

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 224**

51 Int. Cl.:
C08G 18/38 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C09D 175/02 (2006.01)
C09D 175/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06777194 .9**
96 Fecha de presentación: **22.09.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1937742**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.07.2008**

54 Título: **Sistemas de dos componentes para la producción de recubrimientos flexibles**

30 Prioridad:
04.10.2005 DE 102005047562

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.06.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
MAGER, Michael;
NIESTEN, Meike y
HOMANN, Malte

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 383 224 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

Sistemas de dos componentes para la producción de recubrimientos flexibles

5 La presente invención se refiere a sistemas de recubrimiento de dos componentes para la producción de recubrimientos flexibles. Los sistemas de recubrimiento comprenden prepolímeros de poliuretano con estructura de alofanato así como ésteres de ácido poliaspártico aminofuncionales como endurecedores.

10 Sistemas de recubrimiento de dos componentes basados en poliuretano o poliurea son conocidos y se utilizan en la técnica. Por regla general estos contienen un componente de poliisocianato líquido y un componente reactivo frente a isocianato líquido. Mediante reacción de poliisocianatos con aminas como componente reactivo frente a isocianato se forman recubrimientos de poliurea fuertemente reticulada. Las aminas primarias y los isocianatos reaccionan sin embargo en la mayoría de los casos muy rápidamente entre sí. Los tiempos de vida útil o gelificación ascienden frecuentemente a de solo algunos segundos a pocos minutos. Por consiguiente tales recubrimientos de poliurea no pueden aplicarse manualmente, sino solamente con equipos de pulverización especiales. Tales recubrimientos poseen sin embargo sobresalientes propiedades físicas.

15 Un método conocido de la literatura de reducir la reactividad es el uso de prepolímeros con un bajo contenido de NCO. Utilizando prepolímeros con funcionalidad NCO en combinación con aminas pueden producirse recubrimientos de poliurea flexibles.

20 El documento US-A 3 428 126 y el US-A 4 463 126 dan a conocer la fabricación de elastómeros de poliuretano/poliurea por endurecimiento de prepolímeros con funcionalidad NCO con diaminas aromáticas. Son preferidas las diaminas diprimarias aromáticas que presentan en posición orto a cada grupo amino al menos un sustituyente alquilo con 2-3 átomos de carbono y dado el caso además en otras posiciones orto a los grupos amino sustituyentes metilo, como por ejemplo la dietiltoluidiamina (DETDA).

El documento US-A 4 463 126 describe un procedimiento para la producción de recubrimientos elásticos exentos de disolventes en el que prepolímeros de NCO basados en isoforondiisocianato (IPDI) y poliéteres se endurecen a temperatura ambiente con diaminas diprimarias aromáticas estéricamente impedidas.

25 Es un inconveniente en tales sistemas que las diaminas aromáticas tienden a un intenso amarilleamiento.

30 Otra posibilidad de retardar la reacción entre poliisocianatos y aminas es el uso de aminas secundarias. Los documentos EP-A 403 921 y US-A 5 126 170 dan a conocer la formación de recubrimientos de poliurea por reacción de ésteres de ácido poliaspártico con poliisocianatos. Los ésteres de ácido poliaspártico poseen una baja viscosidad y una reactividad reducida frente a poliisocianatos y pueden utilizarse por consiguiente para la producción de agentes de recubrimiento exentos de disolventes con tiempos de vida útil más largos. Una ventaja adicional de los ésteres de ácido poliaspártico es que los productos son incoloros.

Los prepolímeros de poliisocianatos alifáticos incoloros basados en poliéteres endurecen por el contrario extremadamente lentamente con ésteres de ácido poliaspártico y los recubrimientos poseen frecuentemente una superficie pegajosa.

35 Por el documento WO 2004/033517 se ha conocido la producción de recubrimientos elásticos basados en ésteres de ácido aspártico y prepolímeros, que sin embargo no contienen estructuras alofanato.

El documento EP-A 0 959 087 describe la preparación de poliisocianatos dispersables en agua por introducción de cadenas de poliéter. Ha mostrado ser especialmente eficaz a este respecto la unión de los poliéteres a través de funciones alofanato, que se obtienen preferente con ayuda de catalizadores de cinc.

40 También el documento DF-A19 858 818 aprovecha este enfoque para la hidrofiliación, sin embargo para fabricar combinaciones acuosas de aglutinantes de 2C para masas para emplastecer acuosas.

La combinación de grupos alofanato y cadenas de poliéter como agente de hidrofiliación no es sin embargo objeto de la presente invención.

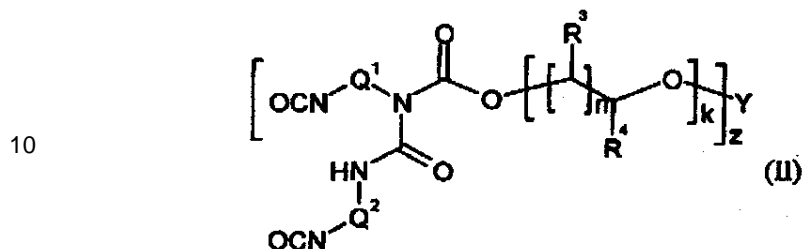
45 Ha sido objetivo de la presente invención por consiguiente proporcionar ahora agentes de recubrimiento de dos componentes para la producción de recubrimientos de poliurea que presenten tiempos de vida útil suficientemente largos para permitir una aplicación manual y con los que se obtengan recubrimientos transparentes simultáneamente

incoloros, flexibles, con buenos datos técnicos de aplicación como elasticidad y dureza.

Se ha solucionado ahora este objetivo con la combinación de poliisocianatos de alofanato especiales con ésteres de ácido poliaspártico.

Son por consiguiente objeto de la invención sistemas de recubrimiento de dos componentes que contienen al menos

- 5 A) un prepolímero de poliisocianato que presenta grupos poliéter unidos a través de grupos alofanato con un peso molecular numérico medio de 700 a 50.000 g/mol, una viscosidad a 23°C de 500 a 100.000 mPas, de fórmula general (II),

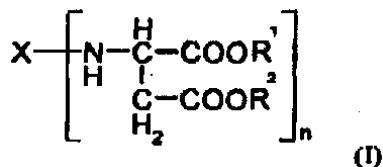


en la que

- 15 Q^1 y Q^2 independientemente entre sí son el resto de un diisocianato alifático lineal y/o cíclico,
 R^3 y R^4 independientemente entre sí son hidrógeno o un resto alquilo C_1 - C_4 , siendo R^3 y R^4 preferiblemente hidrógeno y/o grupos metilo y en cada unidad recurrente k el significado de R^3 y R^4 puede ser distinto,
 Y es el resto de una molécula iniciadora polihidroxílica de una funcionalidad de 2 a 6 que contiene al menos un poliéter, y por consiguiente
 z es un número de 2 a 6 que cuando se usan distintas moléculas iniciadoras no debe ser ningún número entero, así como
 20 k preferiblemente corresponde a tantas unidades monoméricas como para que el peso molecular numérico medio del poliéter en que se basa la estructura ascienda a 300 a 20.000 g/mol y
 m es 1 ó 3,

que se obtienen haciendo reaccionar

- 25 A1) uno o varios poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con
 A2) uno o varios compuestos polihidroxílicos de los que al menos uno sea un poliéter,
 dando un prepolímero de poliuretano con funcionalidad NCO, y cuyos grupos uretano así formados entonces a continuación se alofanatizan parcial o totalmente con adición de
 A3) poliisocianatos, que pueden ser distintos de los de A1) y
 30 A4) catalizadores y
 A5) dado el caso estabilizadores,
 y
 B) éster de ácido poliaspártico aminofuncional de la fórmula general (I)



5 en la que

X representa un resto orgánico n-valente que se obtiene por eliminación de los grupos amino primarios de una poliamina n-funcional,

R¹, R² representan restos orgánicos iguales o distintos que son inertes en las condiciones de reacción frente a grupos isocianato y

10 n representa un número entero de al menos 2.

Son ejemplos de poliisocianatos alifáticos y cicloalifáticos A1) adecuados di- o triisocianatos como butanodiisocianato pentanodiisocianato, hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianatometil-1,8-ocatanodiisocianato (triiisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos como 4,4'-metilénbis(ciclohexilisocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato IPDI) así como ω,ω'-diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI).

15 Preferiblemente en los componentes A1) y A3) se utilizan hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4,4'-metilénbis(ciclohexilisocianato) y/o 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI) como poliisocianatos. Un poliisocianato muy especialmente preferido es el HDI.

Preferiblemente en A1) y A3) se utilizan poliisocianatos del mismo tipo.

20 Como compuestos polihidroxílicos del componente A2) pueden utilizarse todos los compuestos polihidroxílicos conocidos por el especialista que preferiblemente presenten una funcionalidad OH media de mayor que o igual a 1,5, debiendo ser al menos uno de los compuestos contenidos en A2) un polioléter.

25 Son compuestos polihidroxílicos que pueden utilizarse en A2) dioles de bajo peso molecular (p.ej. 1,2-etanodiol, 1,3- ó 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (p.ej. glicerina, trimetilolpropano) y tetraoles (p.ej. pentaeritrol), polioléteres, poliolésteres, poliolcarbonatos así como polioltioéteres. Preferiblemente en A2) se utilizan exclusivamente como compuestos polihidroxílicos sustancias del tipo anteriormente indicado de base poliéter.

Preferiblemente los polioléteres utilizados en A2) presentan pesos moleculares numéricos medios M_n de 300 a 20.000 g/mol, con especial preferencia de 1.000 a 12.000 g/mol, con muy especial preferencia de 2.000 a 6.000 g/mol.

Además, poseen preferiblemente una funcionalidad OH media de ≥ 1,9, con especial preferencia de ≥ 1,95.

30 Tales polioléteres son accesibles de modo conocido de por sí por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas con catálisis básica o utilizando compuestos de cianuro bimetálico (compuestos de DMC).

35 Son polioléteres especialmente adecuados del componente A2) aquellos del tipo anteriormente indicado con un contenido de grupos terminales insaturados menor que o igual a 0,02 miliequivalentes por gramo de polioli (meq/g), preferiblemente menor que o igual a 0,015 meq/g, con especial preferencia menor que o igual a 0,01 meq/g (método de determinación ASTM D2849-69).

Tales polioléteres pueden prepararse de modo conocido de por sí por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas, en especial usando catalizadores de cianuro bimetálico (catálisis con DMC). Esto está descrito p.ej. en el documento US-A 5 158 922 (p.ej. ejemplo 30) y en el EP-A 0 654 302 (pág. 5, línea 26 a pág. 6, línea 32).

40 Son moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de los polioléteres por ejemplo polioles sencillos de bajo peso molecular, agua, poliaminas orgánicas con al menos dos enlaces N-H o mezclas discrecionales de tales moléculas iniciadoras. Para la alcoxilación son óxidos de alqueno adecuados en especial óxido de etileno y/o óxido de propileno, que pueden utilizarse en secuencia discrecional o también en mezcla en la alcoxilación.

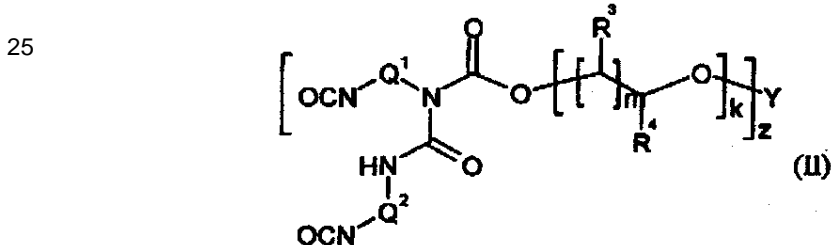
- 5 Son moléculas iniciadoras preferidas para la preparación de polioléteres por alcoxilación, en especial por el procedimiento de DMC, en especial polioles sencillos como etilenglicol, propilenglicol-1,3- y 1,4-butanodiol, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, 2-etilhexanodiol-1,3, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol así como ésteres que presentan grupos hidroxilo de bajo peso molecular de tales polioles con ácidos dicarboxílicos del tipo indicado seguidamente a modo de ejemplo o productos de etoxilación o propoxilación de bajo peso molecular de tales polioles sencillos o mezclas discrecionales de tales alcoholes modificados o no modificados.
- 10 La preparación de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato como paso intermedio se realiza por reacción de los compuestos polihidroxílicos del componente A2) con cantidades en exceso de los poliisocianatos de A1). La reacción se realiza en general a temperaturas de 20 a 140°C, preferiblemente de 40 a 100°C, dado el caso usando catalizadores conocidos de por sí de la química de los poliuretanos, como por ejemplo jabones de estaño, p.ej. dilaurato de dibutylestaño, o aminas terciarias, p.ej. trietilamina o diazabicyclooctano.
- 15 La alofanatización se realiza entonces a continuación por reacción de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato con poliisocianatos A3), que pueden ser iguales o distintos a los del componente A1), añadiéndose catalizadores A4) adecuados para la alofanatización. Típicamente se adicionan a continuación para la estabilización los aditivos ácidos del componente A5) y se elimina poliisocianato en exceso del producto, p.ej. por destilación de película o extracción.
- La relación molar entre los grupos OH de los compuestos del componente A2) y los grupos NCO de los poliisocianatos de A1) y A3) asciende preferiblemente a 1 : 1,5 a 1 : 20, con especial preferencia a 1 : 2 a 1 : 15, con muy especial preferencia a 1 : 2 a 1 : 10.
- 20 Preferiblemente en A4) como catalizadores se utilizan compuestos de cinc(II), siendo estos con especial preferencia jabones de cinc de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga, ramificada o no ramificada. Son jabones de cinc(II) preferidos aquellos basados en ácido 2-etilhexanoico así como en los ácidos carboxílicos alifáticos C₄ a C₃₀ lineales. Son compuestos muy especialmente preferidos compuestos del componente A4) bis(2-etilhexanoato) de Zn(II), bis(n-octoato) de Zn(II), bis(estearato) de Zn(II) o sus mezclas.
- 25 Estos catalizadores de alofanatización se utilizan típicamente en cantidades de 5 ppm a hasta 5% en peso referidas a la mezcla de reacción total. Preferiblemente se utilizan de 5 a 500 ppm del catalizador, con especial preferencia de 20 a 200 ppm.
- 30 Dado el caso pueden utilizarse antes, durante o después de la alofanatización también aditivos que actúan de modo estabilizante. Estos pueden ser aditivos ácidos como ácidos de Lewis (compuestos con defecto de electrones) o ácidos de Broenstedt (ácidos protónicos) o aquellos compuestos que por reacción con agua liberen tales ácidos.
- Estos son por ejemplo ácidos inorgánicos u orgánicos o también compuestos neutros como haluros de ácido o ésteres que reaccionen con agua dando los ácidos correspondientes. Son de mencionar aquí en especial ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfórico, cloruro de benzoílo, dicloruro de ácido isoftálico, ácido p-toluenosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido dicloroacético y ácido 2-cloropropiónico.
- 35 Los aditivos ácidos anteriormente indicados pueden utilizarse también para la desactivación del catalizador de alofanatización. Además, estos mejoran la estabilidad de los alofanatos preparados conforme a la invención, p.ej. en caso de carga térmica durante la destilación de película o también después de la preparación en el almacenamiento de los productos.
- 40 Los aditivos ácidos se añaden por regla general al menos en una cantidad tal que la relación molar entre los centros ácidos del aditivo ácido y los del catalizador ascienda al menos a 1 : 1. Preferiblemente sin embargo se añade un exceso del aditivo ácido.
- En tanto se utilicen generalmente aditivos ácidos estos son preferiblemente ácidos orgánicos como ácidos carboxílicos o haluros de ácido como cloruro de benzoílo o dicloruro de ácido isoftálico.
- 45 Si debe separarse diisocianato en exceso la destilación de película es el procedimiento preferido y se lleva a cabo por regla general a temperaturas de 100 a 160°C y a una presión de 1 a 300 Pa. El contenido de monómeros residual asciende después de esto preferiblemente a menos de 1% en peso, con especial preferencia a menos de 0,5% en peso (diisocianato).

Los pasos de procedimiento completos pueden llevarse a cabo dado el caso en presencia de disolvente inerte. Por disolvente inerte debe entenderse a este respecto aquellos que no reaccionan con los reactantes en las condiciones de reacción dadas. Son ejemplos acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, tolueno, xileno, mezclas de hidrocarburos aromáticos o (ciclo)alifáticos o mezclas discretionales de tales disolventes. Sin embargo, las reacciones conforme a la invención se llevan a cabo preferiblemente sin disolventes.

La adición de los componentes que intervienen puede realizarse tanto en la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato como también en la alofanatización en secuencia discrecional. Es preferida sin embargo la adición del polioliéer A2) al poliisocianato dispuesto de los componentes A1) y A3) y finalmente la adición del catalizador de alofanatización A4).

En una forma de realización preferida de la invención los poliisocianatos de los componetes A1) y A3) se disponen en un recipiente de reacción adecuado y se calientan a 40 a 100°C dado el caso con agitación. Tras alcanzar la temperatura deseada se añaden con agitación entonces los compuestos polihidroxílicos del componente A2) y se agita hasta que se alcanza o se queda ligeramente por debajo del contenido de NCO teórico del prepolímero de poliuretano que se espera conforme a la estequiometría seleccionada. Ahora se añade el catalizador de alofanatización A4) y se calienta la mezcla de reacción a 50 y 100°C hasta que se alcanza o se queda ligeramente por debajo del contenido de NCO deseado. Tras la adición de aditivos ácidos como estabilizadores la mezcla de reacción se enfría o se lleva directamente a la destilación de película. De este modo el poliisocianato en exceso se separa a temperaturas de 100 a 160°C y a una presión de 1 a 300 Pa hasta un contenido de monómeros residual de menos de 1%, preferiblemente de menos de 0,5%. Después de la destilación de película puede, dado el caso, añadirse más estabilizador.

Aquellos alofanatos utilizados en los sistemas de recubrimiento de dos componentes reivindicados corresponden típicamente a la fórmula general (II),



en la que

Q¹ y Q² independientemente entre sí son el resto de un diisocianato alifático lineal y/o cíclico del tipo indicado, preferiblemente -(CH₂)₆-,

R³ y R⁴ independientemente entre sí son hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄, siendo R³ y R⁴ preferiblemente hidrógeno y/o grupos metilo y en cada unidad recurrente k el significado de R³ y R⁴ puede ser distinto,

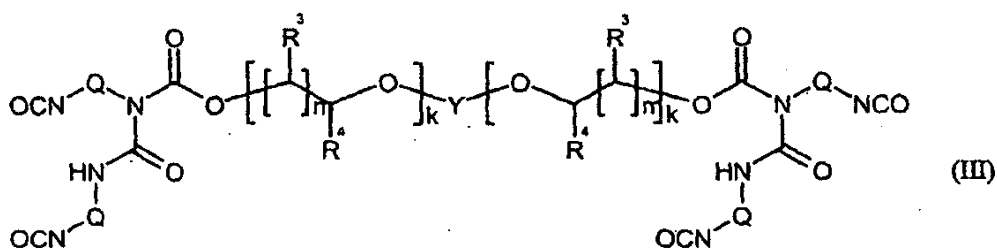
Y es el resto de una molécula iniciadora del tipo indicado con una funcionalidad de 2 a 6, y por consiguiente

z es un número de 2 a 6 que cuando se usan distintas moléculas iniciadoras naturalmente tampoco debe ser ningún número entero, así como

k preferiblemente corresponde a tantas unidades monoméricas como para que el peso molecular numérico medio del poliéer en que se basa la estructura ascienda a 300 a 20.000 g/mol y

m es 1 ó 3.

Preferiblemente se obtienen alofanatos que corresponden a la fórmula general (III),



5

en la que

Q representa el resto de un diisocianato alifático lineal y/o cíclico del tipo indicado, preferiblemente $-(CH_2)_6-$,

R^3 y R^4 independientemente entre sí son hidrógeno o representan un resto alquilo C_1-C_4 , siendo R^3 y R^4 preferiblemente hidrógeno y/o grupos metilo, pudiendo ser el significado de R^3 y R^4 en cada unidad recurrente m distinto,

10

Y representa el resto de una molécula iniciadora difuncional del tipo indicado y

k corresponde a tantas unidades monoméricas como para que el peso molecular numérico medio del poliéter en que se basa la estructura ascienda a 300 a 20.000 g/mol y

m es igual a 1 ó 3.

15 Como para la preparación de los alofanatos de fórmula (II) y (III) se utilizan por regla general polioles basados en óxido de etileno, óxido de propileno o tetrahidrofurano polymerizados, entonces en las fórmulas (II) y (III) en el caso de $m = 1$ con especial preferencia al menos un resto de R^3 y R^4 es hidrógeno, en el caso de $m = 3$ R^3 y R^4 son hidrógeno.

Los alofanatos utilizados conforme a la invención en A) tienen típicamente pesos moleculares numéricos medios de 700 a 50.000 g/mol, preferiblemente de 1.500 a 8.000 g/mol y con especial preferencia de 1.500 a 4.000 g/mol.

20

Los alofanatos utilizados conforme a la invención en A) tienen típicamente viscosidades a 23°C de 500 a 100.000 mPas, preferiblemente de 500 a 50.000 mPas y con especial preferencia de 1.000 a 7.500 mPas, con muy especial preferencia de 1.000 a 3.500 mPas.

25 El grupo X en la fórmula (I) del éster de ácido poliaspártico del componente B) se basa preferentemente en una poliamina n-funcional seleccionada del grupo constituido por etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 2,5-diamino, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolulendiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 2,4,4'-triamino-5-metil-diciclohexilmetano y polieterpoliaminas con grupos amino primarios unidos alifáticamente con un peso molecular numérico medio M_n de 148 a 6.000 g/mol.

30

Con especial preferencia el grupo X se basa en 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano o 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano.

35 En relación a los restos R^1 y R^2 "inerte frente a grupos isocianato en las condiciones de reacción" significa que estos restos no presentan ningún grupo con hidrógeno activo de Zerewitinoff (compuestos con CH ácido; cf. Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart) como OH, NH o SH.

Preferiblemente R^1 y R^2 son independientemente entre sí restos alquilo C_1 a C_{10} , con especial preferencia restos metilo o etilo.

En el caso de que X se base en 2,4,4'-triamino-5-metil-diciclohexilmetano preferiblemente $R^1 = R^2 =$ etilo.

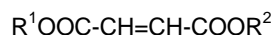
40 Preferiblemente n en la fórmula (I) es un número entero de 2 a 6, con especial preferencia de 2 a 4.

La preparación de los ésteres de ácido poliaspártico aminofuncionales B) se realiza de modo conocido de por sí por

reacción de las correspondientes poliaminas primarias de fórmula



con ésteres de ácido maleico o fumárico de la fórmula general



- 5 Son poliaminas adecuadas las diaminas indicadas anteriormente como base para el grupo X.

Son ejemplos de ésteres de ácido maleico o fumárico adecuados el éster dimetilico de ácido maleico, el éster dietílico de ácido maleico, el éster dibutílico de ácido maleico y los correspondientes ésteres de ácido fumárico.

- 10 La preparación de los ésteres de ácido poliaspártico aminofuncionales B) a partir de los materiales de partida indicados se realiza preferiblemente dentro del intervalo de temperaturas de 0 a 100°C, utilizándose los materiales de partida en relaciones cuantitativas tales que a cada grupo amino primario corresponda al menos uno, preferiblemente precisamente un doble enlace olefínico, pudiendo separarse a continuación de la reacción por destilación materiales de partida utilizados dado el caso en exceso. La reacción puede realizarse en substancia o en presencia de disolventes adecuados como metanol, etanol, propanol o dioxano o mezclas de tales disolventes.

- 15 En los sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a la invención la relación entre grupos amino libres o bloqueados y grupos NCO libres asciende preferiblemente a 0,5 : 1 a 1,5 : 1, con especial preferencia a 1 : 1 a 1,5 : 1.

Para la preparación de los sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a la invención los componentes individuales se mezclan entre sí.

- 20 Los agentes de recubrimiento indicados pueden aplicarse sobre superficies con las técnicas conocidas de por sí como pulverización, inmersión, chorreo, rodillos, pintado o vertido. Tras la ventilación del disolvente dado el caso presente los recubrimientos endurecen entonces en condiciones ambientales o también a mayores temperaturas de por ejemplo 40 a 200°C.

- 25 Los agentes de recubrimiento indicados pueden por ejemplo aplicarse sobre metales, plásticos, cerámica, vidrio así como substancias naturales, pudiendo haber sido sometidos los substratos indicados a un pretratamiento dado el caso necesario.

Ejemplo:

La determinación de los contenidos de NCO se realizó por retrovaloración de di-n-butilamina añadida en exceso con ácido clorhídrico. Las viscosidades se determinaron con un viscosímetro de rotación de la firma Haake a 23°C.

En tanto no se indique otra cosa todos los datos de porcentajes se refieren al peso.

- 30 Preparación de prepolímero 1

- 35 A 2.520,7 g de 1,6-hexanodiisocianato se les añadieron primeramente 90 mg de dicloruro de ácido isoftálico, después se calentó la mezcla con agitación a 100°C. Entonces se añadieron en el transcurso de 3 horas 1.978,5 g de un polipropilenglicol que se había preparado mediante catálisis con DMC (sin bases) (contenido de grupos insaturados < 0,01 meq/g, peso molecular 2.000 g/mol, índice de OH 56, funcionalidad teórica 2). La mezcla de reacción se calentó después a 100°C hasta que se alcanzó un contenido de NCO de 26,1%. Entonces se redujo la temperatura a 90°C y la mezcla de reacción tras adición de 360 mg de bis(2-etilhexanoato) de cinc(II) se agitó hasta que el contenido de NCO se encontró en 24,3%. Tras adición de 360 mg de dicloruro de ácido isoftálico se eliminó el 1,6-hexanodiisocianato en exceso a 50 Pa y 140°C mediante destilación de película.

- 40 Se obtuvo un producto transparente, incoloro con un contenido de NCO de 5,9%, una viscosidad de 2.070 mPas (23°C) y un contenido residual de HDI libre de < 0,03%.

Preparación de prepolímero 2

A 1.003,4 g de 1,6-hexanodiisocianato se les añadieron primeramente 40 mg de dicloruro de ácido isoftálico, después se calentó la mezcla con agitación a 100°C. Entonces se añadieron en el transcurso de 3 horas 796,3 g de

un politetrametilglicol (= politetrahidrofurano, peso molecular 2.000 g/mol, índice de OH 56, funcionalidad teórica 2). La mezcla de reacción se calentó después a 100°C hasta que se alcanzó un contenido de NCO de 26,0%. Entonces se redujo la temperatura a 90°C y la mezcla de reacción tras adición de 140 mg de bis(2-etilhexanoato) de cinc(II) se agitó hasta que el contenido de NCO se encontró en 24,2%. Tras adición de 140 mg de dicloruro de ácido isoftálico se eliminó el 1,6-hexanodiisocianato en exceso a 50 Pa y 140°C mediante destilación de película.

5

Se obtuvo un producto transparente, incoloro con un contenido de NCO de 5,9%, una viscosidad de 17.300 mPas (23°C) y un contenido residual de HDI libre de 0,06%.

Preparación de prepolímero 3

A 77,3 g de 1,6-hexanodiisocianato se les añadieron primeramente 4 mg de dicloruro de ácido isoftálico, después se calentó la mezcla con agitación a 100°C. Entonces se añadieron en el transcurso de 3 horas 122,7 g de un polipropilenglicol que se había preparado mediante catálisis con DMC (sin bases) (contenido de grupos insaturados < 0,01 meq/g, peso molecular 4.000 g/mol, índice de OH 28, funcionalidad teórica 2). La mezcla de reacción se calentó después a 100°C hasta que se alcanzó un contenido de NCO de 18,0%. Entonces se redujo la temperatura a 90°C y la mezcla de reacción tras adición de 20 mg de bis(2-etilhexanoato) de cinc(II) se agitó hasta que el contenido de NCO se encontró en 16,7%. Tras adición de 20 mg de dicloruro de ácido isoftálico se eliminó el 1,6-hexanodiisocianato en exceso a 70 Pa y 140°C mediante destilación de película.

10

15

Se obtuvo un producto transparente, incoloro con un contenido de NCO de 3,2%, una viscosidad de 3.189 mPas (23°C) y un contenido residual de HDI libre de < 0,03%.

Preparación de prepolímero 4 (ejemplo comparativo)

A 100°C se añadieron con agitación a 321,4 g de 1,6-hexanodiisocianato en el transcurso de 5 horas 378,4 g de un polipropilenglicol que se había preparado mediante catálisis con DMC (sin bases) (contenido de grupos insaturados < 0,01 meq/g, peso molecular 2.000 g/mol, índice de OH 56, funcionalidad teórica 2). Después la mezcla se calentó con agitación a 100°C hasta que se alcanzó un contenido de NCO de 20,7%. Tras adición de 140 mg de fosfato de dibutilo se eliminó finalmente todavía el 1,6-hexanodiisocianato en exceso a 50 Pa y 140°C mediante destilación de película.

20

25

Se obtuvo un producto transparente, incoloro con un contenido de NCO de 3,15%, una viscosidad de 1.596 mPas (23°C) y un contenido residual de HDI libre de < 0,03%.

Alofanato 1 (ejemplo comparativo)

Se utilizó un alofanato iniciado sobre un alcohol primario basado en HDI con un contenido de NCO de 19,7% y una viscosidad de 415 mPas (23°C).

30

Preparación de éster de ácido poliaspártico 1

Se añadieron gota a gota 344 g (2 mol) de éster dietílico de ácido maleico a 50°C con agitación a 210 g (2 eq.) de 4,4'-diaminodiciclohexilmetano. Tras adición total se dejó agitar después durante 90 h a 60°C bajo atmósfera de N₂ y se deshidrató durante las dos últimas horas a 100 Pa. Se obtuvo un producto líquido con un peso equivalente de 277 g.

35

Preparación de éster de ácido poliaspártico 2

Se añadieron gota a gota 344 g (2 mol) de éster dietílico de ácido maleico a 50°C con agitación a 238 g (2 eq.) de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano. Tras adición total se dejó agitar después durante 90 h a 60°C bajo atmósfera de N₂ y se deshidrató durante las dos últimas horas a 100 Pa. Se obtuvo un producto líquido con un peso equivalente de 291 g.

40

Producción de recubrimientos

Los prepolímeros 1 y 2, así como el alofanato 1 (ejemplo comparativo) se mezclaron a temperatura ambiente con los ésteres de ácido poliaspártico aminofuncionales 1 ó 2, observando una relación de NCO/NH de 1,05 : 1. Con una rasqueta de 150 µm se aplicaron después correspondientes películas sobre una placa de vidrio. La

composición y propiedades de los recubrimientos están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Ejemplos 1 a 6 – Composiciones y propiedades de las películas

Ejemplos	1	2	3	4	5	6
Éster de ácido poliaspártico 1 [g]	27,9	-	27,9	-	41,4	43,5
Éster de ácido poliaspártico 2 [g]	-	29,0	-	29,0		
Prepolímero 1 [g]	70,0	70,0	-	-		
Prepolímero 2 [g]	-	-	75,0	75,0		
Alofanato 1 [g]					33,6	33,6
NH : NCO	1 : 1,05	1 : 1,05	1 : 1,05	1 : 1,05	1 : 1,05	1 : 1,05
Tiempo de vida útil	24 min	5 h 10 min	38 min	6h 18 min	10 min	10 min
Dureza pendular: (150 µm película húmeda)					n.d.	n.d.
tras 7 d	32"	40"	49"	56"	n.d.	n.d.
Dureza Shore D: DIN 53505					n.d.	n.d.
tras 7 d	27	18	16	13	n.d.	n.d.
Resistencia a la tracción ISO EN 527:					n.d.	n.d.
tensión de rotura (MPa)	2,4	1,6	1,1	1,0	n.d.	n.d.
desviación típica	0,3	0,01	0,1	0,06	n.d.	n.d.
					n.d.	n.d.
Alargamiento de rotura nominal (%)	51,8	65,1	45,6	57,6	n.d.	n.d.
desviación típica	11,5	5,5	4,7	4,8	n.d.	n.d.
Ensayo de desgarre progresivo DIN 53515:					n.d.	n.d.
(N/mm)	3,3	2,3	1,9	1,5	n.d.	n.d.
desviación típica	0,3	0,4	0,4	0,2	n.d.	n.d.

n.d. no determinado; tiempo de vida útil es el tiempo en el transcurso del cual las composiciones todavía pueden procesarse para dar una película

- 5 Los prepolímeros que contienen grupos alofanato 1 y 2 se basan en las unidades estructurales básicamente iguales. Debido a su buena compatibilidad, elevada funcionalidad y buenas propiedades flexibilizantes se obtuvieron en el transcurso de 24 h películas no pegajosas, flexibles, tenaces y transparentes. Con el alofanato 1 por el contrario tuvo lugar ciertamente un endurecimiento muy rápido, pero se obtuvieron películas tan frágiles que no pudieron determinarse propiedades mecánicas.

Ensayos de endurecimiento

- 10 Los prepolímeros 1, 3 y 4 (ejemplo comparativo) se mezclaron a temperatura ambiente con el éster de ácido poliaspártico aminofuncional 1 observando una relación de NCO/NH de 1,05 : 1. Después de la mezcla finalmente

se vertieron las composiciones transparentes dando películas de 3 mm de espesor. La composición y el comportamiento de endurecimiento de las películas están resumidas en la Tabla 2.

Tabla 2: Ejemplos 7 a 9

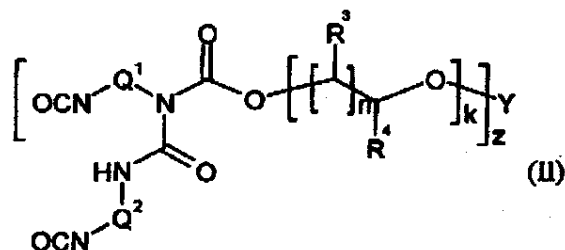
Ejemplos	7	8	9
Éster de ácido poliaspártico 1 [g]	18,4	7,4	9,2
Prepolímero 1 [g]	49,3	-	
Prepolímero 3 [g]	-	36,8	
Prepolímero 4 [g]			45,2
NH : NCO	1 : 1,05	1 : 1,05	1 : 1,05
Tiempo de vida útil [min]	35	60	150
Endurecimiento (tras 24 h)	si	si	no

- 5 Mientras que los prepolímeros que contienen grupos alofanato 1 y 3 tras 24 h proporcionaron películas transparentes, flexibles y no pegajosas, el prepolímero 4 (sin grupos alofanato) no mostró ningún endurecimiento completo (contenido de NCO igual al del prepolímero 3).

REIVINDICACIONES

1. Sistemas de recubrimiento de dos componentes que contienen al menos

A) un prepolímero de poliisocianato que presenta grupos poliéter unidos a través de grupos alofanato con un peso molecular numérico medio de 700 a 50.000 g/mol, una viscosidad a 23°C de 500 a 100.000 mPas, de fórmula general (II),



en la que

Q¹ y Q² independientemente entre sí son el resto de un diisocianato alifático lineal y/o cíclico,

R³ y R⁴ independientemente entre sí son hidrógeno o un resto alquilo C₁-C₄, siendo R³ y R⁴ preferiblemente hidrógeno y/o grupos metilo y en cada unidad recurrente k el significado de R³ y R⁴ puede ser distinto,

Y es el resto de una molécula iniciadora polihidroxílica de una funcionalidad de 2 a 6 que contiene al menos un poliéter, y por consiguiente

z es un número de 2 a 6 que cuando se usan distintas moléculas iniciadoras no debe ser ningún número entero, así como

k preferiblemente corresponde a tantas unidades monoméricas como para que el peso molecular numérico medio del poliéter en que se basa la estructura ascienda a 300 a 20.000 g/mol y

m es 1 ó 3,

que se obtienen haciendo reaccionar

A1) uno o varios poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con

A2) uno o varios compuestos polihidroxílicos de los que al menos uno sea un poliéter,

dando un prepolímero de poliuretano con funcionalidad NCO, y cuyos grupos uretano así formados entonces a continuación se alofanatizan parcial o totalmente con adición de

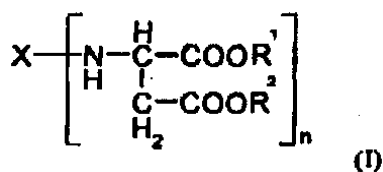
A3) poliisocianatos, que pueden ser distintos de los de A1) y

A4) catalizadores y

A5) dado el caso estabilizadores,

y

B) éster de ácido poliaspártico aminofuncional de la fórmula general (I)



en la que

X representa un resto orgánico n-valente que se obtiene por eliminación de los grupos amino primarios de una poliamina n-funcional,

5 R¹, R² representan restos orgánicos iguales o distintos que son inertes en las condiciones de reacción frente a grupos isocianato y

n representa un número entero de al menos 2.

10 2. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque en la preparación de los alofanatos utilizados en A) en los componentes A1) y A3) se utilizan como poliisocianatos hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4,4'-metilénbis(ciclohexilisocianato) y/o 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI).

3. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque en A1) y A3) se utilizan poliisocianatos del mismo tipo.

4. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque para la alofanatización como catalizadores A4) se utilizan compuestos de cinc(II).

15 5. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a la reivindicación 4, caracterizados porque como compuestos de cinc(II) se utilizan bis(2-etilhexanoato) de Zn(II), bis(n-octoato) de Zn(II), bis(estearato) de Zn(II) o sus mezclas.

20 6. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque en A2) se utilizan exclusivamente polioléteres, presentando estos pesos moleculares numéricos medios M_n de 2.000 a 6.000 g/mol, una funcionalidad OH media de $\geq 1,95$ y un grado de grupos terminales insaturados menor que o igual a 0,01 meq/g conforme a ASTM D2849-69.

7. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque la relación molar entre los grupos OH de los compuestos del componente A2) y los grupos NCO de los poliisocianatos de A1) y A3) asciende a 1 : 2 a 1 : 10.

25 8. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados porque en A5) como estabilizadores se utilizan ácidos inorgánicos u orgánicos, haluros de ácido o ésteres.

9. Recubrimientos que puedan obtenerse a partir de sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a las reivindicaciones 1 a 8.

10. Substratos recubiertos con recubrimientos conforme a la reivindicación 9.