

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 528**

51 Int. Cl.:

C07F 7/18 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

C09D 175/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10009877 .1**

96 Fecha de presentación: **18.09.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2305691**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.04.2011**

54 Título: **Poliisocianatos altamente funcionales que contienen grupos alofanato y silano**

30 Prioridad:
01.10.2009 DE 102009047964

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.08.2012

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

72 Inventor/es:
**Laas, Hans-Josef, Dr.;
Bäker, Thomas y
Mechtel, Markus, Dr.**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 386 528 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 contienen grupos alofanato y silano

5 La invención se refiere a poliisocianatos altamente funcionales que contienen grupos alofanato y silano, a un procedimiento para su preparación y a su uso como componentes de partida en la fabricación de plásticos de poliuretano, en particular como componentes reticulantes en barnices y recubrimientos de poliuretano.

Se conocen desde hace tiempo mezclas de poliisocianatos que contienen grupos alcoxisilano. Los productos de este tipo, que además del grupo isocianato contienen una segunda estructura reactiva, es decir, reticulante, se han usado en el pasado en distintos sistemas y aplicaciones de poliuretano para obtener propiedades especiales, por ejemplo para mejorar la adherencia, la resistencia a productos químicos o al rayado de recubrimientos.

10 Por ejemplo, el documento WO 03/054049 describe silanos isocianatofuncionales preparados a partir de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos pobres en monómeros y aminopropiltrimetoxisilanos secundarios como agentes de adherencia para adhesivos de fusión de poliuretano.

15 Según las enseñanzas del documento JP-A 2005015644 se puede mejorar la adherencia de adhesivos y sellantes usando poliisocianatos o prepolímeros de isocianato modificados con aminopropilalcoxisilanos N-sustituídos, es decir, secundarios.

20 El documento EP-B 0 994 139 reivindica productos de reacción de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con cantidades en defecto de ésteres de ácido asparagínico alcoxisilanofuncionales, tal como se describen en el documento EP-A 0 596 360 como asociados de reacción para compuestos isocianatofuncionales, y dado el caso poli(óxido de etileno)polieteralcoholes como aglutinantes para recubrimientos, adhesivos o sellantes de un componente reticulantes por humedad con endurecimiento acelerado.

En el documento WO 02/058569 también se describen productos de reacción de poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos con cantidades en defecto de ésteres de ácido asparagínico alcoxisilanofuncionales o aminoalquilsilanos secundarios como componentes reticulantes para imprimaciones adhesivas de poliuretano de dos componentes.

25 El documento EP-B 0 872 499 describe un barniz de poliuretano de dos componentes acuoso que como componente reticulante contiene compuestos que presentan grupos isocianato y alcoxisililo. El uso de estos poliisocianatos especiales da como resultado recubrimientos con una resistencia al agua mejorada y simultáneamente un brillo elevado.

30 Ya se han mencionado también poliisocianatos que contienen grupos alcoxisilano, modificados hidrofílicamente y, por lo tanto, fácilmente emulsionables, como componentes reticulantes para dispersiones acuosas de barnices de dos componentes y de adhesivos (por ejemplo, documento EP-A 0 949 284).

35 Para mejorar la resistencia al rayado de barnices transparentes de automóvil de PUR de 2C o barnices de cubierta que contienen disolvente termoendurecibles se han propuesto recientemente productos de reacción de poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con N,N-bis-(tri-alcoxisililpropil)-aminas como componente reticulante (documento EP-A 1 273 640).

40 Todas estas mezclas de poliisocianatos que contienen grupos silano tienen en común que se pueden preparar mediante la reacción proporcional de poliisocianatos o prepolímeros de poliisocianato no modificados con silanos organofuncionales que contienen grupos reactivos frente a grupos isocianato, por ejemplo, silanos mercaptofuncionales, aminoalquilsilanos primarios, aminoalquilsilanos secundarios sustituidos con N-alquilo o ésteres de ácido asparagínico alcoxisilanofuncionales.

45 No obstante, una modificación de este tipo da como resultado forzosamente una reducción de la funcionalidad de isocianato promedio con respecto a los poliisocianatos de partida usados, lo que se produce más fuertemente cuanto mayor sea el contenido deseado de silano en el producto de reacción. En la práctica se desean en las aplicaciones mencionadas anteriormente, tales como, por ejemplo, barnices o adhesivos, para lograr una densidad de reticulación alta, no obstante, reticulantes de poliisocianato con la mayor funcionalidad de isocianato posible.

Además, la viscosidad del producto también aumenta drásticamente con el grado de modificación creciente debido a los grupos tiouretano y particularmente los grupos urea introducidos en la molécula, por lo que estos poliisocianatos que contienen grupos silano sólo pueden usarse, generalmente, en forma disuelta usando cantidades considerables de disolvente orgánico.

50 Las desventajas expuestas de poliisocianatos modificados con silano con respecto a sus bajas funcionalidades NCO y sus altas viscosidades pueden evitarse, de todas las maneras, de forma muy elegante, mediante el procedimiento del documento EP-A 2 014 692. Según este procedimiento, los hidroxietanos o hidroxiamidas que contienen grupos silano que pueden obtenerse a partir de aminoalquilsilanos con carbonatos cíclicos o lactonas con apertura de anillo se hacen reaccionar con cantidades en exceso de diisocianatos monoméricos dando

alofanatopoliisocianatos estables en almacenamiento de color claro, que destacan por sí mismos en caso de unos contenidos altos en silano por altas funcionalidades de isocianato y simultáneamente viscosidades reducidas.

5 Los alofanatopoliisocianatos que contienen grupos silano del documento EP-A 2 014 692 son adecuados como componentes reticulantes para una multiplicidad de distintos aglutinantes hidroxil y/o aminofuncionales para la formulación de sistemas de poliuretano o de poliurea que contengan disolventes, exentos de disolvente o acuosos.

10 Una aplicación particularmente interesante para poliisocianatos modificados con silano la representan sistemas de recubrimientos 2C ricos en sólidos a base de ésteres de poli(ácido asparagínico), tal como se describen en la propia solicitud de patente no publicada previamente con el número de solicitud 102009016173.2. En particular, los barnices de poliaspartato preparados usando los alofanatopoliisocianatos según el documento EP-A 2 014 692 muestran una adherencia directa sobresaliente a sustratos metálicos habitualmente difíciles de recubrir, tales como cinc, aluminio o acero laminado en frío, siendo posible renunciar a una capa de imprimación.

15 Aunque los alofanatopoliisocianatos modificados con silano que pueden obtenerse según el procedimiento del documento EP-A 2 014 692 ya presentan comparativamente funcionalidades isocianato altas, éstas no son, de todas las maneras, a menudo suficientes en combinación con los ésteres de poli(ácido asparagínico) únicamente difuncionales disponibles actualmente para garantizar en la práctica un secado suficientemente rápido de los recubrimientos. No obstante, la posibilidad de renunciar a una capa de imprimación significa para el usuario de dichos agentes de recubrimiento, sólo en combinación con tiempos de secado correspondientemente cortos, una reducción real de los tiempos de barnizado y, con ello, un aumento de la productividad.

20 Un objetivo de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar poliisocianatos nuevos que contuvieran grupos silano que dieran como resultado un secado claramente más rápido también en combinación con aglutinantes de barnices exclusivamente difuncionales y, a este respecto, mostraran las propiedades de adherencia sobresalientes de los alofanatopoliisocianatos modificados con silano del estado de la técnica.

Este objetivo pudo lograrse proporcionando los poliisocianatos modificados según la invención descritos con más detalle más adelante o el procedimiento para su preparación.

25 La presente invención se basa en la observación sorprendente de que los hidroxietanos o hidroxiamidas que contienen grupos silano que pueden obtenerse mediante la reacción de aminoalquilsilanos con carbonatos cíclicos o lactonas mediante apertura de anillo, pueden hacerse reaccionar con el uso conjunto de cantidades definidas de otros dioles y/o polioles con cantidades en exceso de diisocianatos monoméricos para dar alofanatopoliisocianatos altamente funcionales que también presentan para contenidos altos de silano viscosidades reducidas y, en comparación con los alofanatopoliisocianatos modificados con silano conocidos, con una adherencia a metales igual
30 de buena dan como resultado una reducción clara del tiempo de secado.

Un objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos alofanato mediante la reacción de

35 A) al menos un hidroxietano y/o hidroxiamida que presenta grupos silano que puede obtenerse de la reacción de aminosilanos con carbonatos cíclicos o lactonas

y

B) al menos otro componente hidroxifuncional polihidroxílico del intervalo de pesos moleculares de 62 a 2000 g/mol con una cantidad en exceso molar con respecto a los grupos reactivos frente a NCO de los componentes A) y B) de

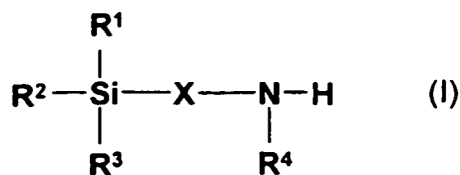
C) al menos un diisocianato con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente

40 y dado el caso la eliminación posterior del exceso de diisocianato que no haya reaccionado.

También son objeto de la invención los poliisocianatos que contienen grupos alofanato y silano que pueden obtenerse según este procedimiento, así como su uso como componentes de partida en la fabricación de plásticos de poliuretano, en particular como componente reticulante en barnices y recubrimientos de poliuretano.

45 Compuestos de partida A) para el procedimiento según la invención son productos de reacción discrecionales de aminosilanos con carbonatos cíclicos y/o lactonas.

Aminosilanos adecuados para la preparación de compuestos de partida A) son, por ejemplo, los de la fórmula general (I)



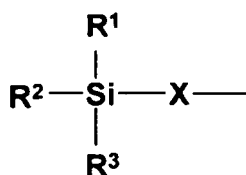
en la que

R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes, y respectivamente significan un resto alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, o un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido, con hasta 18 átomos de carbono, que dado el caso puede contener 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno,

X representa un resto orgánico lineal o ramificado con al menos 2 átomos de carbono que dado el caso puede contener hasta 2 grupos imino (-NH-),

y

R⁴ representa hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático, saturado o insaturado, lineal o ramificado, o un resto aromático o aralifático dado el caso sustituido con hasta 18 átomos de carbono o un resto de la fórmula



en la que R¹, R², R³ y X tienen el significado indicado anteriormente.

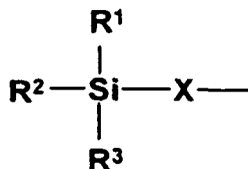
Aminosilanos adecuados son, por ejemplo, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriétoxosilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiletildietoxisilano, 3-aminopropildimetiletoxosilano, 3-aminopropildiisopropilettoxosilano, 3-aminopropiltripropoxisilano, 3-aminopropiltributoxisilano, 3-aminopropilfenildietoxisilano, 3-aminopropilfenildimetoxisilano, 3-aminopropiltris(metoxietoxietoxi)silano, 2-aminoisopropiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriétoxosilano, 4-aminobutilmetildimetoxisilano, 4-aminobutilmetildietoxisilano, 4-aminobutilmetildietoxisilano, 4-aminobutilmetildietoxisilano, 4-aminobutildimetilmetoxisilano, 4-aminobutilfenildimetoxisilano, 4-aminobutilfenildietoxisilano, 4-amino(3-metilbutil)metildimetoxisilano, 4-amino(3-metilbutil)metildietoxisilano, 4-amino(3-metilbutil) trimetoxisilano, 3-aminopropilfenilmetil-n-propoxisilano, 3-aminopropilmetildibutoxisilano, 3-aminopropildietilmetilsilano, 3-aminopropilmetilbis(trimetilsiloxi)silano, 11-aminoundeciltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltriétoxosilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminoisobutilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltris(2-etilhexoxi)silano, N-(6-aminoheptil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis(3-trimetoxisililpropil)amino, bis(3-triétoxosililpropil)amino, (aminoetilaminometil)-feniltrimetoxisilano, N-vinilbencil-N-(2-aminoetil)-3-aminopropilpolisiloxano, N-vinilbencil-N-(2-aminoetil)-3-aminopropilpolisiloxano, 3-ureidopropiltriétoxosilano, 3-(m-aminofenoxi)-propiltrimetoxisilano, m- y/o p-aminofeniltrimetoxisilano, 3-(3-aminopropoxi)-3,3-dimetil-1-propeniltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetilbis(trimetilsiloxi)-silano, 3-aminopropiltris(trimetilsiloxi)-silano, 3-aminopropilpentametildisiloxano o mezclas discrecionales de estos aminosilanos.

Aminosilanos preferentes para la preparación de los componentes de partida A) son, por ejemplo, los de la fórmula general (I) en la que

R¹, R² y R³ representan restos iguales o diferentes y respectivamente significan un resto alifático o cicloalifático, saturado, lineal o ramificado, con hasta 6 átomos de carbono, que dado el caso puede contener hasta 3 átomos de oxígeno,

X representa un resto alquileo lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono que dado el caso puede contener hasta 2 grupos imino (-NH-), y

R⁴ representa hidrógeno, un resto alifático o cicloalifático, saturado, lineal o ramificado, con hasta 6 átomos de carbono o un resto de la fórmula



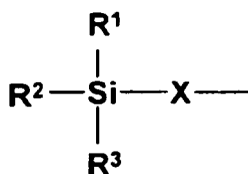
en la que R¹, R², R³ y X tienen el significado indicado anteriormente.

- 5 Aminosilanos más preferentes para la preparación de los componentes de partida A) son, por ejemplo, los de la fórmula general (I), en la que

R¹, R² y R³ significan respectivamente restos alquilo con hasta 6 átomos de carbono y/o restos alcoxi que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, con la condición de que al menos uno de los restos R¹, R² y R³ represente un resto alcoxi semejante,

- 10 X representa un resto alquileo lineal o ramificado con 3 ó 4 átomos de carbono, y

R⁴ representa hidrógeno, un resto metilo o un resto de la fórmula



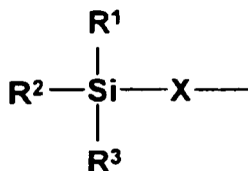
en la que R¹, R², R³ y X tienen el significado indicado anteriormente.

- 15 Aminosilanos particularmente preferentes para la preparación de los componentes de partida A) son, por ejemplo, los de la fórmula general (I), en la que

R¹, R² y R³ significan respectivamente metilo, metoxi y/o etoxi, con la condición de que al menos uno de los restos R¹, R² y R³ represente un resto metoxi o etoxi,

X representa un resto propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), y

R⁴ representa hidrógeno, un resto metilo o un resto de la fórmula



20

en la que R¹, R², R³ y X tienen el significado indicado anteriormente.

Aminosilanos muy particularmente preferentes son aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano y/o 3-aminopropilmetildietoxisilano.

- 25 En la preparación de compuestos de partida A) para el procedimiento según la invención se hacen reaccionar los aminosilanos mencionados con carbonatos cíclicos y/o lactonas dicrecionales con apertura de anillo.

Carbonatos cíclicos adecuados son particularmente aquellos con 3 ó 4 átomos de carbono en el anillo, que dado el caso también pueden estar sustituidos, tales como, por ejemplo, 1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de etileno, CE), 4-cloro-1,3-dioxolan-2-ona, 4,5-dicloro-1,3-dioxolan-2-ona, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de propileno, CP), 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4,4-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona, 4-hidroximetil-1,3-dioxolan-2-

ona (carbonato de glicerina), 4-fenoximetil-1,3-dioxolan-2-ona, 1,3-dioxan-2-ona (carbonato de trimetilo), 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona, 5-metil-5-propil-1,3-dioxan-2-ona, 5-etil-5-(hidroximetil)-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de TMP), 4-isopropil-5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de 2,2,4-trimetil-pentan-1,3-diol), 4-terc-butil-5-metil-1,3-dioxan-2-ona (carbonato de 2,4,4-trimetil-pentano-1,3-diol), 2,4-dioxaspiro[5.5]un-decan-3-ona (espirocarbonato de ciclohexano-1,1-dimetanol) o mezclas discrecionales de dichos carbonatos cíclicos. Carbonatos cíclicos preferentes son carbonato de etileno y/o carbonato de propileno.

Lactonas adecuadas son, por ejemplo, aquellas con 3 a 6 átomos de carbono en el anillo, que dado el caso también pueden estar sustituidas, tales como, por ejemplo, β -propiolactona, β -butirolactona, γ -butirolactona, α -metil- γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -fenil- γ -butirolactona, α,α -difetil- γ -butirolactona, γ -hexalactona (γ -caprolactona), γ -heptalactona, γ -octalactona, γ -nonalactona, γ -decalactona, γ -undecalactona, γ -dodecalactona, γ -metil- γ -decanolactona, α -acetil- γ -butirolactona, δ -valerolactona, δ -hexanolactona, δ -octanolactona, δ -nonanolactona, δ -decalactona, δ -undecalactona, δ -tridecalactona, δ -tetradecalactona, γ -etil- γ -butil- δ -valerolactona, octahidrocumarina, ϵ -capro-lactona, γ -fenil- ϵ -caprolactona, ϵ -decalactona o mezclas discrecionales de dichas lactonas. Lactonas preferentes son β -propiolactona, γ -butirolactona, γ -valerolactona, γ -caprolactona y/o ϵ -caprolactona.

La preparación de compuestos de partida A) mediante la reacción de los aminosilanos mencionados con los carbonatos cíclicos o lactonas es conocida por sí misma y puede realizarse, por ejemplo, según los procedimientos descritos en los documentos SU 295764, US 4 104 296, EP-B 0 833 830 o WO 98/18844. En general, a este respecto, los asociados de reacción se hacen reaccionar entre sí a temperaturas de 15 a 100 °C, preferentemente de 20 a 60 °C, en cantidades equimolares. No obstante, también es posible que uno de los componentes, por ejemplo el aminosilano o el carbonato cíclico o la lactona se use en una cantidad en exceso molar, pero preferentemente en un exceso de como máximo el 10 % molar, de modo particularmente preferente de como máximo el 5 % molar. Los compuestos de partida A) hidroxifuncionales que pueden obtenerse de este modo, que en el caso de usar carbonatos cíclicos contienen grupos uretano, en el caso de usar lactonas contienen grupos amida, representan generalmente líquidos incoloros de baja viscosidad.

Además de los hidroxuretanos o hidroxiamidas A) se usa en el procedimiento según la invención al menos otro componente B) hidroxifuncional polihidroxílico del intervalo de pesos moleculares de 62 a 2000 g/mol.

A este respecto, se trata por ejemplo de alcoholes polihidroxílicos sencillos con 2 a 14, preferentemente 2 a 6 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, butanodiol isoméricos, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol y octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletilideno)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol, bis-(2-hidroxietil)-hidroquinona, 1,2,4- y 1,3,5-trihidroxiciclohexano o isocianurato de 1,3,5-tris(2-hidroxietilo), pero también alcoholes de ésteres o alcoholes de éteres sencillos tales como, por ejemplo, éster neopentilglicólico del ácido hidroxipiválico, dietilenglicol o dipropilenglicol.

Componentes B) hidroxifuncionales adecuados son también los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular conocidos de por sí del tipo poliéster, policarbonato, poliéstercarbonato o poliéter, en particular los del intervalo de pesos moleculares de 200 a 2000 g/mol.

Poliésterpolioles adecuados como componentes B) hidroxifuncionales son, por ejemplo, los de un peso molecular promedio que puede calcularse a partir de la funcionalidad y el índice de hidroxilo de 200 a 2000 g/mol, preferentemente de 250 a 1500 g/mol, con un contenido de grupos hidroxilo del 1 al 21 % en peso, preferentemente del 2 al 18 % en peso, tal como pueden prepararse de un modo conocido mediante la reacción de alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo los mencionados anteriormente con 2 a 14 átomos de carbono, con cantidades en defecto de ácidos policarboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos correspondientes, ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes o lactonas inferiores.

Los ácidos o derivados de ácidos usados para la preparación de poliésterpolioles pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática y/o aromática y, dado el caso, por ejemplo estar sustituidos con átomos de halógeno y/o insaturados. Ejemplos de ácidos adecuados son, por ejemplo, ácidos policarboxílicos del intervalo de pesos moleculares de 118 a 300 g/mol o sus derivados tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido atípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácidos grasos dimericos y triméricos, éster dimetilico del ácido tereftálico y éster bisglicólico del ácido tereftálico.

Para la preparación de los poliésterpolioles pueden usarse también mezclas discrecionales de estos compuestos de partida mencionados a modo de ejemplo.

Un tipo de poliésterpolioles usados preferentemente como componente B) hidroxifuncional son los que pueden prepararse con apertura de anillo de un modo conocido por sí mismo a partir de lactonas y alcoholes polihidroxílicos sencillos tales como, por ejemplo, los mencionados a modo de ejemplo anteriormente como moléculas iniciadoras. Lactonas adecuadas para la preparación de estos poliésterpolioles son, por ejemplo, β -propiolactona, γ -

butirolactona, γ - y δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona o mezclas discrecionales de dichas lactonas.

5 Compuestos polihidroxílicos del tipo policarbonato adecuados como componentes B) hidroxifuncionales lo representan en particular los policarbonatodíoles conocidos de por sí, como los que pueden obtenerse por ejemplo mediante la reacción de alcoholes dihidroxílicos, por ejemplo los que se han mencionado a modo de ejemplo en la lista de los alcoholes polihidroxílicos del intervalo de pesos moleculares de 62 a 400 g/mol, con carbonatos de diarilo, tales como, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonatos de dialquilo tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, o fosgeno.

10 Compuestos polihidroxílicos del tipo poliester carbonato adecuados como componentes B) hidroxifuncionales son, en particular, los díoles que presentan grupos éster y grupos carbonato conocidos de por sí, que pueden obtenerse, por ejemplo, según las enseñanzas de los documentos DE-A 1 770 245 o WO 03/002630 mediante la reacción de alcoholes dihidroxílicos con lactonas del tipo mencionado a modo de ejemplo anteriormente, en particular ϵ -caprolactona, y reacción posterior de los poliesterdíoles producidos a este respecto con carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo.

15 Polietéropolíoles adecuados como componentes B) hidroxifuncionales son en particular los de un peso molecular promedio, calculado a partir de la funcionalidad y el índice de hidroxilo, de 200 a 2000 g/mol, preferentemente de 250 a 1500 g/mol, con un contenido de grupos hidroxilo del 1,7 al 25 % en peso, preferentemente del 2,2 al 20 % en peso, tales como los que pueden obtenerse de un modo conocido mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. Para la preparación de estos polietéropolíoles pueden usarse como moléculas iniciadoras alcoholes polihidroxílicos discrecionales, tales como los alcoholes polihidroxílicos sencillos descritos anteriormente con 2 a 14 átomos de carbono. Óxidos de alqueno adecuados para la reacción de alcoxilación son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1-buteno y óxido de propileno, que pueden usarse en secuencias discrecionales o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

25 Polietéropolíoles adecuados son también los polioxitetrametilenglicoles conocidos de por sí tales como, por ejemplo, los que pueden obtenerse según la publicación Angew. Chem. 72, 927 (1960) mediante polimerización de tetrahidrofurano.

Componentes B) hidroxifuncionales adecuados para el procedimiento según la invención son los alcoholes polihidroxílicos sencillos mencionados anteriormente del intervalo de pesos moleculares de 62 a 400 g/mol y/o alcoholes de ésteres y/o alcoholes de éteres del intervalo de pesos moleculares de 106 a 400 g/mol.

30 A este respecto son particularmente preferentes los díoles y/o tríoles con 2 a 6 átomos de carbono mencionados en la lista anterior de los alcoholes polihidroxílicos.

Componentes B) hidroxifuncionales muy particularmente preferentes son 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 1,1,1-trimetilolpropano.

35 Los componentes B) hidroxifuncionales se usan en el procedimiento según la invención en conjunto en una cantidad del 1 al 70 % en peso, preferentemente del 2 al 35 % en peso, de modo particularmente preferente del 3 al 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de hidroxietano y/o hidroxiamida A) usada.

40 Como compuestos de partida C) para el procedimiento según la invención son adecuados diisocianatos discrecionales con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente que se pueden obtener mediante procedimientos discrecionales, por ejemplo por fosgenación o de un modo exento de fosgenos, por ejemplo mediante disociación de uretano. Diisocianatos de partida adecuados son, por ejemplo, los del intervalo de pesos moleculares de 140 a 400 g/mol, tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- ó 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil) ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1, 1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato- 2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)benzeno, 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benzeno (TMXDI), bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenilo)-carbonato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, así como mezclas discrecionales de estos isómeros, difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato y naftileno-1,5-diisocianato, así como mezclas discrecionales de dichos diisocianatos. Otros diisocianatos también adecuados se encuentran además, por ejemplo, en Justus Liebigs Annalen der Chemie, volumen 562 (1949) páginas 75-136.

55 Como componente C) de partida son preferentes los diisocianatos mencionados con grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente.

Componentes C) de partida particularmente preferentes para el procedimiento según la invención son 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano o mezclas discrecionales de estos diisocianatos.

5 Para la realización del procedimiento según la invención se hacen reaccionar los hidroxiuretanos y/o hidroxiamidas A) que presentan grupos silano y al menos un componente B) hidroxifuncional con los diisocianatos C) a temperaturas de 40 a 200 °C, preferentemente de 60 a 180 °C, observando una relación de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de 4:1 a 50:1, preferentemente de 5:1 a 30:1, dando alofanatopoliisocianatos.

10 A este respecto, en el sentido de la presente invención, sirven como "grupos reactivos frente a isocianatos" además de los grupos hidroxilo de los componentes A) y B) y de los grupos uretano que se forman como intermedios en la reacción NCO/OH a partir de los mismos, en el caso de usar hidroxiuretanos, también los grupos uretano contenidos en los mismos, debido a que éstos, en las condiciones de reacción, también reaccionan adicionalmente dando grupos alofanato.

15 El procedimiento según la invención puede realizarse de forma no catalizada como alofanatización inducida térmicamente. Preferentemente, para acelerar la reacción de alofanatización se usan, no obstante, catalizadores adecuados. A este respecto se trata de los catalizadores de alofanatización conocidos habituales, por ejemplo de carboxilatos metálicos, quelatos metálicos o aminas terciarias del tipo que se describe en el documento GB-A-0 994 890, de agentes de alquilación del tipo que se describe en el documento US-A-3 769 318 o de ácidos fuertes tales como los que se describen a modo de ejemplo en el documento EP-A-0 000 194.

20 Catalizadores de alofanatización adecuados son particularmente compuestos de cinc tales como, por ejemplo, estearato de cinc (II), n-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II), naftenato de cinc (II) o acetilacetato de cinc (II), compuestos de estaño tales como, por ejemplo, n-octanoato de estaño (II), 2-etil-1-hexanoato de estaño (II), laurato de estaño (II), óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, dimaleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño, compuestos de circonio tales como, por ejemplo, 2-etil-1-hexanoato de circonio (IV), neodecanoato de circonio (IV), naftenato de circonio (IV) o acetilacetato de circonio (IV), tri(etilaceto-acetato) de aluminio, cloruro de hierro (III), octoato de potasio, compuestos de manganeso, cobalto o níquel, así como ácidos fuertes tales como ácido trifluoroacético, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fosfórico o ácido perclórico, o mezclas discrecionales de estos catalizadores.

30 Catalizadores adecuados, aunque menos preferentes, para el procedimiento según la invención son también los compuestos que además de la reacción de alofanatización también catalizan la trimerización de grupos isocianato con formación de estructuras isocianurato. Dichos catalizadores se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0 649 866, página 4, línea 7 a página 5, línea 15.

35 Catalizadores preferentes para el procedimiento según la invención son compuestos de cinc y/o circonio del tipo mencionado anteriormente. Es muy particularmente preferente el uso de n-octanoato de cinc (II), 2-etil-1-hexanoato de cinc (II) y/o estearato de cinc (II), n-octanoato de circonio (IV), 2-etil-1-hexanoato de circonio (IV) y/o neodecanoato de circonio (IV).

40 Estos catalizadores se usan en el procedimiento según la invención, si están presentes, en una cantidad del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,005 al 1 % en peso, con respecto al peso total de los asociados de reacción A), B) y C) y pueden añadirse tanto al comienzo de la reacción como también en cualquier punto temporal de la reacción.

45 El procedimiento según la invención se lleva a cabo preferentemente sin disolvente. No obstante, dado el caso también pueden usarse adicionalmente disolventes inertes frente a los grupos reactivos de los componentes de partida. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes de barnices habituales conocidos de por sí tales como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometil- o -etiléter, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina diluyente, compuestos aromáticos altamente sustituidos tales como, por ejemplo, los disponibles comercialmente con las denominaciones nafta disolvente, Solvesso[®], Isopar[®], Nappar[®] (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Colonia, Alemania) y Shellsol[®] (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, Alemania), pero también disolventes tales como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletil- y -butiléter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas discrecionales de dichos disolventes.

55 En una forma de realización posible, en el procedimiento según la invención, el diisocianato C) de partida o una mezcla de distintos diisocianatos de partida se dispone dado el caso con gas inerte tal como, por ejemplo, nitrógeno y dado el caso en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado a una temperatura entre 20 y 100 °C. A continuación se añaden los compuestos A) y B) de partida hidroxifuncionales uno después de otro en secuencias discrecionales o en mezcla en la cantidad indicada anteriormente y la temperatura de reacción para la uretanización se ajusta, dado el caso usando una medida adecuada (calentamiento o enfriamiento), a una temperatura de 30 a

120 °C, preferentemente de 50 a 100 °C. Después de la reacción de uretanización, es decir, cuando se ha alcanzado el contenido de NCO correspondiente teóricamente a una reacción completa de grupos isocianato e hidroxilo, puede iniciarse la alofanatización, por ejemplo sin la adición de un catalizador, mediante calentamiento de la mezcla de reacción a una temperatura de 140 a 200 °C. Preferentemente, para la aceleración de la reacción de alofanatización se usan, no obstante, catalizadores adecuados del tipo mencionado anteriormente, siendo suficientes en función del tipo y cantidad del catalizador usado temperaturas en el intervalo de 60 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C.

En otra forma de realización posible del procedimiento según la invención se mezclan con el catalizador que dado el caso se va a usar bien el componente de silano A), el componente B) hidroxifuncional y/o el componente de diisocianato C) ya antes del comienzo de la propia reacción. En este caso reaccionan los grupos uretano que se forman como intermedios y, en caso de uso de hidroxiuretanos A), ya contenidos en los mismos, espontáneamente posteriormente dando estructuras de alofanato deseadas. En este tipo de realización de la reacción en una etapa los diisocianatos C) de partida que dado el caso contienen el catalizador se disponen dado el caso en atmósfera de gas inerte, tal como, por ejemplo, nitrógeno, y dado el caso en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado, generalmente a unas temperaturas óptimas para la alofanatización en el intervalo de 60 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C, y se hacen reaccionar con componentes A) y B) hidroxifuncionales que dado el caso contiene el catalizador.

No obstante, también es posible añadir el catalizador a la mezcla de reacción en un momento discrecional durante la reacción de uretanización. En esta forma de realización del procedimiento según la invención se ajusta, para la reacción de uretanización que discurre antes de la adición de catalizador, generalmente una temperatura de 30 a 120 °C, preferentemente de 50 a 100 °C. Después de la adición de un catalizador adecuado, se lleva a cabo la reacción de alofanatización finalmente a temperaturas de 60 a 140 °C, preferentemente de 80 a 120 °C.

El seguimiento del transcurso de la reacción puede realizarse en el procedimiento según la invención mediante, por ejemplo, determinación volumétrica. Después de alcanzar el contenido de NCO pretendido, preferentemente cuando el grado de alofanatización (es decir, la proporción porcentual alcanzable de contenido de NCO de los grupos uretano que se forman como intermedios a partir de los grupos hidroxilo de los componentes A) y B) así como, en caso de uso de hidroxiuretanos A), ya contenidos en los mismos, que ha reaccionado dando grupos alofanato) de la mezcla de reacción es al menos del 80 %, de modo particularmente preferente del 90 %, de modo muy particularmente preferente después de una alofanatización completa, la reacción se interrumpe. Esto puede realizarse en un transcurso de la reacción puramente térmico, por ejemplo, mediante enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente. No obstante, en el uso conjunto preferente de un catalizador de alofanatización del tipo mencionado, la reacción se detiene, en general, añadiendo venenos catalíticos adecuados, por ejemplo ácidos tales como ácido fosfórico o cloruros de ácidos tales como cloruro de benzoilo o bicloruro de isoftaloilo.

Preferentemente, a continuación, mediante destilación en capa fina a alto vacío, por ejemplo a 1,0 hPa, preferentemente a 0,5 hPa, de modo particularmente preferente a 0,2 hPa, de la forma lo más cuidadosa posible, por ejemplo a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C, se eliminan de la mezcla de reacción los componentes volátiles (diisocianatos monoméricos en exceso, dado el caso carbonatos cíclicos o lactonas usados en exceso en la preparación del componente A) de partida, dado el caso disolventes usados conjuntamente, en el caso de renunciar al uso de veneno catalítico, catalizador dado el caso activo).

Los destilados producidos, que además de diisocianatos de partida monoméricos que no han reaccionado, dado el caso carbonatos cíclicos o lactonas usados en exceso, dado el caso disolventes usados conjuntamente contienen, en el caso de renunciar al uso de un veneno catalítico, catalizador dado el caso activo, pueden usarse sin problemas para una nueva oligomerización.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, se eliminan del producto de oligomerización los componentes volátiles mencionados mediante extracción con disolventes adecuados, inertes frente a grupos isocianato, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos, tales como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

Independientemente del tipo de procesamiento se obtienen como productos del procedimiento según la invención poliisocianatos transparentes prácticamente incoloros que presentan unos índices colorimétricos inferiores a 200 APHA, preferentemente inferiores a 100 APHA, de modo particularmente preferente inferiores a 80 APHA, una funcionalidad NCO promedio de 2,4 a 6,0, preferentemente de 2,6 a 5,0, de modo particularmente preferente de 3,2 a 4,8, y un contenido de NCO del 6,0 al 21,0 % en peso, preferentemente del 10,0 al 19,0 % en peso, de modo particularmente preferente del 12,0 al 18,0 % en peso.

Los alofanatopoliisocianatos según la invención representan materiales de partida valiosos para la fabricación de plásticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Pueden usarse sin disolvente debido a su comparativamente baja viscosidad, pero también pueden diluirse sin turbidez, en caso de necesidad, con disolventes habituales, por ejemplo los disolventes de barnices inertes que dado el caso se usan conjuntamente en el procedimiento según la invención mencionado anteriormente.

Los alofanatopoliisocianatos modificados con silano que pueden obtenerse según la invención son adecuados de forma sobresaliente como endurecedores para barnices de poliuretano de dos componentes, en los que como compuestos polihidroxílicos están presentes los polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y/o poliacrilatopolioles habituales como asociados de reacción para los poliisocianatos. Asociados de reacción hidrofuncionales particularmente preferentes para los productos del procedimiento según la invención son poliacrilatos que presentan grupos hidroxilo, es decir, polimerizados o copolimerizados de ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con estireno u otros monómeros olefínicamente insaturados copolimerizables.

Los productos del procedimiento según la invención son adecuados de modo muy particular también como componentes endurecedores para aglutinantes aminofuncionales, en particular como reticulantes en sistemas de recubrimiento 2C ricos en sólidos a base de ésteres de poli(ácido asparagínico), tal como se describen en la propia solicitud de patente no publicada previamente con el número de solicitud 102009016173.2.

También poliaminas cuyos grupos amina están presentes en forma bloqueada, tales como, por ejemplo, poliuretinas, polialdiminas u oxazonalos, representan asociados de reacción adecuados para los productos del procedimiento según la invención. Las poliaminas bloqueadas de este tipo forman con el influjo de la humedad grupos amino libres y en caso de los oxolanos también de nuevo grupos hidroxilo que después están a disposición para la reticulación de grupos isocianato.

Los recubrimientos fabricados con los poliisocianatos que comprenden grupos silano según la invención presentan una adherencia extraordinariamente buena a superficies metálicas críticas y posibilitan una aplicación de este modo una aplicación directa sobre materiales no imprimados. En comparación con los alofanatopoliisocianatos del documento EP-A 2 014 692, muestran, a este respecto, un comportamiento de secado claramente mejorado, en particular también en combinación con asociados de reacción de funcionalidad reducida, tales como, por ejemplo, los ésteres de poli(ácido asparagínico) difuncionales del tipo conocido por el documento EP-B 0 403 92.

En general, los agentes de recubrimiento formulados con los alofanatopoliisocianatos modificados con silano según la invención, que dado el caso pueden contener los coadyuvantes y aditivos habituales en el sector de los barnices, tales como, por ejemplo, coadyuvantes de procesamiento, pigmentos colorantes, cargas o agentes de mateado, poseen ya en el secado a temperatura ambiente buenas propiedades técnicas de barniz. Por supuesto, también pueden, no obstante, secarse en condiciones forzadas a temperatura aumentada o mediante secado al horno a temperaturas de 260 °C.

Para controlar la velocidad de endurecimiento pueden usarse conjuntamente en la formulación del agente de recubrimiento catalizadores adecuados, por ejemplo los catalizadores habituales en la química de isocianatos tales como, por ejemplo, aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N'-endoetilpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietiltri-aminina, N,N'-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina o sales metálicas tales como cloruro de hierro (III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octanoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), dilaurato de dibutilestaño (II), 2-etilhexanoato de bismuto (III), octoato de bismuto (II) o glicolato de molibdeno. Además pueden usarse también conjuntamente catalizadores que aceleren la hidrólisis y condensación de grupos alcoxisilano o su reacción con los grupos hidroxilo de los componentes poli-ol usados con aglutinantes. Catalizadores de este tipo son, además de los catalizadores de isocianato mencionados anteriormente, también por ejemplo ácidos tales como por ejemplo ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido acético, ácido trifluoroacético y fosfato de dibutilo, bases tales como, por ejemplo, amidinas N-sustituidas tales como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), pero también sales metálicas o compuestos orgánometálicos tales como, por ejemplo, titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo, acetilacetato de titanio (IV), acetilacetato de aluminio, triflato de aluminio o triflato de estaño.

Por supuesto, pueden usarse los alofanatopoliisocianatos modificados con silanos según la invención también en forma bloqueada con agentes de bloqueo conocidos de por sí de la química de poliuretano en combinación con los aglutinantes de barnices o componentes de aglutinantes de barnices mencionados anteriormente en el sentido de sistemas de secado al horno de PUR de un componente. Agentes de bloqueo adecuados son, por ejemplo, éster dietílico del ácido malónico, éster etílico del ácido acetoacético, cetonas cíclicas activadas tales como, por ejemplo, éster 2-carboximetílico y carboxietílico de ciclopentanona, acetoxima, butanoxima, ε-caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, bencil-terc-butolamina o mezclas discretionales de estos agentes de bloqueo.

Un objeto de la invención es, por lo tanto, también el uso de los poliisocianatos que contienen grupos alofanato según la invención para la preparación de poliisocianatos bloqueados con agentes de bloqueo conocidos en la química de poliuretanos, así como los mismos poliisocianatos bloqueados resultantes de la misma.

Los alofanatopoliisocianatos modificados con silano según la invención son adecuados también como componentes reticulantes para aglutinantes o componentes de aglutinantes presentes en forma disuelta o dispersa en agua con grupos reactivos frente a grupos isocianato, en particular grupos hidroxilo de alcoholes, en la preparación de sistemas de poliuretano de dos componentes acuosos. A este respecto pueden usarse, debido a su reducida viscosidad, bien como tales, es decir en forma hidrófoba, o también, no obstante, en forma hidrófilamente modificada

según el procedimiento conocido, por ejemplo, según los documentos EP-B 0 540 985, EP-B 0 959 087 o EP-B 1 287 052.

5 Dado el caso, también pueden añadirse a los sistemas de recubrimiento formulados con los alofanatopoliisocianatos modificados con silano según la invención otros compuestos de silano hidrolizables discretos tales como, por ejemplo, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, etiltrietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, isobutiltrietoxisilano, octiltrimetoxisilano, octiltrietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)metildietoxisilano, (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano, feniltrimetoxisilano o feniltrietoxisilano, o mezclas de dichos compuestos de silano como asociados de reacción.

10 En todas las combinaciones de barnices están presentes los productos del procedimiento según la invención y los asociados de reacción en cantidades tales que a cada grupo isocianato dado el caso bloqueado le corresponden de 0,5 a 3, preferentemente de 0,6 a 2,0, de modo particularmente preferente de 0,8 a 1,6 grupos reactivos frente a isocianatos dado el caso bloqueados.

15 Dado el caso pueden añadirse los alofanatopoliisocianatos modificados con silanos según la invención en cantidades subordinadas pero también aglutinantes de barnices no funcionales para lograr propiedades muy especiales, por ejemplo como aditivo para mejorar la adherencia.

Como sustrato para los recubrimientos formulados usando alofanatopoliisocianatos modificados con silano según la invención pueden considerarse metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, textiles, cuero y papel, que a pesar de su buena adherencia directa pueden proveerse de una multiplicidad de materiales antes del recubrimiento dado el caso también con imprimaciones habituales.

20 Otros objetos de la presente invención son, por lo tanto, agentes de recubrimiento que contienen los poliisocianatos que portan grupos alofanato según la invención, así como los sustratos recubiertos con estos agentes de recubrimiento.

Ejemplos

Todos los datos de porcentajes se refieren, a menos que se indique lo contrario, al peso.

25 La determinación del contenido de NCO se realizó según la norma DIN EN ISO 11909.

Las mediciones de viscosidad totales se realizaron con un reómetro Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar Germany GmbH (Ostfildern) según la norma DIN EN ISO 3219.

Los índices colorimétricos Hazen se determinaron en un colorímetro LICO 400 de la empresa Hach Lange GmbH, Düsseldorf.

30 Los índices de OH indicados en el caso de los compuestos A) de partida se calcularon a partir del peso molecular teórico obtenido de la estructura ideal (aducto 1: 1).

Preparación de los compuestos A) de partida

Hidroxiuretano que presenta grupos silano A1)

35 Se dispusieron 221 g (1,0 mol) de 3-aminopropiltrietoxisilano a temperatura ambiente en atmósfera de nitrógeno seco. A los mismos se añadió con agitación en el transcurso de 15 min 88 g (1,0 mol) de carbonato de etileno, calentándose la mezcla debido al calor de reacción liberado inicialmente a 34 °C y se agitó a continuación sin calentamiento adicional durante 18 horas a temperatura ambiente. Una valoración de la amina con HCl 1 N mostró una conversión del 99,8 %.

Se obtuvo 2-hidroxietil[3-(trietoxisilil)propil]uretano en forma de un líquido incoloro

40 Viscosidad (23 °C): 69 mPas

Índice de OH (calc.): 181 mg KOH/g

Peso molecular (calc.): 309 g/mol

Hidroxiuretano que presenta grupos silano A1)

45 Se hicieron reaccionar entre sí 179 g (1,0 mol) de 3-aminopropiltrimetoxisilano y 88 g (1,0 mol) de carbonato de etileno según el procedimiento descrito para el compuesto A1) de partida. La conversión (valoración de amina con HCl 1 N) después de 18 horas fue del 99,6 %.

Se obtuvo 2-hidroxietil[3-(trimetoxisilil)propil]uretano en forma de un líquido incoloro

ES 2 386 528 T3

Viscosidad (23 °C): 245 mPas

Índice de OH (calc.): 210 mg KOH/g

Peso molecular (calc.): 267 g/mol

Hidroxiuretano que presenta grupos silano A3)

- 5 Se hicieron reaccionar entre sí 221 g (1,0 mol) de 3-aminopropiltrióxidosilano y 102 g (1,0 mol) de carbonato de propileno según el procedimiento descrito para el compuesto A1) de partida. La conversión (valoración de amina con HCl 1 N) después de 18 horas fue del 99,9 %.

Se obtuvo una mezcla de 2-hidroxipropil[3-(trióxidosilil)propil]uretano y 2-hidroxi-1-metil[3-(trióxidosilil)propil]uretano en forma de un líquido incoloro

10 Viscosidad (23 °C): 86 mPas

Índice de OH (calc.): 173 mg KOH/g

Peso molecular (calc.): 323 g/mol

Hidroxiamida que presenta grupos silano A4)

- 15 Se hicieron reaccionar entre sí 221 g (1,0 mol) de 3-aminopropiltrióxidosilano y 86 g (1,0 mol) de γ -butirolactona según el procedimiento descrito para el compuesto A1) de partida. La conversión (valoración de amina con HCl 1 N) después de 18 horas fue del 99,4 %.

Se obtuvo 4-hidroxi-N-[3-(trióxidosilil)propil]butanamida en forma de un líquido incoloro

Viscosidad (23 °C): 326 mPas

Índice de OH (calc.): 199 mg KOH/g

20 Peso molecular (calc.): 281 g/mol

Ejemplo 1 (según la invención)

- 25 A 2520,0 g (15,0 mol) de hexametilendiisocianato (HDI) se añadieron a una temperatura de 80 °C en atmósfera de nitrógeno seco 216,3 g (0,7 mol) del hidrouretano A1) que presenta grupos silano y 18,6 g (0,3 mol) de 1,2-etanodiol, correspondientes a una cantidad del 8,6 % en peso con respecto a la cantidad de hidroxuretano A1), y se agitó durante 3 horas, hasta que se alcanzó un contenido de NCO del 43,8 %, correspondiente a una uretanización completa. A continuación la mezcla de reacción se calentó a 95 °C y se añadieron 0,5 g de 2-etil-1-hexanoato de zinc (II) como catalizador de alofanatización. Debido a la exotermia de la reacción utilizada, la temperatura de la mezcla aumentó hasta 110 °C. Después de aproximadamente 30 min el contenido de NCO de la mezcla de reacción
- 30 fue del 40,7 %. El catalizador se desactivó con la adición de 1 g de cloruro de benzoilo y el HDI monomérico no reaccionado se retiró a una temperatura de 130°C y una presión de 0,1 hPa en un evaporador de capa fina. Se obtuvieron 697 g de un alofanatopoliisocianato transparente prácticamente incoloro con los datos característicos siguientes:

Contenido de NCO: 16,2 %

HDI monomérico: 0,04 %

35 Viscosidad (23°C): 1180 mPas

Índice colorimétrico (APHA): 20 Hazen

Funcionalidad NCO: > 3,3 (calculada)

Contenido de grupos silano: 8,1 % (calculado como SiO₃; peso molecular = 76 g/mol)

Ejemplo 2 (según la invención)

- 40 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1680,0 g (10,0 mol) de HDI con 247,2 g (0,8 mol) de hidroxuretano A1) que presenta grupos silano y 15,2 g (0,2 mol) de 1,3-propanodiol, correspondientes a una cantidad del 6,1 % en peso con respecto a la cantidad de hidroxuretano A1). La reacción de alofanatización se inició con un contenido de NCO del 40,7 % mediante la adición de 0,5 g 2-etil-1-hexanoato de zinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 36,3 % se inactivó la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoilo y se procesó tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 673 g de un alofanatopoliisocianato transparente prácticamente incoloro con los datos característicos siguientes:
- 45

Contenido de NCO: 14,9 %

HDI monomérico: 0,07 %

Viscosidad (23°C): 1550 mPas

Índice colorimétrico (APHA): 21 Hazen

5 Funcionalidad NCO: > 3,2 (calculada)

Contenido de grupos silano: 8,7 % (calculado como SiO₃; peso molecular = 76 g/mol)

Ejemplo 3 (según la invención)

10 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 2.520,0 g (15,0 mol) de HDI con 200,9 g (0,65 mol) de hidroxietano A1) que presenta grupos silano y 31,5 g (0,35 mol) de 1,3-butanodiol, correspondientes a una cantidad del 15,7 % en peso con respecto a la cantidad de hidroxietano A1). La reacción de alofanatización se inició con un contenido de NCO del 43,7 % mediante la adición de 0,5 g 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 40,7 % se inactivó la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoílo y se procesó tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 631 g de un alofanatopoliisocianato transparente prácticamente incoloro con los datos característicos siguientes:

15 Contenido de NCO: 16,1 %

HDI monomérico: 0,08 %

Viscosidad (23°C): 1250 mPas

Índice colorimétrico (APHA): 19 Hazen

Funcionalidad NCO: > 3,4 (calculada)

20 Contenido de grupos silano: 6,9 % (calculado como SiO₃; peso molecular = 76 g/mol)

Ejemplo 4 (según la invención)

25 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 2.520,0 g (15,0 mol) de HDI con 278,1 g (0,9 mol) de hidroxietano A1) que presenta grupos silano y 13,4 g (0,1 mol) de trimetilolpropano, correspondientes a una cantidad del 4,8 % en peso con respecto a la cantidad de hidroxietano A1). La reacción de alofanatización se inició con un contenido de NCO del 43,0 % mediante la adición de 0,5 g 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 39,9 % se inactivó la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoílo y se procesó tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 662 g de un alofanatopoliisocianato transparente prácticamente incoloro con los datos característicos siguientes:

Contenido de NCO: 13,8 %

30 HDI monomérico: 0,06 %

Viscosidad (23°C): 1280 mPas

Índice colorimétrico (APHA): 22 Hazen

Funcionalidad NCO: > 3,3 (calculada)

Contenido de grupos silano: 9,5 % (calculado como SiO₃; peso molecular = 76 g/mol)

35 **Ejemplo 5** (según la invención)

40 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 2.520,0 g (15,0 mol) de HDI con 186,9 g (0,7 mol) de hidroxietano A2) que presenta grupos silano y 27,0 g (0,3 mol) de 1,3-butanodiol, correspondientes a una cantidad del 14,4 % en peso con respecto a la cantidad de hidroxietano A2). La reacción de alofanatización se inició con un contenido de NCO del 44,1 % mediante la adición de 0,5 g 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 41,0 % se inactivó la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoílo y se procesó tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 667 g de un alofanatopoliisocianato transparente prácticamente incoloro con los datos característicos siguientes:

Contenido de NCO: 16,2 %

HDI monomérico: 0,06 %

45

(continuación)

Viscosidad (23°C): 1660 mPas

Índice colorimétrico (APHA): 22 Hazen

Funcionalidad NCO: > 3,3 (calculada)

5 Contenido de grupos silano: 8,0 % (calculado como SiO₃; peso molecular = 76 g/mol)

Ejemplo 6 (según la invención)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 2.520,0 g (15,0 mol) de HDI con 226,1 g (0,7 mol) de hidroxuretano A3) que presenta grupos silano y 27,0 g (0,3 mol) de 1,3-butanodiol, correspondientes a una cantidad del 11,9 % en peso con respecto a la cantidad de hidroxuretano A3). La reacción de alofanatización se inició con un contenido de NCO del 43,5 % mediante la adición de 0,5 g 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 40,4 % se inactivó la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoílo y se procesó tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 718 g de un alofanatopoliisocianato transparente prácticamente incoloro con los datos característicos siguientes:

Contenido de NCO: 15,5 %

15 HDI monomérico: 0,06 %

Viscosidad (23°C): 1270 mPas

Índice colorimétrico (APHA): 23 Hazen

Funcionalidad NCO: > 3,3 (calculada)

Contenido de grupos silano: 7,4 % (calculado como SiO₃; peso molecular = 76 g/mol)

20 **Ejemplo 7** (según la invención)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 2.520,0 g (15,0 mol) de HDI con 278,1 g (0,9 mol) de hidroxuretano A1) que presenta grupos silano y 64,0 g (0,1 mol) de un policaprolactonapoliéster lineal de índice de OH de 175 mg de KOH/g, correspondientes a una cantidad del 35,9 % en peso con respecto a la cantidad de hidroxuretano A1). La reacción de alofanatización se inició con un contenido de NCO del 42,4 % mediante la adición de 0,5 g 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 39,5 % se inactivó la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoílo y se procesó tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 740 g de un alofanatopoliisocianato transparente prácticamente incoloro con los datos característicos siguientes:

Contenido de NCO: 13,8 %

HDI monomérico: 0,04 %

30 Viscosidad (23°C): 1000 mPas

Índice colorimétrico (APHA): 20 Hazen

Funcionalidad NCO: > 3,1 (calculada)

Contenido de grupos silano: 9,2 % (calculado como SiO₃; peso molecular = 76 g/mol)

Ejemplo 8 (Ejemplo comparativo según el documento EP-A 2.014.692)

35 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1680 g (10,0 mol) de hexametilendiisocianato (HDI) con 309 g (1,0 mol) del hidroxuretano A1) que presenta grupos silano. La reacción de alofanatización se inició con un contenido de NCO del 40,1 % mediante la adición de 0,5 g 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 35,9 % se inactivó la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoílo y se procesó tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 789 g de un alofanatopoliisocianato transparente prácticamente incoloro con los datos característicos siguientes:

Contenido de NCO: 13,7 %

HDI monomérico: 0,03 %

Viscosidad (23°C): 1270 mPas

(continuación)

Índice colorimétrico (APHA): 21 Hazen

Funcionalidad NCO: > 3 (calculada)

Contenido de grupos silano: 9,6 % (calculado como SiO₃; peso molecular = 76 g/mol)

5 **Ejemplo 9** (Ejemplo comparativo según el documento EP-A 2.014.692)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1680 g (10,0 mol) de HDI con 267 g (1,0 mol) del hidroxuretano A2) que presenta grupos silano. La reacción de alofanatización se inició con un contenido de NCO del 41,0 % mediante la adición de 0,5 g 2-etil-1-hexanoato de cinc (II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 36,7 % se inactivó la mezcla de reacción con 1 g de cloruro de benzoilo y se procesó tal como se describe en el ejemplo 1. Se obtuvieron 690 g de un alofanatopoliisocianato transparente prácticamente incoloro con los datos característicos siguientes:

Contenido de NCO: 14,2 %

HDI monomérico: 0,06 %

Viscosidad (23°C): 3050 mPas

15 Índice colorimétrico (APHA): 19 Hazen

Funcionalidad NCO: > 3 (calculada)

Contenido de grupos silano: 11,0 % (calculado como SiO₃; peso molecular = 76 g/mol)

Ejemplo 10 y 11 (según la invención y comparativo)

20 A partir de las materias primas que se enumeran a continuación se prepararon en las relaciones de cantidades indicadas mediante 10 minutos de dispersión previa usando un disolvente y posterior trituración en un molido de perlas con enfriamiento un componente de aglutinante aminofuncional:

Desmophen NH 1520 ¹⁾	24,32 partes en peso
Desmophen VP LS 2142 ²⁾	7,68 partes en peso
UOP-L en polvo ³⁾	3,26 partes en peso
Acetato de butilo	3,34 partes en peso
Bentone 38, suspensión al 10 % ⁴⁾	3,76 partes en peso
Disperbyk [®] 110 ⁵⁾	1,04 partes en peso
Byk [®] 085 ⁵⁾	1,14 partes en peso
Óxido de cromo verde GNM ⁶⁾	8,29 partes en peso
Bayferrox [®] 415 ⁶⁾	1,48 partes en peso
Tronox [®] R-KB-4 ⁷⁾	11,88 partes en peso
Espato pesado EWO ⁸⁾	31,58 partes en peso
Cab-O-Sil [®] TS 720 ⁹⁾	1,51 partes en peso
Tinuvin [®] 292 ¹⁰⁾	0,72 partes en peso

(continuación)

-
- ¹⁾ Éster del poli(ácido aspártico), difuncional (forma de suministro: 100 %, peso equivalente: 290 g/equiv. NH), Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania
- ²⁾ Diamina cicloalifática bloqueada (forma de suministro 100 %, peso equivalente: 139 g/equiv. NH), Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania
- ³⁾ Tamiz molecular, UOP GmbH, 51368 Leverkusen, Alemania
- ⁴⁾ Agente suspensor, Elementis Specialties, 9000 Gante / Bélgica
- ⁵⁾ Aditivo dispersor / agente de desaireación, Byk-Chemie GmbH, 46483 Wesel, Alemania
- ⁶⁾ Pigmento, Lanxess, 51369 Leverkusen, Alemania
- ⁷⁾ Pigmento, Tronox Pigments GmbH, 42789 Krefeld, Alemania
- ⁸⁾ Carga, Sachtleben Chemie GmbH, 47198 Duisburgo, Alemania
- ⁹⁾ Aditivo reológico, Cabot GmbH, 63457 Hanau, Alemania
- ¹⁰⁾ Agente fotoprotector, Ciba, Basilea, Suiza
-

5 Para la preparación de un agente de recubrimiento según la invención listo para el procesamiento se añadieron a este componente de aglutinante 39,67 partes en peso del poliisocianato que contiene grupos silano según la invención del ejemplo 1, correspondientes a una relación de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato de 1,1 : 1 y se mezclaron bien.

10 Para la comparación se añadieron en una segunda preparación de barniz del mismo componente de aglutinante 46,91 en peso del poliisocianato que contiene grupos silano del ejemplo 8, también correspondiente a una relación de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato de 1,1 : 1 y también se mezclaron bien.

Ambos barnices formulados de este modo se aplicaron usando una instalación de pulverización sin aire con un espesor de capa de película húmeda respectivamente de aproximadamente 120 µm en una placa de aluminio desengrasada, así como en un acero laminado en frío y se endurecieron a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C) y una humedad relativa del aire de aproximadamente 50 %.

15 Los periodos de aplicación de las preparaciones de barniz fueron en ambos casos de aproximadamente 2 horas. La tabla 1 muestra los resultados de los ensayos técnicos de barnices.

ES 2 386 528 T3

Tabla 1: Secado (según la norma DIN 53 150) y adherencia (ensayos de corte reticular según la norma DIN EN ISO 2409)

	Ejemplo 10 (según la invención)	Ejemplo 11 (comparativo)
Tiempos de secado T1 = (según la norma DIN 53 150) T6 =	1 h 05 min 2 h 35 min	1 h 25 min 4 h 10 min
Adherencia sobre aluminio después de 12 h después de 14 d carga de agua condensada ^{*)}	GT 0 GT 0	GT 0 GT 0
Adherencia sobre acero después de 12 h laminado en frío después de 14 d carga de agua condensada ^{*)}	GT 0 GT 0	GT 0 GT 0
según la norma DIN EN ISO 6270		

5 La comparación muestra que el barniz preparado usando el reticulante de poliisocianato que contiene grupos silano según la invención del ejemplo 1 (ejemplo 10) en comparación con el barniz reticulado con el poliisocianato que contiene grupos silano del ejemplo 8 según el documento EP-A 2 014 692 (ejemplo 11) muestra, con una adherencia sobresaliente no alterada unos tiempos de secado claramente mas reducidos.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos que contienen grupos alofanato mediante la reacción de

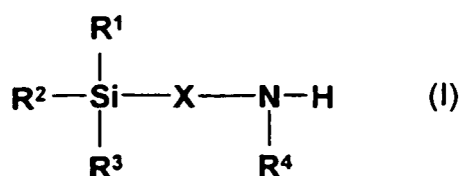
A) al menos un hidroxuretano y/o hidroxiamida que presenta grupos silano que puede obtenerse de la reacción de aminosilanos con carbonatos cíclicos o lactonas

5 B) al menos otro componente hidroxifuncional polihidroxiílico del intervalo de pesos moleculares de 62 a 2000 g/mol con una cantidad en exceso molar con respecto a los grupos reactivos frente a NCO de los componentes A) y B) de

C) al menos un diisocianato con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente

y dado el caso eliminación posterior del exceso de diisocianato que no haya reaccionado,

usándose como aminosilanos los de la fórmula general (I)



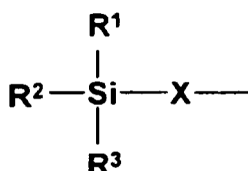
10

en la que

R¹, R² y R³ significan respectivamente restos alquilo con hasta 6 átomos de carbono y/o restos alcoxi que contienen hasta 3 átomos de oxígeno, con la condición de que al menos uno de los restos R¹, R² y R³ representa un resto alcoxi semejante,

15 X representa un resto alquileo lineal o ramificado con 3 ó 4 átomos de carbono, y

R⁴ representa un resto metilo o un resto de la fórmula



en la que R¹, R², R³ y X tienen el significado indicado anteriormente.

20 **2.** Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como componente A) se usan productos de reacción de aminosilanos con carbonato de etileno, carbonato de propileno, β-propiolactona, γ-butirolactona, γ-valerolactona, γ-caprolactona y/o ε-caprolactona.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como componente B) hidroxifuncional se usan alcoholes polihidroxiílicos del intervalo de pesos moleculares de 62 a 400 g/mol con 2 a 14 átomos de carbono y/o ester- y/o eteralcoholes del intervalo de pesos moleculares de 106 a 400.

25 **4.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** como componente B) hidroxifuncional se usan dioles y/o trioles con 2 a 6 átomos de carbono.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los componentes B) hidroxifuncionales se usan en conjunto en una cantidad del 1 al 70 % en peso, con respecto a la cantidad total de hidroxuretano y/o hidroxiamida A) usada.

30 **6.** Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** como componente C) se usan diisocianatos con grupos isocianato unidos alifática y/o cicloalifáticamente.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** como componente C) se usa 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano o mezclas discretivas de estos diisocianatos.
- 5 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador que acelera la formación de grupos alofanato, que se trata de compuestos de cinc y/o de circonio.
9. Poliisocianatos que contienen grupos alofanato que pueden obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 10 10. Poliisocianatos que contienen grupos alofanato según la reivindicación 9, **caracterizados porque** están bloqueados con agentes de bloqueo.
11. Uso de poliisocianatos que contienen grupos alofanato según la reivindicación 9 como componentes de partida en la fabricación de plásticos de poliuretano.
12. Recubrimientos que contienen poliisocianatos que portan grupos alofanato según la reivindicación 9, así como sustratos recubiertos con estos agentes de recubrimiento.