tal modo que el cociente k_1/k_2 de los coeficientes de velocidad k_1 y k_2 de los respectivos grupos reactivos para la reacción en cuestión es de al menos 1,25, preferible de al menos 1,5, particularmente preferible de al menos 2, muy particularmente preferible de al menos 2,5 y especialmente de al menos 3.

Además, particularmente se prefieren isocianatos cuyos grupos NCO tengan inicialmente una reactividad igual, en los cuales sin embargo por una adición primera de un alcohol, un mercaptano o una amina a un grupo NCO puede inducirse una caída en la reactividad en el segundo grupo NCO. Ejemplos de éstos son isocianatos cuyos grupos

NCO se acoplan mediante un sistema de electrones deslocalizado, por ejemplo, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenildiisocianato, tolidindiisocianato o 2,6-tolulendiisocianato.

5 Como di- y poliisocianatos (II) se consideran todos los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos del estado de la técnica. Junto a los arriba mencionados di- y poliisocianatos (I) además pueden usarse, por ejemplo, oligo- o poliisocianatos que pueden prepararse de los mencionados di- o triisocianatos o de sus mezclas mediante enlazamiento por medio de estructuras de uretano, alofanato, urea, biuret, tretadona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintriona o iminooxadiazindiona.

El di- o poliisocianato (II) empleado en la reacción de la invención es, sin embargo, un di- o poliisocianato diferente del empleado en el paso (i).

10 En una forma preferida de realización, el compuesto (I) es un diisocianato (a1) con una funcionalidad de 2 y el compuesto (II) es un isocianato con una funcionalidad de más de 2, preferible de al menos 2,5, particularmente preferible de al menos 2,8 y muy particularmente preferible de al menos 3.

15 Como di- y poliisocianatos (II) se usan de manera particularmente preferible 2,4'- y 4,4'-difenilmetandiisocianato, mezclas de difenilmetandiisocianatos y homólogos con más núcleos del difenilmetandiisocianato (MDI polimérico), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octametildiisocianato, hexametildiisocianato, oligómeros que tienen grupos isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, iminooxadiazindiona o biuret hexametildiisocianato o isoforondiisocianato (IPDI), oligómeros que tienen grupos uretano, alofanato, carbodiimida o uretonimina de MDI u oligómeros que tienen grupos uretano, alofanato, carbodiimida o uretonimina de TDI.

20 Tanto para los di- y poliisocianatos (I) como también para los di- y poliisocianatos (II) pueden usarse mezclas de los mencionados isocianatos.

Como monoisocianatos se consideran, por ejemplo, fenilisocianato, o-, m- o p-tolilisocianato, naftilisocianato, fenilsulfonilisocianato, toluenosulfonilisocianato, butilisocianato, hexilisocianato, ciclohexilisocianato o dodecilisocianato. Se usan preferiblemente fenilisocianato, toluenosulfonilisocianato y ciclohexilisocianato.

25 Para los isocianatos de la invención no desempeña ningún papel de qué manera se han preparado los monoisocianatos, di- y poliisocianatos (I) o (II), es decir, si se han obtenido por un método de fosgenación o un proceso libre de fosgeno.

30 Los compuestos (b1) usados en la preparación del producto de adición (A) con al menos tres grupos reactivos con isocianato y los compuestos usados (b2) con dos grupos reactivos con isocianato se seleccionan de compuestos que tienen grupos hidroxilo, grupos mercapto y/o grupos amino. Se prefieren grupos hidroxilo y/o amino y particularmente se prefieren grupos hidroxilo.

En una forma preferida de realización, los compuestos (b1) con al menos tres grupos reactivos con isocianato contienen preferiblemente 3 - 6, particularmente preferible 3 - 5, muy particularmente preferible tres o cuatro grupos reactivos con isocianato.

35 Así mismo, para la preparación del producto de adición (A) pueden usarse compuestos (b1) con al menos tres grupos reactivos con isocianato y/o compuestos (b2) con dos grupos reactivos con isocianato seleccionados de los grupos funcionales nombrados arriba o mezclas de los mismos y cuyos grupos funcionales tienen una reactividad funcional frente a los grupos NCO. Se prefieren en tal caso compuestos con al menos un grupo hidroxilo secundario o terciario, al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo mercapto o al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo amino en la molécula, puesto que al reaccionar con isocianato la reactividad del grupo amino es superior frente a la del grupo hidroxilo.

Además, se prefieren compuestos reactivos con isocianato, cuyos grupos funcionales reactivos con isocianato inicialmente son igualmente reactivos, pero en los cuales la adición de al menos un isocianato puede inducir una caída en la reactividad de los demás grupos reactivos con isocianato, condicionada por influencias estéricas o electrónicas. Este es el caso, por ejemplo, al usar trimetilolpropano o pentaeritrol en calidad de componentes (b1).

45 Ejemplos de (b1) compuestos con al menos tres grupos reactivos con isocianato son glicerina, trimetilolmetano, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, tris(hidroxiometil)-aminometano, tris(hidroxiethyl)aminometano, 2-amino-1,3-propandiol, 2-amino-2-metil-1,3-propandiol, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, etanolpropanolamina, bis(aminoethyl)amina, bis(aminopropil)amina, tris(aminoethyl)amina, tris(aminopropil)amina, trisaminononano, tris-(2-hidroxiethyl) isocianurato, pentaeritrol, dipentaeritrol, bis(trimetilolpropano), alcoholes de

azúcar como, por ejemplo, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, o azúcares como, por ejemplo, glucosa, polieteroles trifuncionales o de mayor funcionalidad a base de moléculas iniciadoras trifuncionales o de mayor funcionalidad y óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno, o sus derivados terminados con grupos amino, que son conocidos generalmente

5 como Jeffamine®, o polieteroles trifuncionales o de mayor funcionalidad. En esto se prefieren particularmente glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, pentaeritritol, polieteroles a base de glicerina, trimetilolpropano o pentaeritritol, dietanolamina, dipropanolamina y tris(hidroximetil)aminometano.

Ejemplos de (b2) compuestos con dos grupos reactivos con isocianato son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, ésteres de neopentilglicol y ácido hidroxipiválico, propan-1,2-ditiol, butan-1,2-ditiol, mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, etilendiamina, tolulendiamina, isoforondiamina, cisteamina, etanolamina, N-metiletanolamina, 1,2- o 1,3-propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)etanol, 2-(ciclohexil-amino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)etanol o productos superiores de alcoxilación del amoniaco, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroxietilpiperazina, aminopropantíol o polieteroles o poliesteres difuncionales, así como

10 polieteraminas difuncionales, conocidos en general como Jeffamine®. Aquí se prefieren particularmente etilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, etanolamina, 1,2-propanolamina, mercaptoetanol, 4-hidroxipiperidina y 1-hidroxietilpiperazina o polieteroles.

Las Jeffaminas® de la empresa Huntsman aquí nombradas son mono-, di- o triaminas que son hechas a base de poliéteres, óxidos de polietileno, óxidos de polipropileno u óxidos de polietileno/óxidos de polipropileno y pueden

20 tener una masa molar de hasta cerca de 5000 g/mol.

Ejemplos de monoaminas de este tipo son las llamadas series Jeffamine® M, las cuales representan óxidos de polialquileno tapados con metilo que tienen una función amino, como M-600 (XTJ-505), que tienen una relación óxido de propileno (PO)/óxido de etileno (EO) de aproximadamente 9:1 y una masa molar de cerca de 600, M-1000 (XTJ-506): relación PO/EO de 3:19, masa molar de cerca de 1000, M-2005 (XTJ-507): relación PO/EO de 29:6,

25 masa molar de aproximadamente 2000 o M-2070: relación PO/EO de 10:31, masa molar de cerca de 2000.

Ejemplos de diaminas de este tipo son las llamadas series Jeffamine® D o series ED. La serie D son polipropilendíoles funcionalizados con amina de 3 - 4 unidades de 1,2-propileno (Jeffamine® D-230, masa molar promedio 230), 6 - 7 unidades de 1,2-propileno (Jeffamine® D-400, masa molar promedio 400), en promedio cerca de 34 unidades de 1,2-propileno (Jeffamine® D-2000, masa molar promedio 2000) o en promedio cerca de 69 unidades de 1,2-propileno (Jeffamine® XTJ-510 (D-4000), masa molar promedio 4000). Estos productos también pueden presentarse parcialmente como aminoalcoholes. La serie ED son diaminas a base de óxidos de polietileno que de manera idealizada se propoxilan en ambos extremos, por ejemplo Jeffamine® HK-511 (XTJ- 511) de 2 unidades de óxido de etileno y 2 unidades de óxido de propileno con una masa molar promedio de 220, Jeffamine® XTJ-500 (ED-600) de 9 unidades de óxido de etileno y 3,6 unidades de óxido de propileno con una masa molar promedio de 600 así como Jeffamine® XTJ-502 (ED-2003) de 38,7 unidades de óxido de etileno y 6 unidades de

30 unidades de óxido de propileno con una masa molar promedio de 2000.

Ejemplos de triaminas son Jeffamine® T-403, una triamina a base de un trimetilolpropano modificado con 5 - 6 unidades de 1,2-propileno, Jeffamine® T-5000, una triamina a base de una glicerina modificada con cerca de 85 unidades de 1,2-propileno así como Jeffamine® XTJ-509 (T-3000), una triamina a base de una glicerina modificada con 50 unidades de 1,2-propileno.

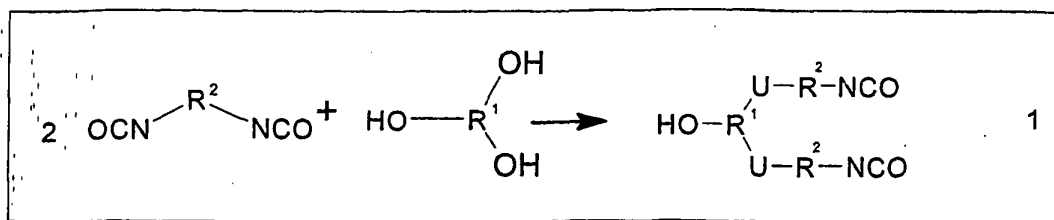
40

Además también pueden emplearse mezclas de los compuestos nombrados.

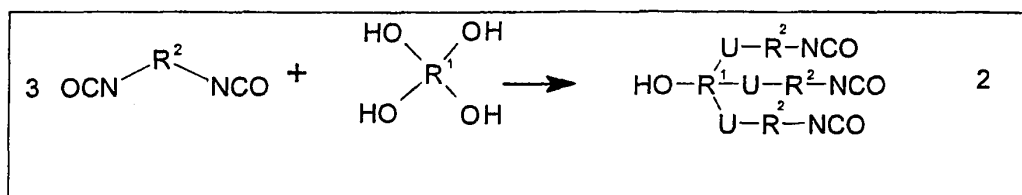
En la preparación del producto de adición (A) es indispensable ajustar la relación entre di-(a1) o poliisocianato (a2) y los compuestos (b1) con al menos tres grupos reactivos con isocianato o (b2) compuestos con dos grupos reactivos con isocianato o mezclas de (b1) y (b2) de tal manera que el producto de adición resultante (A) pueda contener

45 grupos isocianato y contenga en promedio al menos un grupo reactivo con isocianato.

A manera de ejemplo, en la preparación del producto de adición (A) un diisocianato (a1) y un alcohol trihídrico (b1) la relación de reacción se encuentra en 2 : 1, se visualiza mediante la fórmula general 1

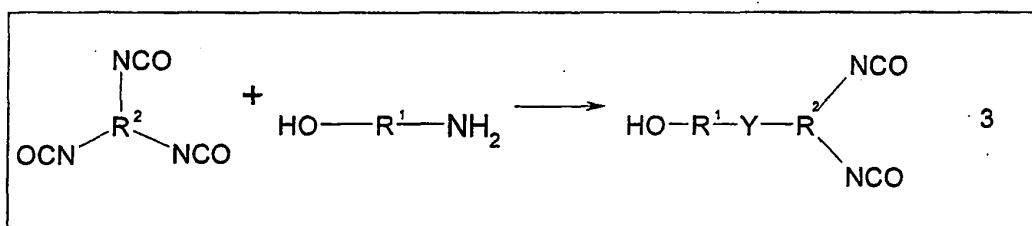


y en la preparación del producto de adición (A) a partir de un diisocianato (a1) y de un alcohol tetrahídrico como (b1), la relación de reacción se encuentra en 3 : 1, visualizada de manera esquemática por medio de la fórmula general 2,



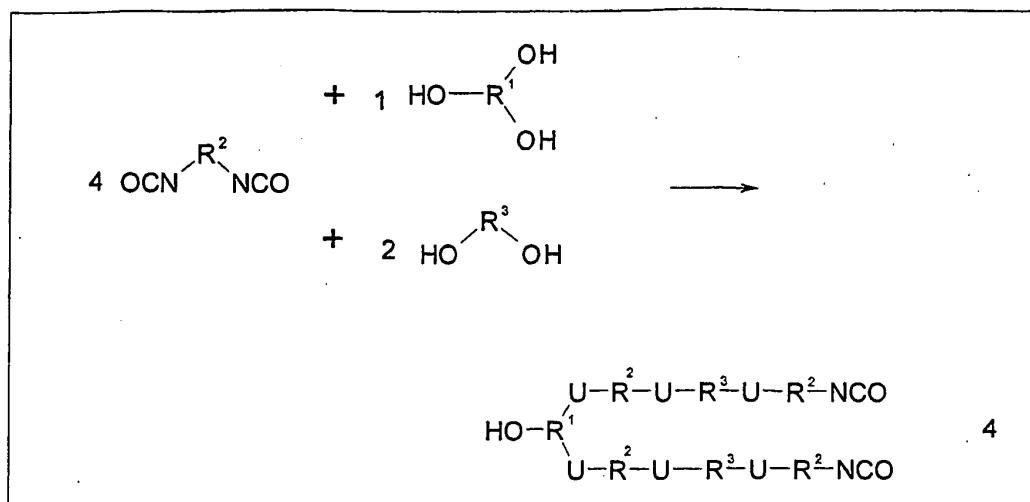
5 en cuyo caso en las fórmulas 1 y 2 R^1 y R^2 significa un residuo orgánico y U significa un grupo uretano.

Además, la preparación del producto de adición (A) también puede efectuarse a partir de un triisocianato (a2) y de un componente (b2) bivalente, reactivo con isocianato, visualizada mediante la fórmula general 3, en cuyo caso la relación de reacción se encuentra en 1:1 molar, R^1 y R^2 tienen el mismo significado que en las fórmulas 1 y 2 e Y significa un grupo urea, por ejemplo.



10

Si al componente (b1) se adicionan además compuestos (b2) con dos grupos reactivos con isocianato, entonces esto ocasiona regularmente un alargamiento de las cadenas. Tal como se visualiza, por ejemplo, en la fórmula general 4 por cada mol del componente (b2) debe agregarse otro mol de di- o poliisocianato (a1) o (a2) (I).

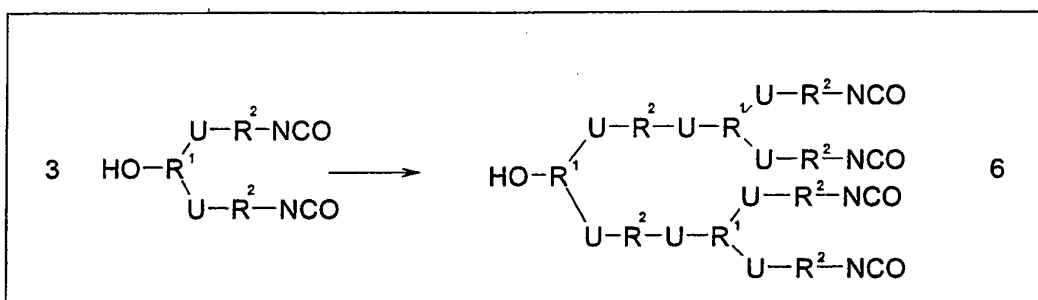
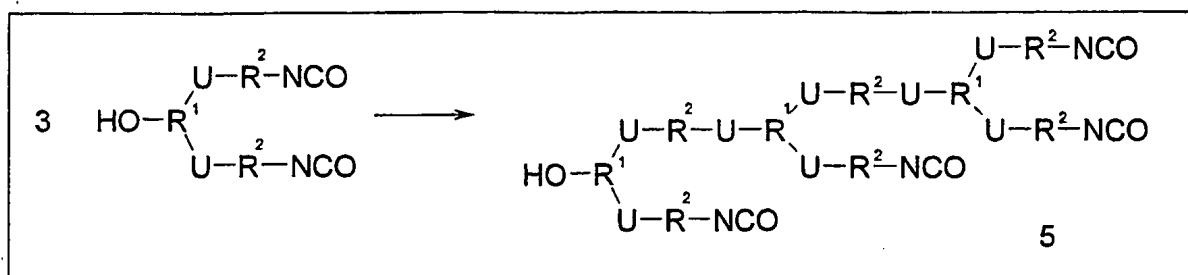


En la fórmula 4, R³ significa un residuo orgánico, R¹, R² y U se definen tal como se ha descrito previamente.

La reacción para llegar al producto de adición (A) se efectúa usualmente a una temperatura de -20 a 120°C, preferiblemente a -10 a 100°C. En una forma preferida de realización se carga el di- (a1) y/o poliisocianato (a2) y se adicionan los componentes (b1) y/o (b2) o la mezcla de (b1) y (b2). Los productos de adición (A) no son estables por un largo lapso de tiempo y, por lo tanto, si se desea se hace reaccionar directamente de manera preferible con el di- o poliisocianato (II).

En una forma preferida de realización, por medio de una reacción de adición intermolecular del producto de adición (A), el producto de adición (A) se convierte en un producto de poliadición (P). De esta manera se adiciona un grupo reactivo del producto de adición (A) con isocianato, siempre que esté presente, a uno de los grupos isocianato de otro producto de adición (A), de manera particularmente preferible un grupo hidroxilo y/o un grupo amino reacciona con un grupo isocianato y se forma un grupo uretano o un grupo urea. El número de los productos de adición (A) que se adicionan a un producto de poliadición (P) en general no está restringido. Por razones prácticas, la reacción de adición se detiene usualmente antes de que el producto de poliadición (P) tenga propiedades desventajosas, por ejemplo una viscosidad excesivamente alta o una solubilidad inaceptablemente baja debido, por ejemplo, a un peso molecular excesivamente alto o por razones estéricas.

Debido a la naturaleza de los productos de adición (A) es posible que de la reacción de adición puedan resultar diferentes productos de poliadición (P), que tienen ramificaciones pero esencialmente no tienen entrecruzamientos. Además, los productos de poliadición (P) tienen más de dos grupos isocianato y pueden tener uno o más grupos reactivos con isocianato. El número de los grupos isocianato resulta aquí de la naturaleza de los productos de adición empleados (A). A manera de ejemplo, un producto de adición (A) según la fórmula general 1 puede reaccionar mediante adición intermolecular triple hasta dos productos diferentes de poliadición (P) que se representan mediante las fórmulas generales 5 y 6.



En las fórmulas 5 y 6, R¹, R² y U son tal como se definen previamente.

La reacción intermolecular de poliadición de un producto de adición (A) para formar un producto de poliadición (P) puede realizarse usualmente de manera preferible in situ después de finalizada la reacción para formar un producto de adición (A) mediante un incremento de temperatura si el producto de adición tiene al menos uno, de manera preferible exactamente uno, grupo reactivo frente a isocianato.

Más aún, también es posible, tanto mediante adición de un catalizador adecuado como también mediante selección de una temperatura adecuada, controlar la reacción intermolecular de adición.

Además, para acelerar, también se adiciona un catalizador adecuado o una mezcla adecuada de catalizador. En general, catalizadores adecuados son compuestos que catalizan las reacciones de uretano, por ejemplo aminas, compuestos de amonio, compuestos orgánicos de aluminio, estaño, titanio, circón o bismuto o compuestos de cesio.

- 5 A manera de ejemplo pueden nombrarse diazabiciclooctano (DABCO), diazabiciclononeno (DBN) y diazabicicloudeceno (DBU), tetrabutolato de titanio, dibutil-dilaurato de estaño, acetilacetato de circón o mezclas de los mismos.

Compuestos órgano-metálicos ácidos de Lewis preferidos son diacetato de estaño dimetílico, dibutirato de estaño dibutílico, bis(2-etilhexanoato) de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dioctílico, acetilacetato de circón y 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandionato de circón.

- 10 Como compuestos de cesio se considera aquí aquellos compuestos en los que se emplean los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , I^- , IO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O^2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, en cuyo caso n representa los números 1 a 20.

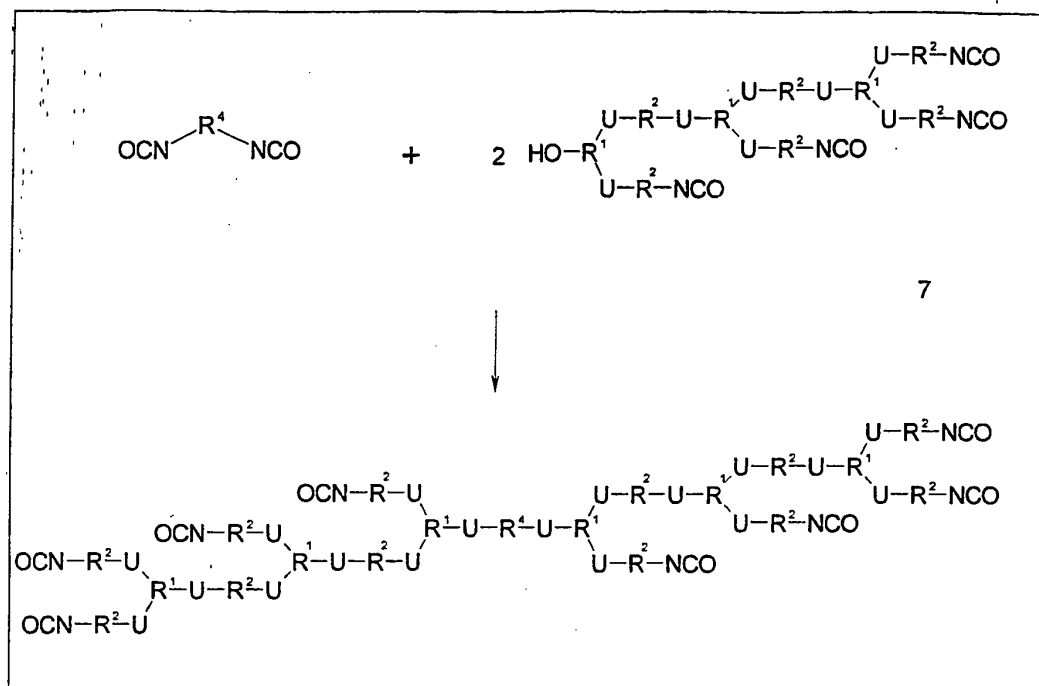
- 15 Aquí se prefieren carboxilatos de cesio en los que el anión obedezca a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ con n igual a 1 hasta 20. Las sales de cesio particularmente preferidas tienen como aniones a los monocarboxilatos de la fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, en cuyo caso n representa los números 1 hasta 20. Aquí han de mencionarse especialmente formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

La adición del catalizador se efectúa en general en una cantidad de 50 a 10.000, preferible de 100 a 5.000 ppm en peso, respecto de la cantidad del isocianato empleado.

- 20 Para detener la reacción de poliadición intermolecular existen diferentes posibilidades. Por ejemplo, puede reducirse la temperatura a un rango en el que la reacción de adición se detiene y el producto de adición (A) o el producto de poliadición (P) es estable al almacenamiento.

- 25 En una forma preferida de realización, un monoisocianato o un di-isocianato o un poli-isocianato (II) se adicionan al producto de poliadición (P) para detener la reacción de poliadición tan pronto como se presenta un producto de poliadición (P) con el grado deseado de poliadición gracias a la reacción de adición intermolecular del producto de adición (A). Mediante la reacción del producto de poliadición (P) con el monoisocianato o el di- o poliisocianato (II) se obtienen poliisocianatos altamente funcionales de acuerdo con la invención.

- 30 Si, a manera de ejemplo, un diisocianato (II) se hace reaccionar con un producto de poliadición (P) de la fórmula general 5 en una proporción de (P) : (II) = 2 : 1, entonces puede obtenerse un poliisocianato altamente funcional de la invención de la fórmula general 7.



En la fórmula 7, R^1 , R^2 y U son como se han definido previamente y R^4 es un residuo orgánico que preferiblemente no es idéntico a R^2 .

5 De manera alternativa, el di- o poliisocianato (II) también pueden adicionarse a un producto de adición (A), el cual aún no ha sido convertido en un producto de poliadición (P) en una reacción intermolecular de adición.

Sin embargo, usualmente es ventajoso en la industria realizar la reacción intermolecular de adición al menos en pequeña extensión puesto que opcionalmente aún pueden estar comprendidas pequeñas cantidades de di- o poliisocianato como una impureza en el producto de adición (A) y esta impurezas pueden luego incorporarse al producto de poliadición (P) mediante la reacción intermolecular de poliadición.

10 Los poliisocianatos preparados mediante el proceso descrito pueden liberarse de solventes o diluyentes presentes opcionalmente y/o, preferiblemente, de diisocianatos (ciclo)alifáticos (I) excesivos, no convertidos, de una manera conocida de por sí, por ejemplo mediante destilación de capa delgada a una temperatura de 100 a 180 °C, opcionalmente al vacío, opcionalmente de manera adicional haciendo pasar gas de arrastre, o mediante extracción, de tal manera que puedan obtenerse poliisocianatos con un contenido de diisocianatos monoméricos de, por ejemplo, menos de 1,0 % en peso, preferiblemente menos de 0,5 % en peso, de manera particularmente preferible
15 menos de 0,3, muy particularmente preferible menos de 0,2 y especialmente no más de 0,1 % en peso.

En la reacción del producto de adición (A) y/o del producto de poliadición (P) con el di- o poliisocianato (II) usualmente se hace reaccionar al menos un grupo isocianato del di- o poliisocianato (II) con el grupo reactivo con isocianato del producto de adición (A) o del producto de poliadición (P). En una forma preferida de realización, al
20 menos 10 %, especialmente al menos 40 % y de manera particularmente preferible 50 - 100% de los grupos isocianato libres del di- o poliisocianato (II) se hacen reaccionar con una cantidad correspondientes de equivalentes de un producto de adición (A) y/o producto de poliadición (P) para formar el poliisocianato altamente funcional de acuerdo con la invención.

En otra forma de realización, primero se hace reaccionar un grupo isocianato de un di- o poliisocianato (II) con un
25 producto de adición (A1) o un producto de poliadición (P1), a continuación se hace reaccionar al menos otro grupo isocianato del di- o poliisocianato (II) con un producto de adición (A2) o un producto de poliadición (P2), en cuyo caso los productos de adición (A1) y (A2) o bien los productos de poliadición (P1) y (P2) no son idénticos. Para esta modalidad se usa preferiblemente un di- o poliisocianato (II) que tiene grupos isocianato con diferente reactividad frente a los grupos reactivos con isocianato de los componentes (A) y/o (P).

30

La preparación de los poliisocianatos altamente funcionales de la invención se efectúa usualmente en solventes. En tal caso pueden usarse en general todos los solventes que son inertes frente a los reactivos respectivos. Se prefiere usar solventes orgánicos como, por ejemplo, éter dietílico, tetrahidrofurano, acetona, butanona-2, metilisobutilcetona, acetatos, acetato de butilo, benceno, tolueno, clorobenceno, xileno, metoxietilacetato, metoxipropilacetato, dimetilformamida, dimetilacetamida, o nafta solvente.

Otros ejemplos son cetonas como acetona, 2-butanona, 2-pentanona, 3-pentanona, hexanona, iso-butilmetilcetona, heptanona, ciclopentanona, ciclohexanona o cicloheptanona.

Otros ejemplos son éteres como dioxano o tetrahidrofurano, ejemplos de ésteres son alcoxilalquilcarboxilatos como, por ejemplo, diacetato de trietilenglicol, acetato de butilo, acetato de etilo, 1-metoxipropil-2-acetato, diacetato de propilenglicol, además también pueden emplearse 2-butanona o 4-metil-2-pentanona.

Particularmente se prefieren bencenos y naftalinas alquilados una o varias veces, así como sus mezclas.

Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren aquellas que comprenden de manera preponderante hidrocarburos aromáticos de C₇ a C₁₄ y pueden comprender un rango de ebullición de 110 a 300 °C, particularmente se prefieren tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftalina y aquellas mezclas que los contienen.

Ejemplos de éstos son las marcas Solvesso® de la empresa ExxonMobil Chemical, particularmente Solvesso® 100 (CAS No. 64742-95-6, de manera preponderante aromáticos de C₉ y C₁₀, rango de ebullición aproximadamente 154 - 178 °C), 150 (rango de ebullición aproximadamente 182 - 207 °C) y 200 (CAS-No. 64742-94-5), así como las marcas Shellsol® la empresa Shell. Mezclas de hidrocarburos de parafinas, cicloparafinas y aromáticos también pueden obtenerse comercialmente bajo las denominaciones Kristallöl (a manera de ejemplo Kristallöl 30, rango de ebullición aproximadamente 158 - 198 °C o Kristallöl 60: CAS-No. 64742-82-1), bencina de prueba (a manera de ejemplo también CAS-No. 64742-82-1) o nafta solvente (ligero: rango de ebullición de aproximadamente 155 - 180 °C, pesado: rango de ebullición aproximadamente 225 - 300 °C). El contenido de aromáticos de mezclas de hidrocarburos de este tipo es regularmente de 90 % en peso, preferiblemente más de 95, de manera particularmente preferible más de 98 y de manera muy particularmente preferible más de 99 % en peso. Puede ser práctico emplear mezclas de hidrocarburos con un contenido particularmente reducido de naftalina.

También son concebibles fosfato de trimetilo, fosfato de tri-n-butilo y fosfato de trietilo o mezclas cualesquiera de estos compuestos.

La preparación de los poliisocianatos altamente funcionales de la invención se efectúa muchas veces en un rango de presión de 2 mbar a 20 bar, preferiblemente a presión normal, en reactores o en cascadas de reactores, que pueden operarse por lotes, semi-continuamente o continuamente.

Por medio del ajuste previamente nombrado de las condiciones de reacción y opcionalmente mediante la selección del solvente adecuado, los productos de la invención se siguen procesando después de la preparación sin más purificación.

Los grupos isocianato de los poliisocianatos altamente funcionales de la invención también pueden presentarse en forma tapada (cerrada). Como agentes de cierre para los grupos NCO son adecuados, por ejemplo, oximas, fenoles, imidazoles, triazoles, pirazoles, pirazolinonas, dicetopiperazinas, caprolactama, ésteres de ácido malónico o compuestos como los mencionados en las publicaciones de Z. W. Wicks, Prog. Org. Coat. 3 (1975), 73 - 99 y Prog. Org. Coat. 9 (1981), 3 - 28 así como en Houben-Weil, Methoden der Organischen Chemie (Métodos de la química orgánica), volumen XIV/2, 61 siguientes, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963; o ter-butyl-benzilamina, tal como se describe en la DE-A1 102 26 925.

En el paso (v), se hace reaccionar el producto de adición (A) y/o el producto de poliadición (P) de un paso precedente con un alcohol monofuncional de poliéter óxido de polialquileño, el cual puede obtenerse mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. En este caso, si se desea, el paso (v) puede llevarse a cabo previamente al paso (iii) o (iv).

Moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de poliéter alcoholes monohídricos - óxido de polialquileño son compuestos tiol, compuestos monohidroxílicos de la fórmula general



o aminas secundarias de la fórmula general



5 en las cuales R^5 , R^6 y R^7 independientemente uno de otro significan respectivamente alquilo de C_1 - C_{18} , alquilo de C_1 - C_{18} opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o sin sustituir, arilo de C_6 - C_{12} , cicloalquilo de C_5 - C_{12} o un heterociclo de cinco a seis miembros, que tiene átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, o R^6 y R^7 forman conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático y opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o sin sustituir, en cuyo caso los residuos nombrados puede estar sustituidos por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

10 Se prefiere que R^5 , R^6 y R^7 sean independientemente uno de otro alquilo de C_1 a C_4 , es decir metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo, particularmente se prefiere que R^5 , R^6 y R^7 sean metilo.

15 A manera de ejemplo, moléculas iniciadoras monohídricas pueden ser monoalcoholes saturados como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles isoméricos, hexanoles, octanoles y nonanoles, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, ciclopentanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroxi-metiloxetano, o alcohol de tetrahidrofurfurilo; alcoholes insaturados como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico o alcohol oleico, alcoholes aromáticos como fenol, los cresoles o metoxifenols isoméricos, alcoholes arilalifáticos como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico; monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina o diciticlohexilamina, aminas secundarias heterocíclicas como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1H-pirazol, así como aminoalcoholes como 2-dimetilaminoetanol, 2-dietilaminoetanol, 2-diisopropilaminoetanol, 2-dibutilaminoetanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol o 1-(dimetilamino)-2-propahol.

25 Óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano y/u óxido de estireno, los cuales pueden emplearse en cualquier secuencia o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

Óxidos de alquileo preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno y sus mezclas, particularmente se prefiere óxido de etileno.

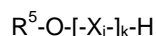
30 Poliéter alcoholes preferidos son aquellos a base de poliéter alcoholes monohídricos – óxido de polialquileo en los que para su preparación se emplearon alcoholes saturados, alifáticos o cicloalifáticos del tipo mencionado arriba como molécula iniciadora (starter). Muy particularmente se prefieren aquellos a base de alcoholes poliéter – óxido de polialquileo que se prepararon usando alcoholes alifáticos saturados con 1 a 4 átomos de carbono en el residuo de alquilo. En especial se prefieren alcoholes poliéter – óxido de polialquileo iniciados con base en etanol.

35 Los alcoholes poliéter – óxido de polialquileo monohídricos tienen regularmente en promedio estadístico al menos 2 unidades de óxido de alquileo, preferible 5 unidades de óxido de etileno por molécula, particularmente preferible al menos 7, muy particularmente preferible al menos 10 y especialmente al menos 15.

Los alcoholes poliéter – óxido de polialquileo monohídricos tienen regularmente en promedio estadístico hasta 50 unidades de óxido de alquileo, preferible unidades de óxido de etileno, por molécula, preferible hasta 45, particularmente preferible hasta 40 y muy particularmente preferible hasta 30.

40 El peso molar de los alcoholes poliéter – óxido de polialquileo monohídricos es preferiblemente de hasta 4000, de manera particularmente preferida no mayor a 2000 g/mol, de manera muy particularmente preferida no menos de 500 y en especial 1000 ± 200 g/mol.

Polieteralcoholes preferidos son, de esta manera, compuestos de la fórmula



en la que

45 R^5 tiene los significados arriba mencionados,

k representa un número entero de 5 a 40, preferible 7 a 45 y particularmente preferible 10 a 40 y

cada Xi para $i = 1$ hasta k , independientemente uno de otro, puede seleccionarse del grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O-, -CH(CH₃)-CH₂-O-, -CH₂-C(CH₃)₂-O-, -C(CH₃)₂-CH₂-O-, -CH₂-CHVin-O-, -CHVin-CH₂-O-, -CH₂-CHPh-O- y -CHPh-CH₂-O-, preferiblemente del grupo -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH(CH₃)-O- y -CH(CH₃)-CH₂-O-, y particularmente preferible -CH₂-CH₂-O donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo

- 5 Para realizar el paso (v), los componentes de partida (A) y/o (P) reaccionan entre sí a temperaturas de 40 a 180°C, preferiblemente 50 a 150°C, manteniendo una proporción de equivalentes NCO/OH de 1 : 1 a 100 : 1, preferiblemente de 1 : 1 a 50 : 1, de manera particularmente preferible 1,5 : 1 a 20 : 1.

10 En esto, el material empleado para el paso (v) debe tener grupos NCO, preferiblemente un número de NCO según DIN 53185 de al menos 1 % en peso, particularmente preferible de al menos 2 % en peso y muy particularmente preferible de al menos 5 % en peso.

15 De los grupos isocianato presentes en el producto de adición (A) o en el producto de poliadición (P) preferiblemente reaccionan hasta el 50 % con un poliéter alcohol, de manera particularmente preferible hasta el 40 %, de manera muy particularmente preferible hasta el 30 %, en especial hasta el 25 % y específicamente hasta el 20 %. Los grupos isocianato presentes reaccionan en al menos un 1 % molar, preferiblemente en al menos 2 mol%, de manera particularmente preferible en al menos 3 % molar, de manera muy particularmente preferible en al menos 4 % molar, especialmente en al menos 5 % molar y específicamente en al menos 7 % molar.

La duración de la reacción es regularmente de 10 min hasta 5 horas, preferiblemente de 15 min hasta 4 horas, de manera particularmente preferible de 20 hasta 180 min y de manera muy particularmente preferible de 30 hasta 120 min.

- 20 Para acelerar la reacción pueden usarse opcionalmente catalizadores adecuados.

Estos son los catalizadores usuales conocidos para estos propósitos, por ejemplo carboxilatos de metal, quelatos de metal o aminas terciarias del tipo descrito en la GB-A-0 994 890, agentes de alquilación del tipo descrito en la US-A-3 769 318 o ácidos fuertes tal como se describen, por ejemplo, en la EP-A-0 000 194.

25 Catalizadores adecuados son especialmente compuestos de cinc, como por ejemplo estearato de cinc (II), n-octanoato de cinc (II), 2-etil-hexanoato de cinc (II), naftenato de cinc (II) o acetilacetato de cinc (II), compuestos de estaño como, por ejemplo, noctanoato de estaño (II), 2-etil-hexanoato de estaño (II), laurato de estaño (II), óxido de dibutil estaño, dicloruro de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño, dimaleato de dibutil estaño o diacetato de dioctil estaño, tri(etilacetoacetato) de aluminio, cloruro de hierro (III), octoato de potasio, compuestos de manganeso, cobalto o níquel así como ácidos fuertes, como por ejemplo ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico o ácido perclórico o mezclas cualesquiera de estos catalizadores.

35 Además, los catalizadores de arriba, empleados para catalizar la uretanización también se emplean aquí, preferiblemente hidróxidos y carboxilatos de metales alcalinos, de manera particularmente preferible hidróxido y carboxilato de sodio y potasio, muy particularmente se prefiere hidróxido y acetato de sodio y potasio y particularmente hidróxido de potasio y acetato de potasio.

Dependiendo del catalizador empleado, también pueden formarse grupos alofanato.

40 La reacción para producir la composición poliuretánica de la invención también puede efectuarse en presencia de sales de cesio, tal como se describe en la DE 10161156. Sales preferidas de cesio son aquí compuestos en los que se emplean los siguientes aniones: F⁻, Cl⁻, ClO⁻, ClO₂⁻, ClO₃⁻, ClO₄⁻, Br⁻, I⁻, IO₃⁻, CN⁻, OCN⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SH⁻, HSO₃⁻, SO₃²⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, S₂O₂²⁻, S₂O₄²⁻, S₂O₅²⁻, S₂O₆²⁻, S₂O₇²⁻, S₂O₈²⁻, H₂PO₂⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻, P₂O₇⁴⁻, (OC_nH_{2n+1})⁻, (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, (C_nH_{2n-3}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻, en cuyo caso n representa los números 1 hasta 20.

45 Aquí se prefieren carboxilatos de cesio en los que el anión obedece a las fórmulas (C_nH_{2n-1}O₂)⁻ así como (C_{n+1}H_{2n-2}O₄)²⁻ con n igual a 1 hasta 20. De manera muy particularmente preferible las sales de cesio tienen como aniones a los monocarboxilatos de la fórmula general (C_nH_{2n-1}O₂)⁻, en cuyo caso n representa los números 1 a 20. Aquí han de mencionarse particularmente formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

Las sales de cesio se emplean en cantidades de 0,01 a 10 mmol de sal de cesio por kilogramo de lote libre de solvente. Se prefiere usarlos en cantidades de 0,05 a 2 mmol de sal de cesio por kg de lote libre de solvente.

Las sales de cesio pueden adicionarse al lote en forma sólida, aunque preferiblemente en forma disuelta. Como solventes son adecuados los solventes polares, apróticos o también solventes próticos.

Catalizadores adecuados para el proceso, aunque menos preferidos, son también aquellos catalizadores como se describen, por ejemplo, en la EP-A-0 649 866 página 4, renglón 7 hasta la página 5, renglón 15.

5 Catalizadores preferidos para el proceso de la invención son compuestos de cinc del tipo arriba mencionado. De manera muy particularmente se prefiere el uso de

n-octanoato de cinc (II), 2-etil-hexanoato de cinc (II) y/o estearato de cinc (II). De manera muy particularmente se prefiere el uso de dilaurato dibutil estaño.

10 Estos catalizadores se emplean, si se emplean, en una cantidad de 0,001 a 5 % en peso, preferiblemente 0,005 a 1 % en peso, respecto del peso total de los reactantes.

15 La adición a la mezcla de reacción puede efectuarse en esto según métodos cualesquiera. Es posible, por ejemplo, adicionar opcionalmente el catalizador a usarse de manera conjunta al componente de poliisocianato (A), (P) y/o al poliéter alcohol antes del inicio de la reacción misma. También es posible adicionar el catalizador a la mezcla de reacción en un momento del tiempo cualquiera durante la reacción o, en el sentido de una reacción de dos etapas, después de la uretanización, es decir cuando se logra el contenido de NCO correspondiente teóricamente a una conversión completa de isocianato y de grupos hidroxilo.

20 Si un catalizador para el catálisis de la reacción está contenido en el material de partida empleado, entonces puede prescindirse total o parcialmente de la adición del catalizador. Este es el caso, por ejemplo, cuando la reacción en el paso (i) se catalizó mediante un catalizador adecuado y éste se encuentra contenido todavía en la mezcla de reacción que se empleó en el paso (v). Además, esto es concebible cuanto el poliéter alcohol empleado contiene todavía cantidades bajas de hidróxido de potasio o acetato de potasio, por ejemplo, que catalizan la producción del poliéter alcohol o se emplean o se obtienen en su procesamiento y se encuentran todavía en el producto.

25 La secuencia en la que se mezclan los componentes (A), (P) y poliéter alcohol no es esencial de acuerdo con la invención; por ejemplo, los componentes pueden mezclarse entre sí de manera uniforme, se carga al menos parcialmente poliéter alcohol y se adicionan a esto (A) y/o (P) o se cargan (A) o (P) al menos parcialmente, se adiciona poliéter alcohol y se agregan los últimos componentes.

30 El curso de la reacción puede seguirse mediante determinación titulométrica del contenido de NCO según DIN 53185, por ejemplo. Después de lograr el contenido de NCO pretendido se detiene la reacción. Esto puede efectuarse en el caso de un procedimiento de reacción puramente térmica mediante enfriamiento de la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente. Al usar un catalizador del tipo mencionado, la reacción se detiene en general adicionando desactivadores adecuados. Como desactivadores son adecuados, por ejemplo, ácidos inorgánicos u orgánicos, los haluros correspondientes de ácido y los agentes de alquilación. A manera de ejemplo pueden nombrarse ácido fosfórico, ácido monocloroacético, ácido dodecibencenosulfónico, cloruro de benzoilo, sulfato de dimetilo y preferiblemente dibutilfosfato así como di-2-etilhexilfosfato. Los agentes de desactivación pueden emplearse en cantidades de 1 a 200 % molar, preferiblemente de 20 a 100 % molar, respecto del mol de catalizador.

Las mezclas resultantes de poliisocianato tienen regularmente un contenido de NCO de preferiblemente 2,0 a 23,0 % en peso, de manera particularmente preferible de 4,0 a 22,0 % en peso.

40 Las mezclas resultantes de poliisocianato tienen regularmente una viscosidad a 23 °C de hasta 50 Pas, preferiblemente de hasta 40, de manera particularmente preferible de hasta 30, de una manera muy particularmente preferible de hasta 20 y en especial de hasta 15 Pas.

Las mezclas resultantes de poliisocianatos tienen regularmente una viscosidad a 23 °C de al menos 0,2 Pas, preferiblemente de al menos 0,3, de maenra particularmente preferible de al menos 1, de una manera muy particularmente preferible de al menos 2 y en especial de al menos 5 Pas.

45 Las mezclas resultantes de poliisocianato también pueden ser sólidas, en este caso pueden licuarse calentándolas, por ejemplo, a una temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea o pueden emplearse como solución en un solvente adecuado, por ejemplo en uno de los solventes arriba mencionados, preferiblemente en acetato de butilo, butanona, iso-butilmetilcetona, metoxipropilacetato, acetona o acetato de etilo.

El proceso puede realizarse opcionalmente en un solvente adecuado, inerte hacia los grupos isocianato. Solventes inertes son, por ejemplo, los solventes de lacas usuales, conocidos de por sí, como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometilo o de etiléter, 1-metoxipropilo-2-acetato, 3-metoxi-n-butilacetato, acetona, 2-butanona, iso-butilmetilcetona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, ciclopentanona, tolueno, xileno, clorobenceno, bencina de prueba, aromáticos sustituidos superiores, tales como, por ejemplo, se encuentran en el comercio bajo las denominaciones Solventnaftha®, Solvesso®, Shellsol®, Isopar®, Nappar® y Diasol®, diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetileter, dipropilenglicoldimetileter, acetato de dietilenglicoletilo y de butiléter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, y preferiblemente ésteres carbónicos o lactonas, que se nombran en la EP-A1 697 424, página 4, renglones 4 a 32, de manera particularmente preferible dimetilcarbonato, dietilcarbonato, 1,2-etilencarbonato y 1,2-propilencarbonato, lactonas, como β -propiolactona, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona y ϵ -metilcaprolactona, pero también mezclas cualesquiera de tales solventes.

También es posible realizar la preparación de los isocianatos de la invención primero sin solvente y luego llevar el producto obtenido así a un solvente.

Las partículas dispersables preparadas a partir de los poliisocianatos de la invención tienen regularmente un tamaño de partícula promedio (promedio z), medido por medio de dispersión dinámica de la luz con el Malvern® Autosizer 2 C, en general <1000 nm, preferiblemente <500 nm y de manera particularmente preferible < 100 nm. En el caso normal, el diámetro es de 20 a 80 nm.

Para preparar las dispersiones con poliisocianatos de la invención, en la mayoría de los casos son suficientes técnicas sencillas de dispersión como, por ejemplo, con un mezclador mecánico, por ejemplo mezclador de disco, de hoja inclinada, de ancla, intensivo o de inyección de gas, o muchas veces mezclando a mano ambos componentes o agitando, para lograr dispersiones con muy buenas propiedades. Por supuesto también pueden emplearse técnicas de mezcla con más alta energía de corte como, por ejemplo, dispersión a chorro, dispersión de alta velocidad o intensiva, dispersión con Ultraturax o con ultrasonido.

Las mezclas de la invención pueden combinarse, por supuesto con agentes auxiliares y aditivos usuales en la tecnología de las lacas. Estos incluyen, por ejemplo, antiespumantes, espesantes, agentes de control de flujo, pigmentos, emulsionantes, auxiliares de dispersión y también solventes. La viscosidad de procesamiento deseada se ajusta adicionando agua.

Otro objeto de la presente invención es el uso de los poliisocianatos de la invención, capaces de dispersarse en agua, con alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados, en dispersión de poliuretano, así como esta dispersión de poliuretano. En una forma preferida de realización, esta dispersión de poliuretano puede mezclarse además con otros poliisocianatos de baja viscosidad, preferiblemente con aquellos que tienen una viscosidad de hasta 1200 mPas, de manera particularmente preferible que tienen una viscosidad de hasta 700 mPas y de una manera muy particularmente preferible con aquellos que tienen una viscosidad de hasta 300 mPas. Como poliisocianatos de este tipo se consideran todos los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos en el estado de la técnica, en especial aquellos que tienen grupos alofanato, isocianurato y/o grupos asimétricos de isocianurato.

Como reactantes para los poliisocianatos de la invención, capaces de dispersarse en agua, con alta funcionalidad, altamente ramificados o hiper-ramificados, en composiciones para recubrimientos o dispersiones de poliuretano, son adecuados en principio todos los aglutinantes capaces de dispersarse en agua que presentan grupos reactivos frente a los poliisocianatos.

Tales aglutinantes son, por ejemplo, polioles de poliacrilato, polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de poliuretano, polioles de poliurea, polioles de poliéster poliacrilato, polioles de poliéster poliuretano, polioles de poliuretano poliacrilato, resinas alquídicas modificadas con poliuretano, polioles de poliéster poliuretano modificados con ácido graso, composiciones de copolímeros con éteres de alilo, composiciones de copolímeros injertados a partir de los grupos de sustancias mencionados con diferentes temperaturas de transición vítrea, por ejemplo, así como mezclas de los aglutinantes mencionados. Se prefieren polioles de poliacrilato, polioles de poliéster y polioles de poliéter. También pueden adicionarse también resinas de melaminformaldehído. Los grupos isocianato de los poliisocianatos con alta funcionalidad de la invención también pueden estar presentes en forma tapada.

En una forma particularmente preferida de realización los componentes de polioliol se presentan como dispersiones, por ejemplo como dispersiones primarias o secundarias. Estas pueden ser, por ejemplo, tales componentes polioliol presentes en forma dispersa, como se describen en la DE-A1 42 06 044, página 3, renglón 1 hasta página 4, renglón 30, la cual se incorpora expresamente por referencia.

Las masas molares no están sujetas a restricción alguna.

- 5 Polioles poliacrilato, poliesteroles y/o polieteroles de este tipo en dispersiones secundarias tienen preferiblemente un peso molecular M_n de al menos 500, particularmente preferible de al menos 1000, muy particularmente preferible de al menos 2000 y especialmente de al menos 5000 g/mol. El peso molecular M_n puede ser, por ejemplo, de hasta 200.000, preferible de hasta 100.000, particularmente preferible de hasta 80.000 y muy particularmente preferible de hasta 50.000 g/mol. En las dispersiones de acrilato M_n también puede ser de hasta 1.000.000.

En el caso de dispersiones primarias de una composición polimérica de monómeros insaturados olefinicamente, como poliacrilatos, el peso molecular puede ser, por ejemplo, de hasta 1.500.000 g/mol, preferible no más de 1.000.000, de manera particularmente preferible no más de 500.000 g/mol.

- 10 Las dispersiones se hacen capaces de dispersarse, por ejemplo, con grupos iónicos o grupos transferibles a iónicos. Se prefieren grupos de ácido carboxílicos, ácido sulfónico, grupos carboxilato y/o sulfonato respectivos.

Una neutralización de las dispersiones de los poliisocianatos de la invención y de los aglutinantes nombrados puede efectuarse preferiblemente con aminas, preferiblemente con dimetiletanolamina; trietilamina; etildiisopropilamina, aminometilpropanol o amoniaco. En las dispersiones primarias particularmente se prefiere amoniaco.

- 15 Las composiciones para recubrimiento que contienen mezclas de la invención pueden emplearse especialmente como imprimación o primera capa de fondo, materiales de carga, capa final pigmentada y lacas claras en el sector de la industria, especialmente recubrimiento de aviones o grandes vehículos, recubrimiento de superficie de madera, automóviles, especialmente OEM o recubrimiento para reparación de automóviles o recubrimiento decorativo. Particularmente son adecuadas composiciones de recubrimiento para aplicaciones en las que se exige una
20 seguridad de aplicación particularmente alta, resistencia al deterioro por el clima en exteriores, apariencia óptica, resistencia a los solventes y/o productos químicos.

Los tiempos en maceta de las composiciones para recubrimiento o dispersiones de poliuretano según la invención son regularmente de al menos 4 horas, particularmente preferible de al menos 8 horas.

- 25 El secamiento y curación de los recubrimientos se efectúa en general en condiciones normales de temperatura, es decir sin calentar el recubrimiento. No obstante, las mezclas de la invención también pueden emplearse para preparar recubrimientos que después de aplicarse se secan y se curan a temperatura elevada, por ejemplo a 40 - 250°C, preferiblemente 40 - 150°C y especialmente a 40 hasta 100°C.

- 30 Como sustratos para el recubrimiento se consideran fondos cualesquiera, preferiblemente madera, papel, textil, cuero, tela no tejida, superficies plásticas, vidrio, cerámica, materiales minerales de construcción como ladrillos moldeados de cemento y placas de fibro-cemento, o metales o metales recubiertos, de manera particularmente preferible plásticos o metales, que se presentan también como láminas.

- 35 El recubrimiento de los sustratos se efectúa de acuerdo con métodos usuales, conocidos para el experto en la materia, en cuyo caso al menos una resina capaz de dispersarse de la invención en una formulación de laca se aplica al sustrato a recubrirse en el grosor deseado y se remueven los componentes volátiles de las dispersiones, calentando opcionalmente. Este procedimiento puede repetirse, si se desea, una o más veces. Las composiciones de recubrimiento que contienen los poliisocianatos de la invención pueden aplicarse de acuerdo con los más
40 variados métodos de pulverización o atomización como, por ejemplo, procesos con aire comprimido, sin aire, pulverización electrostática usando equipos de uno o dos componentes, pero también mediante pulverización, enlucido, por rasqueta o cuchilla limpiadora, cepillado, por rodillos, cilindrado o laminado, por colada, laminación, por inyección o co-extrusión. El grosor del recubrimiento se encuentra regularmente en un rango de aproximadamente 3 a 1000 g/m² y preferiblemente 10 a 200 g/m².

Los siguientes ejemplos deben ilustrar las propiedades de la invención pero sin restringirla.

Ejemplos

Poliisocianatos altamente funcionales, altamente ramificados o hiper-ramificados:

- 45 Poliisocianat X1:

En un recipiente de reacción equipado con un mezclador, un condensador de reflujo, tubo de introducción de gas y embudo para goteo, se cargaron 333 g de isoforondiisocianato (IPDI) bajo una cubierta de nitrógeno y revolviendo

5 durante 1 minuto se adicionan 100 g de trimetilolpropano (TMP), disueltos en 433 g de acetona seca. Después de dosificar 0,1 g de dilautaro de dibutilestaño se calentó la mezcla de reacción revolviendo a 60°C y la disminución del contenido de NCO se siguió por titulometría según la DIN 53185. Al alcanzar un contenido de NCO de 5,4 % en peso, se agregaron 167 g de BASONAT® HA 300, disueltos en 167 g de acetona seca y la mezcla se revolvió aún por 30 minutos a 60°C. El producto final tuvo un contenido de NCO de 5,8 % en peso.

Poliisocianato X2:

10 En un envase de reacción equipado con mezclador, condensador de reflujo, tubo para introducción de gas y embudo para gotear, se cargaron 500 g de isoforondiisocianato (IPDI) bajo cubierta de nitrógeno y revolviendo bien durante 1 minuto se adicionaron 150 g de trimetilolpropano (TMP) disueltos en 650 g de acetato de etilo seco. Después de dosificar 0,2 g de dilaurato de dibutil estaño, la mezcla de reacción se calentó revolviendo a 40°C y la disminución del contenido de NCO se siguió por titulometría de conformidad con la DIN 53185. Al alcanzar un contenido de NCO de 7,2 % en peso se adicionaron 1250 g de BASONAT® HA 300, la mezcla se calentó a 60°C y se revolvió por 1 h a esta temperatura. A continuación se removió el acetato de etilo en el evaporador de rotación (rotavapor) a 60°C y 8 mbar. El producto final tuvo un contenido de NCO de 14,6 % en peso.

15 Poliisocianato X3:

20 En un recipiente de reacción, equipado con mezclador, condensador con reflujo, tubo para introducir gas y embudo para gotear, se cargaron 500 g de isoforondiisocianato (IPDI) bajo cubierta de nitrógeno y durante 1 minuto se adicionaron revolviendo 150 g de trimetilolpropano (TMP), disueltos en 650 g de acetato de etilo seco. Después de dosificar, 0,2 g de dilaurato de dibutil estaño se calentaron revolviendo a 40°C y la disminución del contenido de NCO se siguió mediante titulometría de conformidad con DIN 53185. Al alcanzar un contenido de NCO de 7,2 % en peso se adicionaron 1075 g de BASONAT® HI 100, la mezcla se calentó a 60°C y se revolvió por 1 h a esta temperatura. A continuación se removió acetato de etilo a 60°C y 8 mbar en el evaporador por rotación. El producto final tenía un contenido de NCO de 16,2 % en peso.

25 BASONAT® HA 300, BASF AG: poliisocianato HDI con un alto contenido de grupos alofanato, viscosidad cerca de 350 mPas, contenido sólido = 100 %, contenido de NCO = 19,5 % en peso. BASONAT® HI 100, BASF AG: poliisocianato de HDI con contenido alto de grupos isocianurato, viscosidad a 23 °C (DIN EN ISO 3219) = 2500-4000 mPas, contenido de sólidos = 100 %, contenido de NCO (DIN EN ISO 11909) = 21,5-22,5 %.

Polieteroles

30 Y1 = óxido de polietileno monofuncional preparado bajo catálisis de hidróxido de potasio e iniciado en metanol, con un número OH promedio de 53 mg de KOH/g, medido de acuerdo con la DIN 53 240, que corresponde a un peso molecular de cerca de 1000 g/mol. Los residuos básicos de catalizador que aún están presentes se neutralizaron luego con ácido acético y el producto se desalinizó.

35 Y2 = óxido de polietileno monofuncional, iniciado en metanol y preparado con catálisis de hidróxido de potasio, con un número promedio de OH de 29 mg de KOH/g, medido de conformidad con DIN 53 240, que corresponde a un peso molecular promedio de cerca de 2000 g/mol. Los residuos básicos de catalizador aún presentes se neutralizaron después con ácido acético y el producto se desalinizó.

40 Y3 = óxido de polietileno monofuncional, iniciado en metanol y preparado con catálisis de hidróxido de potasio, con un número de OH de 112 mg de KOH/g, medido de conformidad con DIN 53 240, que corresponde a un peso molecular promedio de cerca de 500 g/mol. Los residuos básicos de catalizador aún presentes se neutralizaron después con ácido acético. La basicidad se determina mediante titulación con HCL en 10,6 mmol/ kg. A 75 g del poliéter se adicionaron luego cerca de 0,12 g de ácido p-toluenosulfónico anhidro y de esta manera se ajustó la basicidad a 2 mmol/kg (titulación con HCl)

Poliisocianatos

Z1 = mezcla de isómeros de 80% de 2,4- y 20% de 2,6-tolulendiisocianato

45 Z2 = Basonat® HI 100 de la BASF AG (véase arriba)

Z3 = poliisocianato comercial, modificado con emulsionante, a base de hexametildiisocianato von isocianurizado, contenido de NCO ~17 +/- 0,5 % (Basonat® HW 100 de la BASF AG).

Z4 = poliisocianato comercial, modificado con emulsionante, a base de hexametildiisocianato isocianurizado, 80 % in Solvenon® PC; contenido de NCO ~13,5 +/-0,5 % (Basonat® HW 180 de la BASF AG).

- 5 Z5 = poliisocianato comercial de baja viscosidad a base de hexametildiisocianato isocianurizado, contenido de NCO ~ 23 +/- 1,0 % (Tolonate® HDT LV2 de la Rhodia)

Ejemplo 1

- 10 A 250 g de poliisocianato hiper-ramificado X1 se adicionaron 40 g del polieterol Y2 a temperatura ambiente. La solución de reacción se hizo convertir revolviendo por 3 horas a 50 hasta 60 °C. Después de retirar un a pequeña muestra, se mostró que después de la dispersión ésta se asentaba fácilmente en agua; por esta razón otros 10 g del polieterol Y2 se adicionaron en 150 g de acetona. Después de otras 2 horas se mostró después de la toma de muestras que el producto formaba una emulsión finamente dividida en agua, la cual no se asentó más.

Después de retirar la acetona se obtuvo una resina ligeramente amarilla la cual presenta una viscosidad de 12.000 mPas (23 °C) y un valor NCO de 2,95 %.

- 15 De la resina se preparó una solución al 67 % en carbonato de propileno para emplear en formulaciones de lacas.

Ejemplo 2

Producto intermedio – A 53 g de poliisocianato Z1 se adicionaron 320 g del polieterol Y3, se revolvió todo de 1 a 2 horas a 75 hasta 80 °C bajo nitrógeno y luego se enfrió a temperatura ambiente. Por medio de una muestra se mostró que en el IR ya no estaban presentes bandas de NCO.

- 20 A una mezcla de 400 g del poliisocianato Z2 y 100 g del poliisocianato hiper-ramificado X2 se adicionaron 88g del producto intermedio. Después de revolver por cuatro horas a 50 hasta 70 °C se tomó una muestra que pudo dispersarse fácilmente en agua.

Se obtuvo una resina casi incolora como producto que presenta una viscosidad de 7.590 mPas (23 °C) y un valor de NCO Wert de 16,5 %.

- 25 **Ejemplo 2A:** por analogía al ejemplo 2 se preparó un producto correspondiente con el contenido de NCO de 16,1 % y una viscosidad de 9.710 mPa*s.

Ejemplo 3

Producto intermedio, tal como en el ejemplo 2

- 30 A una mezcla de 400 g del poliisocianato Z2 y 100 g del poliisocianato hiper-ramificado X3 se adicionaron 88 g del producto intermedio del Ejemplo 2. Después de revolver por cinco horas a 50 hasta 60 °C se tomó una pequeña muestra que pudo dispersarse fácilmente en agua.

Se obtuvo una resina ligeramente amarilla como producto, el cual presenta una viscosidad de 8.890 mPas (23 °C) y un valor NCO de 16,5 %.

Ejemplo 3A: de manera análoga al Ejemplo 3 se preparó un producto correspondiente con el contenido de NCO de 16,4 % y una viscosidad de 11.400 mPa*s.

Ejemplo 4

5 A una mezcla de 400 g del poliisocianato Z2 y 100 g del poliisocianato hiper-ramificado X2 se adicionaron 56 g del polieterol Y1. Después de revolver por cuatro horas a 70 hasta 80°C se tomó una pequeña muestra que pudo dispersarse fácilmente en agua.

El producto se solidificó después de enfriarse, se determinó el valor de NCO en 17,4 %.

Estudios de aplicación industrial en lacas:

10 Los poliisocianatos de la invención así como los poliisocianatos comparativos (endurecedores) se mezclaron a manera de ejemplo con un componente hidroxifuncional acuoso:

Componente hidroxifuncional 1 (a base de poliesterpoliol):

1. etapa:

328 g de Plusaqua® V 608 (aproximadamente al 80%) resina de poliéster OH-funcional, Omya AG

18 g de AMP 90 [2-amino-2-metil-1-propanol, 90 % en agua, Angus-Chemie] amina para neutralizar

15 454 g de agua completamente desalinizada

Da lugar a:

800 g de mezcla hidroxifuncional (aproximadamente al 33 %)

2. etapa

20 240 g de Daotan® (VTW) 1225 (aproximadamente al 40 %) de dispersión poliuretánica, modificada con poliéster, hidroxifuncionalizada, empresa Vianova Resins

290 g de mezcla hidroxifuncional (aproximadamente al 33 %, de la etapa 1)

3 g de AMP 90 (pH 8,6)

107 g de agua completamente desalinizada

16 g de Fluorad® FC 430 (al 10 %) antiespumante, empresa 3M

25 Da lugar a:

656 g de componente hidroxifuncional (aproximadamente al 29,3 %)

El componente hidroxifuncional 1 se mezcló con los componentes de poliisocianato de manera correspondiente en las siguientes proporciones. La mezcla del ejemplo 4 se diluyó para este propósito con carbonato de 1,2-propileno en una proporción de 80:20.

	Ejemplo 5 Referencia	Ejemplo 6 Referencia	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Componente hidroxifuncional 1, 29,3 %-ig	77,3 g	73,9 g	67,3 g	65,1 g	68,4 g
Poliisocianato Z3	22,7 g				

ES 2 361 603 T3

Poliisocianato Z4		27,1 g			
Ejemplo 2, 100 %			19,7 g		
Ejemplo 4, al 80 %; 20 % de carbonato de propileno				23,8 g	
Ejemplo 3, al 100 %					20,0 g

(continuación)

	Ejemplo 5 Referencia	Ejemplo 6 Referencia	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Agua desionizada			13,0 g	11,0 g	11,6 g
pH inmediatamente			8,0	8,1	8,0
pH-Wert después de 24 h			6,7	6,8	6,6

5 Se recubrieron láminas de horno a gradiente con un marco para aplicar películas (180 μm húmedos). Los recubrimientos claros obtenidos de esta manera se curaron por 30 minutos a 60-120 $^{\circ}\text{C}$ en una estufa de convección y luego se dejó secar en condiciones normales 23 $^{\circ}\text{C}$ /50 % de humedad de aire. Dieron lugar a espesores de capa

de $\sim 40 \mu\text{m}$ en seco

Espesor de capa después de 30 minutos	Ejemplo 5 Referencia	Ejemplo 6 Referencia	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
60 $^{\circ}\text{C}$	~ 40	~ 40	37	34	39
70 $^{\circ}\text{C}$	~ 40	~ 40	37	32	39
80 $^{\circ}\text{C}$	~ 40	~ 40	38	35	40
90 $^{\circ}\text{C}$	~ 40	~ 40	42	37	41
100 $^{\circ}\text{C}$	$\square 40$	~ 40	38	36	40
110 $^{\circ}\text{C}$	$\square 40$	~ 40	38	35	40
120 $^{\circ}\text{C}$	$\square 40$	~ 40	35	35	40

Los recubrimientos de superficie producidos usando los poliisocianatos de la invención tuvieron una dureza superior (mejor) que aquellos producidos usando isocianatos estándar (ejemplos de referencia 5 y 6). Adicionalmente, se encontró una fragilidad más baja (corte reticular) en comparación con el ejemplo de referencia 6.

5 La dureza se determinó como dureza de péndulo por el método de König (EN ISO 1522; sacudidas de péndulo). Cuanto más alta sea la dureza, tanto mejor.

El valor de corte reticular se determinó según DIN 53151 (0 = muy bien; 5 = muy frágil)

Durezas por péndulo:

T/°C	Ejemplo 5 Referencia	Ejemplo 6 Referencia	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
60	31	25	40	37	31
T/°C	Ejemplo 5 Referencia	Ejemplo 6 Referencia	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
70	44	40	53	56	56
80	48	61	67	72	71
90	49	80	73	88	85
100	51	90	87	96	91
110	52	91	92	101	95
120	77	93	95	104	101

Corte reticular:

T/°C	Ejemplo 5 Referencia	Ejemplo 6 Referencia	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
60	2,5	5	5	3	3
70	2	5	2,5	3	3
80	0	5	2,5	2,5	3
90	0	5	1	2	3,5
100	1	5	1	1,5	1,5
110	0,5	5	1	1,5	1,5
120	0	4,5	1	1,5	3

10

Adicionalmente se determinó la elasticidad de todas las películas como índice de embutición de Erichsen (ensayo de embutición DIN EN ISO 1520). En este caso todas las películas arrojaron valores mayores a 9. En el contexto de este ensayo estas películas se denominan como muy elásticas.

Adicionalmente se determinó el llamado test de acetona como medida para la resistencia a los solventes. Todas las películas arrojaron en este caso al menos 100 carreras dobles.

Componente hidroxifuncional 2 (a base de emulsión de acrilato):

5 858,1 g de Macrynal® VSM 6299w / 42 WA (aproximadamente al 42 %) emulsión de acrilato OH-funcional, Surface Specialties (UCB)

17,9 g de Surfynol® 104 (aproximadamente al 50 % en butilglicol) agente humectante/ dispersante y antiespumante, Air Products

3,3 g de Borchi® Gel LW 44 (1:1 en agua) agente espesante, Borchers, seguir revolviendo por 15 min a 1800 r.p.m

3,3 g de Additol® XW 390, agente de dilatación/ detergente, Surface Specialties (UCB)

10 14,7 g de Borchi® Gol LAC80 (aproximadamente al 10 % en butoxilo) agente de alisamiento, Borchers seguir revolviendo por 5 min a 800 r.p.m.

102,7 g de agua destilada 24 h dejar que se libere de gases

1000 g Componente hidroxifuncional 2 (aproximadamente al 36 %)

Componente poliisocianato para la reacción con el componente hidroxifuncional 2

	Ejemplo 10 Referencia	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Z3	49,7 g		
Ejemplo 3A		77,6 g	
Ejemplo 2A			50,1
Z5	35,3 g	53,0 g	35,3
Butoxilo	21,3 g	34,5	22,5
Componente de isocianato	106,3 g	165,1	107,9

15

Dejar en reposo por una noche.

El componente hidroxifuncional 2 se mezcló con los componentes poliisocianato de manera correspondiente a las siguientes proporciones.

	Ejemplo 10 Referencia	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Componente hidroxifuncional 2, al 36 %	93,2 g	74,9 g	93,2
Componente de isocianato	36,0 g	31,6	38,6

Agua destilada	21,6 g	23,5	31,2
----------------	--------	------	------

De manera análoga a los ejemplos 5-9 se obtuvieron espesores de capa alrededor de 40 micrómetros.

En las durezas de péndulo el Ejemplo 11 despuntó mejor como la referencia:

T /°C	Ejemplo 10 Referencia	Ejemplo 11
60,0	105	118,0
70,0	120	124,0
T /°C	Ejemplo 10 Referencia	Ejemplo 11
80,0	125	129,0
90,0	131	132,0
100,0	134	138,0
110,0	133	143,0
120,0	139	137,0

5 En el corte reticular, el Ejemplo 12 es mejor como referencia:

T/°C	Ejemplo 10 Referencia	Ejemplo 12
60	0,5	0
70	0	0
80	0,5	0
90	0,5	0
100	0,5	0
110	0,5	0
120	0,5	0
130	1,5	0

Adicionalmente se determinó la elasticidad de todas las películas como ensayo de embutición de Erichsen (ensayo de embutición DIN EN ISO 1520). Todas las películas de recubrimiento arrojaron en este caso valores mayores a 9 (en el caso de la referencia a una temperatura de 8,5). Estas películas se denominan como muy elásticas en el marco de este ensayo.

Adicionalmente, el así llamado ensayo de acetano se determinó como medida para la resistencia a los solventes. Todas las películas arrojaron en este caso al menos 100 carreras dobles.

Adicionalmente se determinó la resistencia a los ácidos frente al ácido sulfúrico y la resistencia al rayado.

5 Prueba de ataque de ácido profundo con ácido sulfúrico: con una pipeta se agregan 25 gotas de μL sobre una lámina de estufa a gradiente que tiene una película de recubrimiento curada 30 minutos a 80 o 130 $^{\circ}\text{C}$ y ésta se calienta en la estufa a gradiente por 30 minutos a 30-75 $^{\circ}\text{C}$. la lámina se lava con agua y se seca. Se indica la temperatura más baja a la que después de 24 h aún puede detectarse una mordedura a simple vista.

10 Prueba de restregado, resistencia al rayado en el ensayo Scotch-Brite: se pega un martillo de cerrajero de 500 g de cabeza con cinta adhesiva por ambos lados a una tela no tejida de fibra (Scotchbrite, 7448 Tipo S ultrafina). El martillo se empuña con dos dedos por el mango y con carreras dobles homogéneas sin torcer, sin aplicar presión adicional, se mueve adelante y atrás sobre una línea de la película de recubrimiento (curada a 80 o 130 $^{\circ}\text{C}$). Después de 50 carreras dobles y después calentar en la estufa de convección a 60 $^{\circ}\text{C}$ de 30 minutos adicionales y enfriar a temperatura ambiente se determina el lustre o brillantez transversalmente a la dirección de restregado. La tela no tejida se cambia después de 50 carreras dobles. Medición de lustre o brillantez: equipo para medir lustre 15 Mikro TRI-Gloss a 60 $^{\circ}$ de ángulo de incidencia.

	Ejemplo 10 Referencia	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Resistencia a ácido (80 $^{\circ}\text{C}$), T/ $^{\circ}\text{C}$	38	39	38
Resistencia a ácido (130 $^{\circ}\text{C}$), T/ $^{\circ}\text{C}$	39	41	42
Resistencia al rayado (80 $^{\circ}\text{C}$), brillantez/%	17	22	51
Resistencia al rayado (130 $^{\circ}\text{C}$), brillantez/%	68	66	73

A 80 $^{\circ}\text{C}$ las resistencias al ácido son igualmente buenas mientras que las resistencias al rayado de los productos de la invención son mejores que la referencia.

20 A 130 $^{\circ}\text{C}$ las resistencias al ácido de los productos de la invención son ligeramente mejores y las resistencias al rayado son comparables con la referencia.

REIVINDICACIONES

1. Método para preparar poliisocianatos altamente ramificados o hiper-ramificados, con alta funcionalidad, capaces de dispersarse en agua, que comprende los pasos de reacción

5 (i) preparar un producto de adición (A), que contiene uno o varios grupos isocianato y contiene al menos un grupo reactivo con isocianato, haciendo reaccionar un

(I) (a1) di- y/o

(I) (a2) poliisocianato

con

(b1) al menos un compuesto que tiene al menos tres grupos reactivos con isocianato y/o

10 (b2) al menos un compuesto que tiene dos grupos reactivos con isocianato,

En cuyo caso al menos uno de los componentes (a) o (b) tiene grupos funcionales con reactividad diferente en comparación con los grupos funcionales de los otros componentes y en cuyo caso la proporción de reacción se selecciona de tal manera que en la composición el producto de adición (A) contiene al menos un grupo reactivo con isocianato y uno o varios grupos isocianato,

15 (ii) opcionalmente reacción de adición intermolecular del producto de adición (A) de (i) para formar un producto de poliadición (P), el cual contiene uno o varios grupos isocianato y puede contener al menos un grupo reactivo con isocianato,

(iii) opcionalmente hacer reaccionar el producto de adición (A) de (i) y/o el producto de poliadición (P) de (ii), siempre que éste contenga al menos un grupo reactivo con isocianato, con un isocianato monofuncional,

20 y/o

(iv) opcionalmente hacer reaccionar el producto de adición (A) de (i) y/o del producto de poliadición (P) de (ii), siempre que éste contenga al menos un grupo reactivo con isocianato, con al menos un di- o poliisocianato (I)(a1) o (I)(a2) y/o al menos un di- o poliisocianato (II), el cual es diferente del di- o poliisocianato (I), y

25 (v) hacer reaccionar el producto de adición (A) de (i) y/o el producto de poliadición (P) de (ii) y/o el producto de reacción de (iii) y/o (iv) con un poliéter alcohol de óxido de polialquileño monofuncional.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el poliisocianato obtenido del paso (v) tiene al menos tres grupos isocianato libres.

3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el poliisocianato obtenido del paso (v) tiene no más de 100 grupos isocianato.

30 4. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el poliisocianato obtenido del paso (v) tiene en promedio 0 a 20 grupos reactivos frente al isocianato.

5. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el poliisocianato obtenido del paso (v) tiene un peso molecular M_w de no más de 100.000 g/mol.

35 6. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el poliisocianato obtenido del paso (v) tiene una polidispersidad de 1,1 a 50.

40 7. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los di- o poliisocianatos (I) se seleccionan del grupo que se compone de 2,4'- y 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), las mezclas de los difenilmetandiisocianatos monoméricos y homólogos polinucleares del difenilmetandiisocianato (MDI polimérico), tetrametilendiisocianato, tetrametilendiisocianato trimérico, hexametilendiisocianato, hexametilendiisocianato trimérico, isoforondiisocianato trimérico, 2,4'- y 4,4'-metilenbis(ciclohexil)-diisocianato, xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato, dodecildiisocianato, éster lisinalquílico-diisocianato, en cuyo caso alquilo representa uno

de C₁ a C₁₀, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilen-diisocianato, 1,4-di-isocianatociclohexano, 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 4-isocianato-metil-1,8-octametilendiisocianato, 2,4-tolulendiisocianato (2,4-TDI), triisocianatotolueno, isoforondiisocianato (IPDI), 2-butil-2-etilpentametilendiisocianato, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 3(4)-isocianatometil-l-metilciclohexilisocianato, 1,4-diisocianato-4-metilpentano, 2,4'-metilenbis(ciclohexil)diisocianato, 4-metil-ciclohexan-1,3-diisocianato (H-TDI), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 1,5-faftilendiisocianato, difenildiisocianato, tolidindiisocianato y 2,6-toluilen-diisocianato o mezclas isoméricas de 3 (o bien 4), 8 (o bien 9)-bis(isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.02.6]decano.

8. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los compuestos (b1) que tienen al menos tres grupos reactivos con isocianato se seleccionan del grupo que comprende glicerina, trimetilolmetano, trimetilolefano, trimetilolpropano, 1,2,4-butantriol, tris(hidroxiometil)-aminometano, tris(hidroxiethyl)aminometano, 2-amino-1,3-propandiol, 2-amino-2-metil-1,3-propandiol, dietanolamina, dipropanolamina, diisopropanolamina, etanolpropanolamina, bis(aminoethyl)amina, bis(aminopropil)amina, tris(aminoethyl)amina, tris(aminopropil)amina, trisaminononano, tris-(2-hidroxiethyl)isocianurato, pentaeritritol, dipentaeritritol, bis(trimetilolpropano), sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltitol, glucosa, polieteroles trifuncionales o de más alta funcionalidad a base de moléculas iniciadoras tífuncionales o de más alta funcionalidad y óxido de etileno y/u óxido de propileno y/u óxido de butileno o sus derivados terminados en grupos amino y poliesteroles trifuncionales o de mayor funcionalidad.

9. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los compuestos (b2) con dos grupos reactivos frente al isocianato se seleccionan del grupo que comprende etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2- y 1,3-propandiol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, neopentilglicol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butandiol, 1,2-, 1,3- y 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, éster de neopentilglicol y ácido hidroxipiválico, propan-1,2-ditíol, butan-1,2-ditíol, mercaptoetanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, etilendiamina, tolulendiamina, isoforondiamina, cisteamina, etanolamina, N-metiletanolamina, 1,2- y 1,3-propanolamina, isopropanolamina, 2-(butilamino)-etanol, 2-(ciclohexilamino)etanol, 2-amino-1-butanol, 2-(2'-aminoetoxi)-etanol y productos superiores de alcoxilación del amoniaco, 4-hidroxipiperidina, 1-hidroxietilpiperazina, aminopropantíol y polieter- o poliesteroles difuncionales, así como polieteraminas difuncionales.

10. Método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** los poliéter alcoholes de óxido de polialquileno monofuncionales son aquellos que pueden obtenerse mediante alcoxilación de compuestos tiol o compuestos monohidroxílicos de la fórmula general

30 R^5-O-H

o monoamidas secundarios de la fórmula general

$R^6R^7N-H,$

en las que R⁵, R⁶ y R⁷ independientemente uno de otro significan respectivamente alquilo de C₁-C₁₈, alquilo de C₂-C₁₈, arilo de C₆-C₁₂, cicloalquilo de C₅-C₁₂, opcionalmente interrumpidos por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o sin sustituir o un heterociclo de cinco a seis miembros, que tiene oxígeno, nitrógeno y/o azufre, o R⁶ y R⁷ significan conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático y opcionalmente interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o sin sustituir, en cuyo caso los residuos nombrados pueden sustituirse respectivamente por grupos funcionales, arilo, alquilo ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos, con óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de iso-butileno, viniloxirano y/u óxido de estireno.

11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado porque** los poliéter alcoholes monohídricos de óxido de polialquileno tienen al menos 2 unidades de óxido de alquileno en promedio estadístico.

12. Método según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** los alcoholes poliéter monohídricos tienen hasta 50 unidades de óxido de alquileno en promedio estadístico.

45 13. Poliisocianato altamente ramificado o hiper-ramificado, con alta funcionalidad, capaz de dispersarse en agua, que puede obtenerse según una de las reivindicaciones precedentes.

14. Uso de un poliisocianato altamente ramificado o hiper-ramificado, altamente funcional, capaz de dispersarse según la reivindicación 13 en una dispersión de poliuretano.

- 15.** Dispersión de poliuretano que contiene al menos un poliisocianato altamente ramificada o hiper-ramificada, altamente funcional, capaz de dispersarse en agua según la reivindicación 13 así como opcionalmente otros poliisocianatos con una viscosidad de hasta 1200 mPas.
- 16.** Agente de recubrimiento que contiene un poliisocianato altamente ramificado o hiper ramificado, con alta funcionalidad, capaz de emulsionarse según la reivindicación 13.
- 17.** Uso de los poliisocianatos altamente ramificados o hiper-ramificados de alta funcionalidad, capaces de dispersarse en agua según la reivindicación 13 como bloque de construcción para la preparación de lacas para recubrimientos, cubiertas, coil coatings (recubrimientos para bobinados), adhesivos, sellantes, elastómeros colados o espumas y productos de poliadición así como para la impregnación de cuero y textil.
- 18.** Uso del agente de recubrimiento según la reivindicación 16 como imprimaciones, materiales de carga, recubrimientos finales pigmentados y lacas claras en el sector de la industria de los recubrimientos de superficie, en particular recubrimiento de superficie de aviones o grandes vehículos, de madera, automóviles, en especial OEM o recubrimientos en la reparación de autos o recubrimiento decorativo de superficie.