

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 413**

51 Int. Cl.:
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06813422 .0**
96 Fecha de presentación: **14.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **2054457**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2009**

54 Título: **POLIISOCIANATOS DE BAJA ENERGÍA SUPERFICIAL Y SU USO EN COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO DE DOS COMPONENTES.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.11.2011

73 Titular/es:
BAYER MATERIALSCIENCE LLC
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205-9741, US

72 Inventor/es:
ROESLER, Richard, R.;
GARRETT, James;
LOCKHART, Aaron, A. y
KINNEY, Carol, L.

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 369 413 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 de baja energía superficial y su uso en composiciones de revestimiento de dos componentes

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

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

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Las composiciones de revestimiento de poliuretano que contienen un componente de poliisocianato, en forma bloqueada o no bloqueada, y un componente reactivo con isocianato, en general un polioliol de alto peso molecular, son bien conocidas.

- 15 Si bien los revestimientos preparados a partir de estas composiciones poseen muchas propiedades valiosas, una propiedad, en particular, que necesita mejorarse es la calidad de la superficie. Puede ser difícil formular composiciones de revestimiento para obtener un revestimiento que tenga una superficie lisa en contraste con una superficie que contenga defectos tales como cráteres, etc.

Se considera que estas dificultades se relacionan con la alta tensión superficial de las composiciones de revestimiento de dos componentes. Otro problema causado por la alta tensión superficial es la dificultad de limpieza de los revestimientos. Independientemente de su área de aplicación potencial, existe una alta probabilidad de que los revestimientos sean sometidos a manchas, grafiti, etc.

- 20 La incorporación de grupos flúor o siloxano en los poliisocianatos por medio de grupos alofanato a fin de reducir la tensión superficial de los poliisocianatos y la energía superficial de los revestimientos de poliuretano resultantes se desvela en las Patentes de Estados Unidos 5.541.281, 5.574.122, 5.576.411, 5.646.227, 5.691.439 y 5.747.629. Una desventaja de los poliisocianatos desvelados en estas patentes es que se preparan haciendo reaccionar un exceso de diisocianatos monoméricos con los compuestos que contiene grupos flúor o siloxano. Después de finalizada la reacción los diisocianatos monoméricos sin reaccionar se deben eliminar por un costoso proceso de destilación de película fina.

- 25 De acuerdo con las solicitudes en trámite, U.S. Nº de Serie 1/096.590 y 1/097.438, estas dificultades se pueden superar utilizando aductos de poliisocianato en lugar de diisocianatos monoméricos para preparar poliisocianatos de baja energía superficial que contengan grupos alofanato y grupos siloxano o flúor. Tanto las solicitudes en trámite como las patentes previamente descritas desvelan que es necesario que las mezclas de poliisocianato contengan más grupos alofanato que grupos uretano para evitar obtener mezclas de poliisocianatos que sean turbias o contengan partículas de gel y para evitar obtener revestimientos de estas mezclas de poliisocianatos que sean de aspecto turbio.

- 35 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar poliisocianatos de baja energía superficial que contengan grupos uretano y grupos siloxano, que puedan obtenerse como una solución transparente y se puedan usar para preparar revestimientos transparentes. Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar poliisocianatos que tengan tensión superficial reducida y, en consecuencia, sean adecuados para la producción de revestimientos que tengan energías superficiales más bajas, mejores superficies y mayor facilidad de limpieza y que también posean las otras propiedades valiosas de los revestimientos de poliuretano conocidos. En un objetivo final
- 40 de la presente invención proporcionar poliisocianatos que logren los objetivos precedentes y se puedan preparar por un proceso de uretanización menos complicado.

De modo sorprendente, estos objetivos se pueden lograr con las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la presente invención que contienen grupos uretano y grupos siloxano y que se preparan a partir de los aductos de poliisocianato que se describen de aquí en adelante en la presente.

Sumario de la invención

- La presente invención se refiere a una mezcla de poliisocianato
- i) que tiene un contenido de diisocianato monomérico menor que 3% en peso,
- ii) que tiene un contenido de grupos uretano de más de 50 equivalentes %, en base a los equivalentes totales de los grupos uretano y alofanato, y
- 50 iii) que contiene grupos siloxano (calculados como SiO, PM 44) en una cantidad de 0,002 a 50% en peso, en la que los porcentajes precedentes se basan en el contenido de sólidos de la mezcla de poliisocianato y en la que los grupos siloxano se incorporan haciendo reaccionar
- a) un grupo isocianato de un aducto de poliisocianato que contiene al menos 60% en peso, en base al peso total del aducto de poliisocianato, de un aducto de poliisocianato que se prepara a partir del 1,6-hexametilendiisocianato,

contiene grupos isocianurato, iminoxadiazina diona y/o uretdiona y tiene una viscosidad a 25°C y 100% de sólidos menor que 2000 mPa.s, con

b) un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo unidos directamente a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano para formar grupos uretano.

- 5 La presente invención también se refiere al uso de esta mezcla de poliisocianato, opcionalmente en forma bloqueada, como un componente de isocianato en composiciones de revestimiento de dos componentes.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la presente invención las mezclas de poliisocianato se preparan a partir de aductos de poliisocianato de baja viscosidad. Los aductos de poliisocianato adecuados son los que contienen al menos 60% en peso, preferentemente al menos 80% en peso y más preferentemente al menos 90% en peso, en base al peso total de los aductos de poliisocianato, de aductos de poliisocianato que se preparan a partir del 1,6-hexametilendiisocianato, contienen grupos isocianurato, iminoxadiazina diona y/o uretdiona y tienen una viscosidad a 25°C y 10 0% de sólidos menor que 2000 mPa.s, preferentemente menor que 1500 mPa.s. Los porcentajes en peso precedentes de los aductos de poliisocianato que contienen grupos isocianurato, iminoxadiazina diona y/o uretdiona se basan en el peso total de los aductos de poliisocianato que contienen grupos isocianurato, los aductos de poliisocianato que contienen grupos iminoxadiazina diona y los aductos de poliisocianato que contienen grupos uretdiona.

El término "aducto de poliisocianato" se refiere a la mezcla de compuestos obtenida cuando el 1,6-hexametilendiisocianato se hace reaccionar para formar moléculas individuales en las que cada molécula contiene un grupo isocianurato, un grupo iminoxadiazina diona o un grupo uretdiona. Es posible que algunos oligómeros de alto peso molecular puedan contener más de uno de estos grupos. En consecuencia, el aducto de poliisocianato resultante, que está compuesto de todas las moléculas individuales, contiene grupos isocianurato, grupos iminoxadiazina diona y/o grupos uretdiona.

En una forma de realización de la presente invención los grupos iminoxadiazina diona están presentes en mezcla con los grupos isocianurato en una cantidad de al menos 10% en peso, preferentemente al menos 15% en peso y más preferentemente al menos 20% en peso, en base al peso total de los aductos de poliisocianato que contienen grupos iminoxadiazina diona o isocianurato.

En otra forma de realización de la presente invención los grupos uretdiona están presentes en mezcla con los grupos isocianurato en una cantidad de al menos 30% en peso, preferentemente al menos 40% en peso y más preferentemente al menos 50% en peso, en base al peso total de los aductos de poliisocianato que contienen grupos uretdiona o isocianurato.

Los poliisocianatos de baja viscosidad que contienen grupo isocianurato se pueden preparar por trimerización de hexametildiisocianato hasta que la mezcla de reacción tenga un contenido de NCO de 42 a 45% en peso, preferentemente 42,5 a 44,5% en peso, finalizando posteriormente la reacción y eliminando el hexametildiisocianato sin reaccionar por destilación hasta un contenido residual menor que 0,5% en peso. Se desvelan procesos adecuados en DE-PS 2.616.416, EP-OS 3.765, EP-OS 10.589, EP-OS 47.452 y US-PS 4.324.879.

Se pueden preparar poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazina diona y opcionalmente isocianurato en presencia de catalizadores especiales que contienen flúor como se describe en DE-A 19611849.

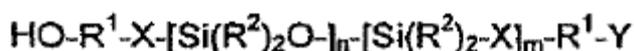
Se pueden preparar poliisocianatos que contienen grupos uretdiona diisocianato y opcionalmente isocianurato por oligomerización de una porción de los grupos isocianato del hexametildiisocianato en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, un catalizador de trialkil fosfina.

Los aductos de poliisocianato que contienen grupos isocianurato, iminoxadiazina diona y/o uretdiona preferentemente tienen una funcionalidad de NCO promedio de 2 a 4, más preferentemente 2,2 a 3,5, y un contenido de NCO de 5 a 30%, más preferentemente 10 a 25% y con máxima preferencia 15 a 25% en peso.

Otros aductos de poliisocianato, que pueden estar presentes en cantidades de hasta 40% en peso, preferentemente hasta 20% en peso y más preferentemente hasta 10% en peso, incluyen aductos que contienen grupos biuret, uretano o carbodiimida.

Los compuestos adecuados que contienen grupos hidroxilo y grupos siloxano, que son adecuados para preparar las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención, son los que contienen uno o más (preferentemente uno o dos y más preferentemente uno) grupos hidroxilo directamente unidos a los átomos de carbono, y uno o más grupos siloxano, preferentemente en la forma de grupos dimetil siloxano, -Si(CH₃)₂O-.

Ejemplos de estos compuestos son los que corresponden a la fórmula



en la que

R¹ representa un radical hidrocarbonado divalente opcionalmente sustituido en forma inerte, preferentemente un radical alquileo (tal como metileno, etileno, propileno o butileno), o un grupo polioxialquileo (tal como un grupo polioxietileno o polioxipropileno),

5 R² representa hidrógeno o un grupo alquilo inferior, fenilo o bencilo opcionalmente sustituido en forma inerte, preferentemente metilo o etilo y más preferentemente metilo,

X representa una unión entre un grupo R¹ y un átomo de Si, por ejemplo, un enlace covalente, -O- o -COO-,

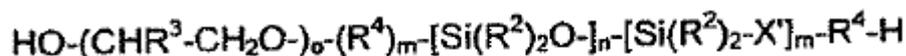
Y representa hidrógeno u OH,

m es 0 o 1 y

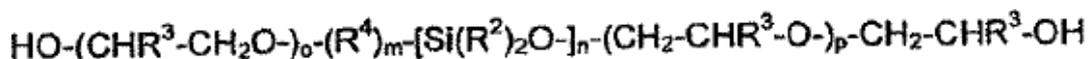
10 n es un número entero de 1 a 1.000, preferentemente 2 a 100 y más preferentemente 4 a 15.

Los sustituyentes inertes son los que no interfieren en la reacción del compuesto con grupo siloxano con el poliisocianato o la reacción de uretanización de los grupos isocianato. Los ejemplos incluyen átomos de halógeno tales como flúor.

15 Ejemplos de compuestos que contienen un grupo reactivo con isocianato en los que R¹ representa un grupo oxialquileo son compuestos correspondientes a la fórmula



y ejemplos de compuestos que contienen más de un grupo reactivo con isocianato en los que R¹ representa un grupo oxialquileo son compuestos correspondientes a la fórmula



20 en la que

R², m y n son como se definieron anteriormente,

R³ representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, preferentemente hidrógeno o metilo,

25 R⁴ representa un radical hidrocarbonado divalente opcionalmente sustituido en forma inerte, preferentemente un radical alquileo (tal como metileno, etileno, propileno o butileno),

X' representa una unión entre un grupo R⁴ y un átomo de Si, por ejemplo, un enlace covalente, -O- o -COO-,

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

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

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

35 Otros compuestos adecuados que contienen siloxano pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y tienen un peso molecular (peso molecular promedio numérico determinado por cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándar) de hasta 50.000, preferentemente hasta 10.000, más preferentemente hasta 6000 y con máxima preferencia hasta 2000. Estos compuestos generalmente tienen números de OH mayores que 5, preferentemente mayores que 25 y más preferentemente mayores que 35. Los compuestos de este tipo se desvelan en "Silicon Compounds", 5ta. Edición, que está disponible en Hüls America, Inc.

40 Para preparar las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención la relación mínima de compuesto que contiene siloxano a aducto de poliisocianato es aproximadamente 0,01 milimoles de compuestos que contienen siloxano por cada mol del aducto de poliisocianato. La cantidad máxima de compuestos que contienen siloxano a aducto de poliisocianato es aproximadamente 500 milimoles, preferentemente aproximadamente 100 milimoles y más preferentemente aproximadamente 20 milimoles de compuestos que contienen siloxano por cada mol de aducto de poliisocianato. La cantidad de siloxano se selecciona de modo que la mezcla de poliisocianato resultante contenga un mínimo de 0,002% en peso, preferentemente 0,02% en peso y más preferentemente 0,2% en peso, de grupos siloxano (calculados como SiO, PM 44), en base a los sólidos, y un máximo de 50% en peso, preferentemente 10% en peso, más preferentemente 7% en peso y con máxima preferencia 3% en peso de grupos

siloxano, en base a los sólidos.

Se conocen procedimientos adecuados para preparar las mezclas de poliisocianato que contienen grupos uretano. La reacción de uretanización se puede realizar a una temperatura de 40 a 140°C, preferentemente 60 a 90°C y más preferentemente 70 a 80°C, en presencia de un catalizador de uretano conocido, tal como una sal organometálica o una amina terciaria. La reacción se puede terminar por reducción de la temperatura de reacción, por eliminación del catalizador, por ejemplo, por aplicación de vacío, o por adición de un veneno catalítico. Después de terminada la reacción, no es necesario eliminar los diisocianatos monoméricos sin reaccionar, por ejemplo, por evaporación en película fina, debido a que los aductos de poliisocianato que tienen bajos contenidos de diisocianato monomérico se usan como material de partida.

- 5
- 10 La reacción de uretanización se puede llevar a cabo en ausencia o en presencia de disolventes que son inertes para los grupos isocianato, preferentemente en ausencia de disolventes, en especial cuando se usan materiales de partida líquidos. Dependiendo del área de aplicación de los productos de acuerdo con la invención, se pueden usar disolventes de punto de ebullición bajo a medio o disolventes de punto de ebullición alto. Los disolventes adecuados incluyen ésteres tales como acetato de etilo o acetato de butilo; cetonas tales como acetona o butanona;
- 15 compuestos aromáticos tales como tolueno o xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y tricloroetileno; éteres tales como diisopropiléter; y alcanos tales como ciclohexano, éter de petróleo o ligroína.

- 20 El proceso de acuerdo con la invención puede ocurrir de modo discontinuo o continuo, por ejemplo, como se describe a continuación. El aducto de poliisocianato de partida se introduce con la exclusión de humedad y opcionalmente con un gas inerte en un recipiente o tubo agitado adecuado y opcionalmente se mezcla con un disolvente que es inerte frente a los grupos isocianato tal como tolueno, acetato de butilo, diisopropiléter o ciclohexano. Los compuestos descritos previamente que contienen grupos hidroxilo y siloxano se pueden introducir en el recipiente de reacción de acuerdo con varias formas de realización. Se pueden mezclar con los aductos de poliisocianato e introducirse en el recipiente de reacción; se pueden añadir por separado al recipiente de reacción antes o después, preferentemente después, de añadir los aductos de poliisocianato; o el catalizador se puede
- 25 disolver en estos compuestos antes de introducir la solución en el recipiente de reacción.

El progreso de la reacción se sigue determinando el contenido de NCO por un procedimiento adecuado tal como titulación, índice de refracción o análisis IR. En consecuencia, la reacción se puede terminar en el grado deseado de uretanización, preferentemente en el contenido de NCO teórico.

- 30 Las mezclas de poliisocianato obtenidas de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente una funcionalidad promedio de aproximadamente 1 a 6, más preferentemente 1,8 a 4; un contenido de NCO de preferentemente 1 a 30% en peso, más preferentemente 1 a 25% en peso y con máxima preferencia 5 a 25% en peso; y un contenido de diisocianato monomérico menor que 3% en peso, preferentemente menor que 2% en peso y más preferentemente menor que 1% en peso. Las mezclas de poliisocianato tienen un contenido de grupos uretano (calculado como N,C,H,O₂,PM 59) de preferentemente al menos 0,0005% en peso, más preferentemente al menos
- 35 0,005% en peso y con máxima preferencia al menos 0,3% en peso. El límite superior para el contenido de grupos uretano es preferentemente 15% en peso, preferentemente 6% en peso y con máxima preferencia 3% en peso. Los porcentajes precedentes se basan en el contenido de sólidos de las mezclas de poliisocianato.

- 40 Los productos de acuerdo con la presente invención son mezclas de poliisocianato que contienen grupos uretano y grupos siloxano. Los productos también pueden contener una cantidad menor de grupos alofanato que depende de la temperatura mantenida durante la reacción de uretanización y el grado de consumo de grupos isocianato. Se prefiere que el contenido de grupos uretano sea mayor que 50%, más preferentemente mayor que 70% y con máxima preferencia mayor que 90%, en base a los equivalentes totales de los grupos uretano y alofanato. Preferentemente, las mezclas de poliisocianato permanecen estables y homogéneas en el almacenamiento durante 1 mes a 25°C, más preferentemente durante 3 meses a 25°C.

- 45 Los productos de acuerdo con la invención son materiales de partida valiosos para la producción de productos de poliadición de poliisocianato por reacción con compuestos que contienen al menos dos grupos reactivos con isocianato. Los productos de acuerdo con la invención también se pueden curar por humedad para formar revestimientos. Los productos preferidos son composiciones de revestimiento de uno o dos componentes, más preferentemente composiciones de revestimiento de poliuretano. Cuando los poliisocianatos no están bloqueados,
- 50 se obtienen composiciones de dos componentes. A la inversa, cuando los poliisocianatos están bloqueados, se obtienen composiciones de un componente.

- Antes de utilizarse en las composiciones de revestimiento, las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención se pueden combinar con otros poliisocianatos conocidos, por ejemplo, aductos de poliisocianato que contiene grupos biuret, isocianurato, uretano, urea, carbodiimida y/o uretdiona. La cantidad de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención que se deben combinar con estos otros poliisocianatos depende del contenido de siloxano de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención, la aplicación deseada de las composiciones de revestimiento resultantes y la cantidad de propiedades de baja energía superficial que se desea para esta aplicación.
- 55

Para obtener propiedades de baja energía superficial las combinaciones de poliisocianato resultantes deben contener un mínimo de 0,002% en peso, preferentemente 0,02% en peso y más preferentemente 0,2% en peso, de grupos siloxano (PM 44), en base a los sólidos, y un máximo de 10% en peso, preferentemente 7% en peso y más preferentemente 3% en peso de grupos siloxano (PM 44), en base a los sólidos. Si bien los contenidos de grupo siloxano mayores que 10% en peso también son adecuados para proporcionar revestimientos de baja energía superficial, no existen mejoras adicionales que se obtengan por el uso de cantidades más altas. Conociendo el contenido de siloxano de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención y el contenido de siloxano deseado de las combinaciones de poliisocianato resultantes, se pueden determinar fácilmente las cantidades relativas de las mezclas de poliisocianato y los otros poliisocianatos.

De acuerdo con la presente invención, cualquiera de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención se puede combinar con otros poliisocianatos, con la condición de que las combinaciones resultantes tengan el contenido de siloxano mínimo requerido para las mezclas de poliisocianato de la presente invención. Sin embargo, las mezclas de poliisocianato a combinar preferentemente tienen un contenido de siloxano mínimo de 5% en peso, más preferentemente 10% en peso, y preferentemente tienen un contenido de siloxano máximo de 50% en peso, más preferentemente 40% en peso y con máxima preferencia 30% en peso. Estos denominados "concentrados" posteriormente se pueden combinar con otros poliisocianatos para formar combinaciones de poliisocianato que se pueden usar para preparar revestimientos que tienen características de baja energía superficial.

Se obtienen varias ventajas al preparar concentrados con alto contenido de siloxanos y posteriormente combinarlos con poliisocianatos que no contienen siloxano. Inicialmente, es posible convertir muchos productos en poliisocianato de baja energía superficial produciendo sólo un concentrado. Preparando tal poliisocianato de baja energía superficial por combinación de poliisocianatos disponibles en el comercio con concentrados, no es necesario preparar separadamente cada uno de los productos en una forma que contenga siloxano y una forma que no contenga siloxano. Una desventaja posible del más alto contenido de siloxano es que pueden reaccionar todos los grupos isocianato de una porción pequeña de los aductos de poliisocianato de partida. Estas moléculas que no contienen grupos isocianato no pueden reaccionar en el revestimiento resultante y, de este modo, pueden afectar perjudicialmente las propiedades del revestimiento final.

Los compañeros de reacción preferidos para los productos de acuerdo con la invención son los polihidroxipoliésteres, polihidroxipoliéteres, polihidroxipoliacrilatos, polihidroxipolilactonas, polihidroxipoliuretanos, polihidroxipoliépóxidos y opcionalmente alcoholes polihidroxilados de bajo peso molecular conocidos de la tecnología de revestimientos de poliuretano. Las poliaminas, en particular en forma bloqueada, por ejemplo policetiminas, oxazolidinas o polialdiminas, también son compañeras de reacción adecuadas para los productos de acuerdo con la invención. También son adecuados los derivados de ácido poliaspártico (aspartatos) que contienen grupos amino secundarios, que también funcionan como diluyentes reactivos.

Para preparar las composiciones de revestimiento la cantidad del componente poliisocianato y el componente reactivo con isocianato se seleccionan para proporcionar relaciones equivalentes de grupos isocianato (estén presentes en forma bloqueada o no bloqueada) a grupos reactivos con isocianato de aproximadamente 0,8 a 3, preferentemente aproximadamente 0,9 a 1,5. Las composiciones de revestimiento se pueden curar a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

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

Los productos de acuerdo con la invención también son materiales de partida valiosos para las composiciones de revestimiento de un componente, curadas por humedad, o las composiciones de revestimiento de un componente, preferentemente composiciones de revestimiento de poliuretano, en las que los grupos isocianato se usan en una forma bloqueada por agentes de bloqueo conocidos. La reacción de bloqueo se lleva a cabo de manera conocida haciendo reaccionar los grupos isocianato con agentes de bloqueo conocidos, preferentemente a una temperatura elevada (por ejemplo aproximadamente 40 a 160°C), y opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, las aminas terciarias o sales de amina previamente descritas.

Los agentes de bloqueo incluyen monofenoles tales como fenol, los cresoles, los trimetilfenoles y los ter-butil fenoles; alcoholes terciarios tales como ter-butanol, alcohol ter-amílico y dimetilfenilcarbinol; compuestos que forman fácilmente enoles tales como el éster acetoacético, acetilacetona y derivados del ácido malónico, por ejemplo éster dietílico del ácido malónico; aminas aromáticas secundarias tales como N-metil anilina, las N-metil toluidinas, N-fenil toluidina y N-fenil xilidina; imidas tales como succinimida; lactamas tales como ϵ -caprolactama y δ -valerolactama; pirazoles tales como 3,5-dimetil pirazol; oximas tales como butanona oxima, metil amil cetoxima y ciclohexanona oxima; mercaptanos tales como metil mercaptano, etil mercaptano, butil mercaptano, 2-mercaptobenzotiazol, α -naftil mercaptano y dodecil mercaptano; y triazoles tales como 1H-1,2,4-triazol.

Las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención también se pueden usar como el componente de

5 poliiisocianato en composiciones de revestimiento acuosas de dos componentes. Para ser útiles en estas composiciones las mezclas de poliiisocianato se pueden volver hidrófilas por combinación con emulsionantes externos o por reacción con compuestos que contienen grupos catiónicos, aniónicos o no iónicos. La reacción con el compuesto hidrófilo se puede llevar a cabo antes o después de la reacción de uretanización para incorporar el compuesto que contiene siloxano. Se desvelan procedimientos para producir poliiisocianatos hidrófilos en la solicitud en trámite de las Patentes de Estados Unidos 5.194.487 y 5.200.489.

La reducción de las tensiones superficiales de las mezclas de poliiisocianato aumenta la dispersión del pigmento y la humectación del sub-estrato.

10 Las composiciones de revestimiento también pueden contener otros aditivos tales como pigmentos, colorantes, rellenos, agentes igualadores y disolventes. Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar al sustrato por recubrir en solución o a partir del producto fundido por procedimientos convencionales tales como pintado, aplicación con rodillo, vertido o aspersión.

15 Las composiciones de revestimiento que contienen las mezclas de poliiisocianato de acuerdo con la invención proporcionan revestimientos que tienen buenos tiempos de secado, se adhieren sorprendentemente bien a una base metálica y son particularmente resistente a la luz, de color estable en presencia de calor y muy resistentes a la abrasión. También se caracterizan por alta dureza, elasticidad, muy buena resistencia a los productos químicos, alto brillo, buena resistencia a la intemperie, buena resistencia a la corrosión ambiental y buenas cualidades de pigmentación. Sobre todo, las composiciones de revestimiento presentan un excelente aspecto superficial y una excelente capacidad de limpieza.

20 La invención se ilustra adicionalmente, pero sin limitación, a través de los siguientes ejemplos en los cuales todas las partes y porcentajes están en peso a menos que se especifique de otro modo

Ejemplos

Siloxano Alcohol 0411

25 Un alcohol de polidimetilsiloxano iniciado en butilo y terminado en carbinol que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 (disponible de Chisso Corp. como Silaplane FM-0411).

Siloxano Alcohol 4411

Un polidimetilsiloxanodiol terminado en carbinol que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 (disponible de Chisso Corp. como Silaplane FM-4411).

Poliisocianato 3400

30 Un poliiisocianato que contiene grupos uretdiona e isocianurato preparado a partir de 1,6-hexametilendiisocianato y que tiene un contenido de isocianato de 21,5%, un contenido de diisocianato monomérico de <0,50%, una viscosidad a 25°C de 200 mPa.s y una tensión superficial de 40 dinas/cm (disponible de Bayer Material Science como Desmodur N 3400).

Poliisocianato 3600

35 Un poliiisocianato que contiene grupos isocianurato preparado a partir de 1,6-hexametilendiisocianato y que tiene un contenido de isocianato de 22,8%, un contenido de diisocianato monomérico de <0,25%, una viscosidad a 25°C de 1145 mPa.s y una tensión superficial de 45 dinas/cm (disponible de Bayer Material Science como Desmodur N 3600).

Poliisocianato 2410

40 Un poliiisocianato que contiene grupos isocianurato e iminoxadiazina diona preparado a partir de 1,6-hexametilendiisocianato y que tiene un contenido de isocianato de 23,6%, un contenido de diisocianato monomérico de <0,30%, una viscosidad a 25°C de 640 mPa.s y una tensión superficial de 40 dinas/cm (disponible de Bayer Material Science como DesmodurXP 2410).

Poliisocianato 3200

45 Un poliiisocianato que contiene grupos biuret preparado a partir de 1,6-hexametilendiisocianato y que tiene un contenido de isocianato de 23%, un contenido de diisocianato monomérico de <0,70%, una viscosidad a 25°C de 1750 mPa.s y una tensión superficial de 47 dinas/cm (disponible de Bayer Material Science como Desmodur N 3200).

Poliisocianato 3300

50 Un poliiisocianato que contiene grupos isocianurato preparado a partir de 1,6-hexametilendiisocianato y que tiene un

ES 2 369 413 T3

contenido de isocianato de 21,6%, un contenido de diisocianato monomérico de <0,3%, una viscosidad a 25°C de 3000 mPa.s y una tensión superficial de 46 dinas/cm (disponible de Bayer MaterialScience LLC como Desmodur N 3300).

Poliéster Polioliol 670

- 5 Un poliéster polioliol trifuncional provisto con 80% de sólidos en acetato de n-butilo y que tiene un peso equivalente promedio de 500 y una viscosidad de 2550 mPa.s a 25°C (disponible de Bayer MaterialScience LLC como Desmofen 670A80).

Tensión superficial de muestras líquidas

- 10 Se usó la técnica de placa de Wilhelmy (portaobjetos de vidrio sometidos a llama) para determinar la tensión superficial. Las muestras se analizaron con un analizador de ángulo de contacto dinámico Cahn DCA 312. Todas las muestras se agitaron antes del análisis.

Energía superficial de muestras peliculares

- 15 Se midieron los ángulos de avance del agua y yoduro de metileno, disolventes polar y no polar, respectivamente, por medio de un goniómetro de Rame-Hart. Se calcularon las energías superficiales sólidas totales, que incluyen los componentes polares y dispersivos, utilizando los ángulos de avance de acuerdo con el procedimiento de Owens Wendt.

Ejemplo 1 - Preparación de la Mezcla de Poliisocianato 1

- 20 Se cargaron 148,5 g (0,77 eq) de Poliisocianato 3300 y 1,5 g (0,0015 eq) de Siloxano Alcohol 0411 en un balón de tres bocas de 250 ml provisto de agitación mecánica, un condensador de agua fría, manta calefactora y entrada de N₂. La mezcla de reacción se agitó y calentó a 80°C. Después de la cocción durante 5 horas, el contenido de NCO alcanzó 21,56%, sólo ligeramente superior al valor teórico de 21,50%. El calentamiento se retiró y se aplicó un baño de agua fría/hielo. El producto resultante tenía una viscosidad de 2739 mPa.s @ 25°C y la energía superficial del líquido fue 23,6 dinas/cm.

Ejemplos 2-12 - Preparación de Mezclas de Poliisocianato 2-12

- 25 Se prepararon otras mezclas de poliisocianato de manera similar al Ejemplo 1 utilizando diferentes poliisocianatos y diferentes tipos y cantidades de siloxano. Se usó isobutanol en los ejemplos de comparación para demostrar que el siloxano alcohol es necesario para proporcionar energía superficial baja. Los Ejemplos de Comparación 7, 8 y 9 usan los mismos equivalentes de alcohol que los Ejemplos 1, 3 y 5, respectivamente. Los detalles de los Ejemplos 1-12 se exponen en la Tabla I.

30 TABLA 1

Ejemplo	1(Comp)	2(Comp)	3	4	5	6
Poliisocianato	3300	3300	3600	3600	3600	3600
Alcohol	0411	0411	0411	0411	0411	4411
% en peso de -OH	1	2	1	2	10	1
% eq de -OH	0,19	0,39	0,19	0,36	1,9	0,37
% de NCO	21,56	21,21	22,31	21,99	19,82	22,52
% de SiO	0,5	1,0	0,5	1,0	4,6	0,5
Visc. cps a 25	2739	2678	1195	1280	1310	1218
Tensión superficial, dinas/cm	24	24	23	23	23	25

ES 2 369 413 T3

Ejemplo	7(Comp)	8(Comp)	9(Comp)	10	11	12
Poliisocianato	3300	3600	3600	3400	2410	2410
Alcohol	i-Butanol	i-Butanol	i-Butanol	0411	0411	0411
% en peso de -OH	0,1	0,1	0,8	1	1	2
% eq de -OH	0,19	0,19	1,9	0,19	0,19	0,36
% de NCO	21,54	22,76	22,09	21,34	2328	22,76
% de SiO	0,0	0,0	0,0	0,5	0,5	1,0
Visc, cps a 25	3000	1242	1353	136	670	579
Tensión superficial, dinas/cm	47	45	44	23	23	22

Ejemplos 13-16 - Preparación de composiciones de revestimiento de dos componentes

5 Se prepararon composiciones de revestimiento de dos componentes mezclando las mezclas de poliisocianato expuestas en la Tabla 2 con poliéster polioliol 670 en una relación de equivalentes NCO:OH de 1,05:1,00 y añadiendo 0,05 g de dilaurato de dibutil estaño por cada cien partes de la combinación de poliisocianato/polioliol. Se usó una barra de extensión de 4 mil para extender los revestimientos sobre paneles de vidrio. Los revestimientos se curaron durante toda la noche sobre la mesada de laboratorio en condiciones ambientales. Los detalles de los Ejemplos 13-16 se exponen en la Tabla 2.

10 TABLA 2

Ejemplo	13 (Comp)	14	15	16
Mezcla de poliisocianato del Ejemplo	1	3	10	11
% de SiO de la mezcla de poliisocianato	0,5	0,5	0,5	0,5
Mezcla de Poliisocianato, g	2,1	2,1	2,4	2,1
Polioliol, g	5,5	5,6	5,8	5,7
Catalizador, g	0,01	0,01	0,01	0,01
Energía superficial, dinas/cm	13	12	9	14
Transparencia de la película	turbia	transp.	transp.	transp.

15 Estos ejemplos demuestran que es posible preparar revestimientos transparentes a partir de composiciones de dos componentes de revestimiento que contienen las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención, que contienen grupos uretano en contraste con los grupos alofanato, con la condición de que las mezclas de poliisocianato se basen en aductos de poliisocianato que se preparan a partir de 1,6-hexametilendiisocianato, contengan grupos isocianurato, iminooxadiamina diona y/o uretdiona y tengan una viscosidad a 25°C y 100% de sólidos menor que 2000 mPa.s.

Ejemplos 17-22 - Uso de Mezclas de Poliisocianato como Concentrados

20 Se mezcló 1 g de las mezclas de poliisocianato expuestas en la Tabla 3 a mano con 9 g de los poliisocianatos sin modificar expuestos en la Tabla 3. Las mezclas de poliisocianato resultantes poseían valores de tensión superficial bajos, lo que demuestra que las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención se podían usar como concentrados para diluir poliisocianatos sin modificar. Los detalles se exponen en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	17	18	19	20 (Comp)	21	22 (Comp)
Mezcla de poliisocianato del ejemplo	5	5	5	9	3	8
Mezcla de poliisocianato, g	1	1	1	1	1	1
Poliisocianato no modificado	3600	3200	3400	3600	3600	3600
Peso, g	9	9	9	9	9	9
% de SiO de la mezcla de poliisocianato final	0,5	0,5	0,5	0,0	0,05	0,0
Tensión superficial, dinas/cm	22	24	23	45	24	45

5 Estos ejemplos demuestran que las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención se pueden diluir con poliisocianatos no modificados, que no contienen grupos siloxano, y aun así proporcionan baja tensión superficial. La dilución de los poliisocianatos de comparación de los Ejemplos 8 y 9 con los mismos poliisocianatos no modificados no cambió la elevada tensión superficial.

Ejemplos 23-28 – Preparación de Composiciones de Revestimiento de Dos Componentes

10 Se prepararon composiciones de revestimiento de dos componentes mezclando las mezclas de poliisocianato expuestas en la Tabla 4 con Poliéster Polioliol 670 en una relación de equivalentes NCO:OH de 1,05:1,00 y añadiendo 0,05 g de dilaurato de dibutil estaño por cada cien partes de la combinación de poliisocianato/polioliol. Se usó una barra de extensión de 2 mil para extender los revestimientos sobre paneles de poliolefina termoplásticos (TPO) estándares. Los revestimientos se curaron durante toda la noche sobre la mesada de laboratorio en condiciones ambientales. Los detalles de los Ejemplos 23-28 se exponen en la tabla 4.

15 TABLA 4

Ejemplo	23	24(Comp)	25	26(Comp)	27	28(comp)
Poliisocianato del ejemplo	5	9	3	8	17	20
% de SiO de la Mezcla de Poliisocianato Final	4,6	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0
Poliisocianato, g	5	5	5	5	5	5
Catalizador, g	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Energía superficial, dinas/cm	11	44	15	44	14	43

20 Estos ejemplos demuestran que los revestimientos preparados a partir de composiciones de revestimiento de dos componentes que contienen mezclas de poliisocianato, que se prepararon a partir de concentrados, presentaron la misma energía superficial baja que los revestimientos obtenidos a partir de composiciones de revestimiento de dos componentes que contienen mezclas de poliisocianato que se obtuvieron directamente con las mismas cantidades de grupos siloxano. Los revestimientos preparados a partir de los poliisocianatos de comparación presentaron elevadas energías superficiales.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de poliisocianato
 - i) que tiene un contenido de diisocianato monomérico menor que 3% en peso,
 - ii) que tiene un contenido de grupos uretano de más de 50 equivalentes %, en base a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato, y
 - iii) que contiene grupos siloxano (calculados como SiO, PM 44) en una cantidad de 0,002 a 50% en peso, en la que los porcentajes precedentes se basan en el contenido de sólidos de la mezcla de poliisocianato y en la que los grupos siloxano se incorporan haciendo reaccionar
 - a) un grupo isocianato de un aducto de poliisocianato que contiene al menos 60% en peso, en base al peso total del aducto de poliisocianato, de un aducto de poliisocianato que se prepara a partir de 1,6-hexametilendiisocianato, contiene isocianurato, grupos iminoxadiamina diona y/o uretdiona y tiene una viscosidad a 25°C y 100% de sólidos menor que 2000 mPa.s, con
 - b) un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo directamente unidos a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano para formar grupos uretano, en los que la relación mínima de compuestos que contienen siloxano a aducto de poliisocianato es 0,01 milimoles de compuestos que contienen siloxano por cada mol de aducto de poliisocianato.
2. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho compuesto contiene un grupo hidroxilo unido directamente a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano.
3. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de poliisocianato tiene un contenido de grupos uretano de más de 70 equivalentes %, en base a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato
4. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicha mezcla de poliisocianato tiene un contenido de grupos uretano de más de 70 equivalentes %, en base a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato.
5. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de poliisocianato tiene un contenido de grupos uretano de más de 90 equivalentes %, en base a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato.
6. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicha mezcla de poliisocianato tiene un contenido de grupos uretano de más de 90 equivalentes %, en base a los equivalentes totales de grupos uretano y alofanato.
7. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
8. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
9. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
10. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
11. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
12. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 0,2 a 10% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
13. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
14. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 2, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
15. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
16. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.
17. La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la mezcla de poliisocianato contiene 10 a 40% en peso, en base a los sólidos, de grupos siloxano.

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

19. Una composición de revestimiento de dos componentes que contiene la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 1 y un compuesto que contiene grupos reactivos con isocianato.