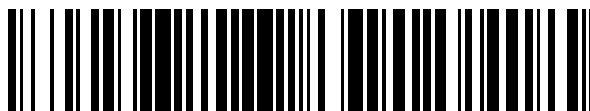


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 631**

51 Int. Cl.:
C09D 175/08 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **01996215 .8**
96 Fecha de presentación: **12.12.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1346001**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.09.2003**

54 Título: **Composiciones de revestimiento de dos componentes que contienen promotores de adhesión de silano**

30 Prioridad:
22.12.2000 US 747471

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.11.2012

73 Titular/es:
BAYER CORPORATION (100.0%)
100 BAYER ROAD
PITTSBURGH, PA 15205-9741, US

72 Inventor/es:
ROESLER, RICHARD R. y
HERGENROTHER, P. RICHARD

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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).

ES 2 391 631 T3

DESCRIPCIÓN

Composiciones de revestimiento de dos componentes que contienen promotores de adhesión de silano

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento de dos componentes que contienen promotores de adhesión basados en aspartato silanos y a su uso para preparar revestimientos que tengan una adhesión mejorada, especialmente la adhesión en condiciones húmedas.

Descripción de la técnica anterior

- 10 Las composiciones de revestimiento de dos componentes que contienen un componente poliisocianato y un componente reactivo frente a isocianato, preferiblemente un compuesto polihidroxilo, son conocidas y pueden usarse para revestir diversos sustratos. Una de las deficiencias de estos revestimientos es que no poseen una adecuada adhesión en condiciones húmedas, lo cual es un requerimiento crítico para revestimientos que se utilicen bajo el suelo, como por ejemplo, revestimientos de conductos de transporte de petróleo y de gas.

- 15 Los revestimientos usados previamente para esta aplicación han experimentado otros problemas. Los revestimientos asfálticos son biodegradables y no son adecuados para un uso a largo plazo (20 a 50 años). Los revestimientos de alquitrán no se usan debido a su toxicidad. Los revestimientos epóxicos líquidos necesitan temperaturas de aplicación superiores a 55 °C y se vulcanizan demasiado lentamente para fabricarlos para su uso en este campo. Los revestimientos de poliolefinas no conservan la adhesión bajo protección catódica.

Son necesarios revestimientos de alto rendimiento. Los revestimientos conocidos de poliuretano tienen la capacidad de vulcanizarse rápidamente, pero no tienen la adhesión necesaria en condiciones húmedas para esta aplicación.

- 20 De acuerdo con esto, un objetivo de la presente invención es proporcionar composiciones de revestimiento que sean apropiadas para preparar revestimientos que presenten una adhesión mejorada, especialmente la adhesión en condiciones húmedas.

- 25 Este objetivo puede alcanzarse con las composiciones de revestimiento de dos componentes según la presente invención, que contienen determinados promotores de la adhesión de silanos. Los compuestos de silano se preparan mediante la reacción de compuestos que contienen uno o varios grupos isocianato con aspartato silanos como se describe a continuación en la presente invención.

- 30 En el documento EP-A 0872 499 se han dado a conocer composiciones de aglutinante que contienen dispersiones de resina acuosas con funciones hidroxilo y/o amino y un agente de curado que contiene grupos alcoxisililo y grupos isocianatos libres, sin embargo, esta técnica anterior no enseña que la adhesión de las películas obtenidas a partir de dichas composiciones de revestimiento se mejora empleando prepolímeros NCO obtenidos a partir de poliisocianatos y poliéter polioles.

- 35 Los promotores de la adhesión usados en las composiciones de la presente invención se describen en la patente US-5.908.948. Sin embargo, los compuestos divulgados en la patente se usan como composiciones de revestimiento, no se divulga su uso como promotores de la adhesión para mejorar la adhesión en condiciones humedad de las composiciones de revestimiento de dos componentes.

- 40 Se ha sugerido el uso de silanos como promotores de la adhesión. Un folleto informativo del producto de OSI Specialties divulga el uso de varios compuestos de silano como promotores de la adhesión para varias resinas de revestimiento, incluyendo los poliuretanos. Si embargo, tal como se muestra por los ejemplos comparativos de la presente solicitud, la mayoría de los compuestos de silano divulgados, no fueron muy eficaces para mejorar la adhesión, especialmente la adhesión en condiciones húmedas, de composiciones de revestimiento de poliuretano dos componentes. De acuerdo con esto, está claro que la referencia a los poliuretanos fue una referencia a poliuretanos de un componente que reaccionaron completamente.

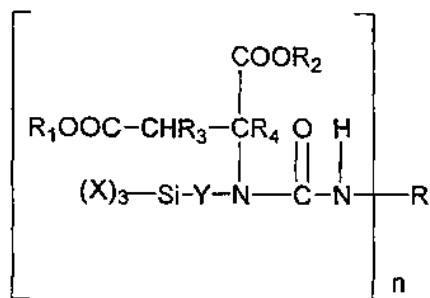
- 45 Debe contemplarse como sorprendente e inesperado que los promotores de la adhesión de acuerdo con la presente invención proporcionen buena adhesión, especialmente adhesión en condiciones húmedas, ya que contienen menos silano por unidad de peso que los compuestos silano divulgados en el folleto informativo de OSI cuando se añaden en cantidades similares. Además, debido a que contienen menos silano, los promotores de la adhesión de acuerdo con la invención son menos costosos, reduciendo así el coste de las composiciones de revestimiento resultantes.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento de dos componentes, que contienen

- 50 a) un componente poliisocianato, que comprende un prepolímero NCO preparado a partir de un poliisocianato y un poliéter poliol,
 b) un componente reactivo frente a isocianato, que comprende un compuesto polihidroxilo y
 c) del 0,1 al 20 % en peso, basado en el peso de los componentes a) y b), de un compuesto que contiene

grupos alcoxisilano y grupos succinil urea que corresponden a la fórmula.



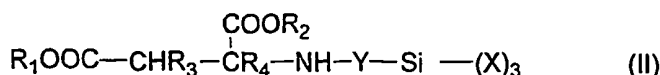
en la que

- X representa grupos orgánicos idénticos o diferentes a los que son inertes frente a grupos isocianato por debajo de 100 °C, con la condición de que por lo menos uno de estos grupos sea un grupo alcoxilo,
- Y representa un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,
- R representa el residuo obtenido al eliminar los grupos isocianato de un monoisocianato o un poliisocianato,
- R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100 °C o menos,
- R₃ y R₄ son idénticos o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100 °C o menos y
- n tiene un valor de 1 a 6.

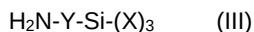
La presente invención también se refiere a sustratos revestidos con estas composiciones de revestimiento, en particular, sustratos metálicos.

Descripción detallada de la invención

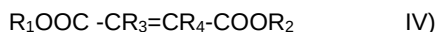
Los compuestos que contienen alcoxisilano que se usan como componente c) en las composiciones de acuerdo con la presente invención están basados en los productos de reacción de compuestos que contienen uno o más grupos isocianato y compuestos que contienen grupos alcoxisilano y grupos aspartato (grupos amino secundario) que corresponden a la fórmula II)



Los compuestos de fórmula II se preparan haciendo reaccionar aminoalquil alcoxisilanos que corresponden a la fórmula III)



con ésteres de ácido maleico o fumárico que corresponden a la fórmula IV)



En las fórmulas I a IV

- X representa grupos orgánicos idénticos o diferentes a los que son inertes frente a grupos isocianato por debajo de 100 °C, con la condición de que por lo menos uno de estos grupos sea un grupo alcoxilo, preferiblemente grupos alquilo o alcoxi que tienen de 1 a 4 átomos de carbono
- Y representa un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente un grupo lineal que contiene de 2 a 4 átomos de carbono o un grupo ramificado que contiene de 5 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo lineal que contiene 3 átomos de carbono
- R representa el residuo obtenido al eliminar los grupos isocianato de un monoisocianato o un poliisocianato, un aducto de poliisocianato o un prepolímero NCO, preferiblemente un poliisocianato monomérico o un aducto de poliisocianato
- R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100 °C o menos, preferiblemente grupos alquilo que tienen de 1 a 9 átomos de carbono, más preferiblemente grupos metilo, etilo o butilo

R_3 y R_4 son idénticos o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100 °C o menos, preferiblemente hidrógeno y n tiene un valor de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 4.

5 Con respecto a las definiciones precedentes, R_1 y R_2 pueden ser diferentes cuando los compuestos de fórmula II) se preparan a partir de maleatos mixtos, tales maleato de metiletilo. Además, un R_1 puede ser diferente de otro R_1 . Por ejemplo, cuando una mezcla de compuestos que contienen grupos alcoxisilano (por ej., los preparados a partir de maleato de dimetilo y maleato de dietilo) se usa para preparar los compuestos de fórmula I), un par de grupos R_1 y R_2 será metilo y el otro será etilo.

10 Especialmente preferidos son los compuestos en los cuales X representa grupos metoxi, etoxi o propoxi, más preferiblemente grupos metoxi o etoxi y más preferiblemente grupos metoxi e Y es un grupo propileno.

Ejemplos de aminoalquil alcoxisilanos adecuados de fórmula III incluyen 2-aminoetil-dimetilmetoxisilano; 6-aminoheptil-tributoxisilano; 3-aminopropil-trimetoxisilano; 3-aminopropil-trietoxisilano; 3-aminopropil-metildietoxisilano; 5-aminopentil-trimetoxisilano; 5-aminopentil-trietoxisilano y 3-aminopropil-triisopropoxisilano. Son especialmente preferidos 3-aminopropil-trimetoxisilano y 3-aminopropil-trietoxisilano.

15 Ejemplos de ésteres del ácido maleico o fumárico opcionalmente sustituidos adecuados para su uso en la preparación de poliaspartatos II) incluyen ésteres dimetílico, dietílico, dibutílico (por ej., di-n-butílico), diamílico, di-2-etilhexílico, los maleatos y fumaratos previamente descritos y los correspondientes ésteres del ácido maleico o fumárico sustituidos con metilo en la posición 2 y/o 3. Los ésteres dimetílico, dietílico y dibutílico del ácido maleico son preferidos y los ésteres dietílico y dibutílico son especialmente preferidos.

20 La reacción de las aminas primarias con ésteres del ácido maleico o fumárico para formar aspartatos se divulga en las patentes US-5.126.170, 5.236.741 y 5.364.955. Los compuestos de fórmula II son incoloros a amarillo pálido. Estos pueden reaccionar con poliisocianatos para formar los compuestos de fórmula I sin purificación posterior.

25 Isocianatos adecuados para la preparación de los compuestos de fórmula I se seleccionan de monoisocianatos, poliisocianatos monoméricos, aductos de poliisocianatos y prepolímeros NCO, preferiblemente poliisocianatos monoméricos y aductos de poliisocianatos. Los poliisocianatos tienen una funcionalidad promedio de 1,8 a 6, preferiblemente de 2 a 6 y más preferiblemente de 2 a 4.

Los diisocianatos monoméricos adecuados están representados por la fórmula



30 en la que R representa un grupo orgánico obtenido al eliminar los grupos isocianato de un diisocianato orgánico que posee un peso molecular de alrededor de 112 a 1.000, preferiblemente de alrededor de 140 a 400. Los diisocianatos preferidos para el procedimiento de acuerdo con la invención son aquéllos en los que R representa un grupo hidrocarburo alifático divalente con 4 a 40, preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático divalente con 5 a 15 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aralifático divalente con 7 a 15 átomos de carbono, o un grupo hidrocarburo aromático divalente con 6 a 15 átomos de carbono.

35 Ejemplos de diisocianatos orgánicos adecuados incluyen 1,4-tetrametilen diisocianato, 1,6-hexametilen diisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametilen diisocianato, 1,12-dodecametilen diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometil ciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforono diisocianato o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 2,4'-diciclohexil-metano diisocianato, 1,3-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, bis-(4-isocianato-3-metil-ciclohexil)-metano, $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3-xilileno diisocianato y/o $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,4-xilileno diisocianato, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4-hexahidrotoluileno diisocianato y/o 2,6-hexahidrotoluileno diisocianato, 1,3-fenilen diisocianato y/o 1,4-fenilen diisocianato, 2,4-toluileno diisocianato y/o 2,6-toluileno diisocianato, 2,4-difenil-metano diisocianato y/o 4,4'-difenil-metano diisocianato, 1,5-diisocianato naftaleno y sus mezclas.

45 Monoisocianatos adecuados incluyen los compuestos que corresponden a la fórmula R-NCO, en donde R es lo definido anteriormente.

También pueden usarse poliisocianatos que contienen 3 o más grupos isocianatos tales como 4-isocianantometil-1,8-octametileno diisocianato y poliisocianatos aromáticos tales como 4,4',4"-trifenilmetano triisocianato y los polifenil polimetilen poliisocianatos obtenidos por fosgenación de los condensados anilina/formaldehído.

50 Diisocianatos orgánicos preferidos incluyen 1,6-hexametilen diisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforono diisocianato o IPDI), bis-(4-isocianato-ciclohexil)-metano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4-toluileno diisocianato y/o 2,6-toluileno diisocianato y 2,4-difenilmetano diisocianato y/o 4,4'-difenilmetano diisocianato.

Aductos de poliisocianato adecuados para preparar los compuestos de fórmula I son aquellos preparados a partir de los poliisocianatos monoméricos anteriores y que contienen grupos isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alofanato, iminooxadiazindiona, carbodiimida y/o oxadiazintriona. Los aductos poliisocianatos que preferiblemente tiene un contenido en NCO del 5 al 30 % en peso, incluyen:

- 5 1) poliisocianatos que contienen el grupo isocianurato que pueden prepararse tal como se da a conocer en los documentos DE-PS 2.616.416, EP-OS 3.765, EP-OS 10589, EP-OS 47.452, US-PS 4.288.586 y US-PS 4.324.879. Los isocianato-isocianuratos tienen generalmente una funcionalidad promedio de NCO de 3 a 3,5 y un contenido de NCO del 5 al 30 %, preferiblemente del 10 al 25 % y mas preferiblemente del 15 al 25 % en peso.
- 10 2) diisocianatos de uretdiona que pueden prepararse mediante oligomerización de una porción de los grupos isocianato de un diisocianato en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, un catalizador de trialkil fosfina y que pueden usarse mezclados con otros poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, particularmente los poliisocianatos que contienen un grupo isocianurato que se presentan en el apartado (1) anterior.
- 15 3) poliisocianatos que contienen el grupo biuret que pueden prepararse según los procedimientos divulgados en las patentes US-3.124.605; US-3.358.010; US-3.644.490; US-3.862.973; US-3.906.126; US-3.903.127; US-4.051.165; US-4.147.714 o US-4.220.749, usando co-reaccionantes tales como agua, alcoholes terciarios, monoaminas primarias y secundarias, y diaminas primarias y/o secundarias. Estos poliisocianatos tienen preferiblemente un contenido de NCO del 18 al 22 % en peso y una funcionalidad promedio de NCO del 3 al 3,5.
- 20 4) poliisocianatos que contienen el grupo uretano que pueden prepararse según el procedimiento divulgado en la patente US-3.183.112 haciendo reaccionar cantidades en exceso de poliisocianatos, preferiblemente diisocianatos, con glicoles y polioles de peso molecular bajo que tienen pesos moleculares menores que 400, tales como el trimetilol propano, glicerina, 1,2-dihidroxi propano y sus mezclas. Los poliisocianatos que contienen el grupo uretano tienen un contenido muy preferido de NCO del 12 al 20 % en peso y una funcionalidad (promedio) del NCO de 2,5 a 3.
- 25 5) poliisocianatos que contienen el grupo alofanato que pueden prepararse según el procedimiento divulgado en las patentes US-3.769.318, US-4.160.080 y 4.177.342. Los poliisocianatos que contienen el grupo alofanato tienen un contenido más preferido de NCO del 12 al 21 % en peso y una funcionalidad (promedio) de NCO de 2 a 4,5.
- 30 6) poliisocianatos que contienen el grupo isocianurato y alofanato que pueden prepararse según el procedimiento divulgado en las patentes US-5.124.427, US-5.208.334 y US-5.235.018, son poliisocianatos que contienen preferiblemente estos grupos en una proporción grupos monoisocianurato-grupos mono-alofanato de alrededor de 10:1 a 1:10, preferiblemente de 5:1 a 1:7.
- 35 7) poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona y opcionalmente isocianurato pueden prepararse en presencia de catalizadores especiales que contienen flúor, tal como se describe en el documento DE-A 19611849. Estos poliisocianatos tienen generalmente una funcionalidad promedio de NCO de 3 a 3,5 y un contenido de NCO promedio del 5 al 30 %, preferiblemente del 10 al 25 %, y más preferiblemente, del 15 al 25 % en peso.
- 40 8) poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida que pueden prepararse mediante la oligomerización de diisocianatos o poliisocianatos en presencia de catalizadores de la carbodiimidación conocidos, tal como se describe en los documentos DP-PS 1.092.007, US-PS 3.152.162 y DE-OS 2.504.400, 2.537.685 y 2.552.350.
- 9) poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintriona y que contienen el producto reactivo de dos moles de un diisocianato y un mol de dióxido de carbono.

45 Aductos de poliisocianato preferidos son los poliisocianatos que contienen grupos isocianurato, uretdiona, biuret, iminooxadiazindiona y/o alofanato.

Los prepolímeros NCO que se pueden usar también para preparar los compuestos de fórmula I, se preparan a partir de los poliisocianatos monoméricos o de los aductos de poliisocianatos descritos anteriormente, preferiblemente de diisocianatos monoméricos, y de compuestos polihidroxilo que contienen por lo menos dos grupos hidroxilo. Estos compuestos polihidroxilo incluyen compuestos de alto peso molecular que tienen pesos moleculares de 500 a 10.000, preferiblemente de 800 a 8.000 aproximadamente y más preferiblemente de 1.800 a 8.000 y opcionalmente compuestos de peso molecular bajo que tienen pesos moleculares menores que 500. Los pesos moleculares son pesos moleculares promedio en número (Mn) y se determinan mediante el análisis del grupo terminal (índice de OH). Los productos obtenidos haciendo reaccionar exclusivamente los poliisocianatos con compuestos de bajo peso molecular, son aductos de poliisocianatos que contienen grupos uretano y no son considerados como prepolímeros NCO.

Ejemplos de compuestos de alto peso molecular son los poliéster polioles, poliéter polioles, polihidroxi policarbonatos, polihidroxi poliacetates, polihidroxi poliácridatos, polihidroxi poliéster amidas y polihidroxi politioéteres. Los poliéter polioles, poliéster polioles y policarbonato polioles son los preferidos. Especialmente preferidos son los poliéter polioles.

60 Ejemplos de compuestos polihidroxílicos adecuados de alto peso molecular incluyen poliéter polioles, que pueden obtenerse de forma conocida mediante la alcoxilación de moléculas iniciadoras apropiadas. Ejemplos de moléculas iniciadoras apropiadas incluyen polioles, agua, poliaminas orgánicas que posean por lo menos dos enlaces N-H y

sus mezclas. Los óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación son preferiblemente el óxido de etileno y/o el óxido de propileno, que pueden usarse secuencialmente o mezclándolos.

También son adecuados para la preparación de los prepolímeros los poliéster polioles preparados a partir de alcoholes de bajo peso molecular y ácidos carboxílicos polibásicos, tales como ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido maleico, los anhídridos de estos ácidos y mezclas de estos ácidos y/o anhídridos ácidos. Las poliacetonas que tienen grupos hidroxilo, particularmente la poli-ε-caprolactona, son también adecuados para producir los prepolímeros.

Otros polioles adecuados incluyen policarbonatos que tienen grupos hidroxilo, los cuales se pueden producir mediante la reacción de dioles con fosgeno o carbonatos de diarilo, tales como difenil carbonato.

En la patente US-4.701.480 se presentan más detalles relativos a los compuestos de bajo peso molecular y a los materiales de partida y procedimientos para la preparación de compuestos polihidroxilo de alto peso molecular.

Estos prepolímeros NCO tienen preferiblemente un contenido de isocianato del 0,3 al 35 % en peso, más preferiblemente del 0,6 al 25 % en peso y más preferiblemente, del 1,2 al 20 % en peso. Los prepolímeros NCO son producidos haciendo reaccionar los diisocianatos con el componente poliólico a una temperatura de 40 a 120 °C, preferiblemente de 50 a 100 °C, con una proporción equivalente NCO/OH de 1,3:1 a 20,1, preferiblemente de 1,4:1 a 10:1. Si se desea la prolongación de la cadena mediante grupos uretano durante la preparación de los prepolímeros de isocianato, se selecciona una proporción equivalente NCO/OH de 1,3:1 a 2:1. Si no se desea la prolongación de la cadena, se usa preferiblemente un exceso de diisocianato, que corresponde a una proporción equivalente NCO/OH de 4,1 a 20,1, preferiblemente de 5,1 a 10,1. El diisocianato en exceso puede eliminarse opcionalmente mediante destilación en capa fina, cuando la reacción finaliza. Según la presente invención, los prepolímeros NCO incluyen también semi-prepolímeros NCO que contienen poliisocianatos iniciales que no han reaccionado además de los prepolímeros que contienen grupos de uretano.

Los compuestos de fórmula I que contienen grupos alcoxisilano y grupos urea se preparan mediante la reacción de los monómeros y/o aductos de poliisocianato con los compuestos de fórmula II en una proporción equivalente entre grupos aspartato (es decir, grupos amino secundarios) y grupos isocianato de aproximadamente 1:1. La reacción se lleva a cabo preferiblemente añadiendo incrementalmente el aspartato al poliisocianato. La reacción para formar los grupos urea se lleva a cabo a una temperatura de 10 a 100 °C, preferiblemente de 20 a 80 °C y más preferiblemente de 20 a 50 °C.

De acuerdo con la presente invención, los grupos urea inicialmente formados por la reacción de los compuestos que contienen grupos alcoxisilano y grupos aspartato de fórmula II con el poliisocianato se pueden convertir en grupos hidantoína según el procedimiento conocido, por ej., calentando los compuestos a temperaturas elevadas, opcionalmente en presencia de un catalizador. Por consiguiente, el término "grupos urea" también se pretende que incluya otros compuestos que contienen el grupo N-CO-N, tales como grupos hidantoína.

Poliisocianatos adecuados para su uso como componente a) en las composiciones de la presente invención se seleccionan de los poliisocianatos descritos previamente para su uso en la preparación de los compuestos de fórmula I), preferiblemente aductos de poliisocianato y prepolímeros NCO y más preferiblemente prepolímeros NCO.

Componentes adecuados reactivos frente a isocianato para usar como componente b) en las composiciones de la presente invención, son los polioles de alto y bajo peso molecular divulgados previamente para preparar los prepolímeros NCO. También son adecuados los compuestos amina funcional de alto peso molecular que se pueden preparar convirtiendo los grupos hidroxilo terminal de los polioles previamente descritos en grupos amino y las polialdiminas de alto peso molecular divulgadas en la patente US-5.466.77. Se prefieren los polioles de alto peso molecular.

Las composiciones de revestimiento de dos componentes de la presente invención pueden prepararse mezclando los componentes individuales. Los componentes a) y b) se encuentran en una cantidad suficiente para proporcionar una proporción equivalente de los grupos isocianato que sea reactiva con isocianatos, preferiblemente grupos hidroxilo de 0,8:1 a 1,2:1, preferiblemente de 0,9:1 a 1,1:1 y más preferiblemente de 1:1 a 1,1:1. El componente c) se encuentra en una cantidad de 0,1 a 20 %, preferiblemente de 0,5 a 10 %, más preferiblemente de 0,5 a 5 % y más preferiblemente aún de 1,3 %, basada en el peso de los componentes a) y b).

Las composiciones de dos componentes pueden estar generalmente libres de disolventes o contener hasta un 70 %, preferiblemente hasta un 60 % de disolventes orgánicos, basados en el peso de los componentes a) y b). Disolventes orgánicos adecuados incluyen aquéllos que se conocen de la química del poliuretano.

Las composiciones pueden también contener aditivos conocidos, tales como catalizadores, agentes de nivelación, agentes humectantes, agentes de control del flujo, agentes antiexfoliantes, agentes antiespumantes, agentes de relleno (tales como sílice, silicato de aluminio y ceras de alta temperatura de ebullición), reguladores de la viscosidad, plastificantes, pigmentos, colorantes, absorbentes de UV y estabilizadores contra la degradación oxidativa y térmica.

Las composiciones de dos componentes pueden ser aplicadas a cualquier sustrato deseado, tal como madera, plástico, cuero, papel, textiles, vidrio, cerámica, yeso, mampostería, metales y cemento. Pueden aplicarse mediante procedimientos estándar, tales como revestimiento mediante pulverización, revestimiento mediante extensión, revestimiento mediante inundación, fundición, revestimiento inclinado, revestimiento mediante rodamiento. Las composiciones de revestimiento pueden ser claras o pigmentadas.

Las composiciones de dos componentes son especialmente apropiadas para cubrir sustratos, preferiblemente sustratos metálicos tales como conductos, que se verán expuestos a un ambiente húmedo.

Las composiciones de dos componentes pueden vulcanizarse a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, preferiblemente a temperaturas ambiente.

La invención se ilustra además, pero no tiene la intención de estar limitada por los ejemplos siguientes, en los que todas las partes y porcentajes están en peso si no se especifica lo contrario.

Ejemplos

Poliisocianato 1

Un producto de condensación de anilina/formaldehído que contiene el 44,4 % de diisocianato de 4,4'-difenilmetano, el 19,0 % de 2,4'-diisocianato de difenilmetano, el 2,6 % de 2,2'-diisocianato de difenilmetano y los restantes homólogos funcionales superiores y que tienen un contenido de isocianato del 32,6 % y una viscosidad a 25 °C de aproximadamente 41 mPa.s.

Poliisocianato 2

Un poliisocianato que contiene un grupo isocianurato preparado a partir de 1,6-diisocianato de hexametileno y que tiene un contenido de isocianato del 21,6 %, un contenido de diisocianato monomérico de <0,2 % y una viscosidad a 25 °C de 3.000 mPa.s (disponible en Bayer Corporation como Desmodur N 3300).

Poliisocianato 3

Se agitaron 556 g de una composición de difenilmetano diisocianato (MDI) destilada que contiene el 65 % de 2,4'-MDI y el 35 % de 4,4'-MDI a 60 °C. A continuación se añadió gota a gota una mezcla de 222 g de un poliéter diol preparado mediante propoxilación de propilenglicol (índice OH 112) y 222 g de un poliéter tetrafuncional preparado mediante propoxilación de etilendiamina (índice de OH 60), de modo que se mantuvo la temperatura mínima de 65 °C. Cuando se alcanzó el contenido de NCO del 16 %, el prepolímero se diluyó con 1.000 g de un MDI bruto que contenía el 40,5 % de 2,4-MDI, el 49,5 % de 4,4'-MDI y el 10 % de MDI polimérico. El semiprepolímero final tenía un contenido de NCO del 24 % y una viscosidad de 220 mPa.s a 23 °C.

Poliéter polioli 1

Poliol óxido de polipropileno con una funcionalidad de 3, un índice de OH de 370 y un peso equivalente de 152 e iniciado con trimetilol propano.

Poliéter polioli 2

Poliol óxido de polipropileno iniciado con glicerina, con óxido de etileno (proporción equivalente PO:EO de 83:17), con una funcionalidad de 3, un índice de OH de 35 y un peso equivalente de 1.600 y conteniendo el 20 % de los productos equimolares de reacción tolueno diisocianato e hidracina (índice de OH total 28).

Silano aspartato 1

Se añadieron 1.482 partes (8,27 equiv.) de 3-aminopropiltrimetoxisilano a un matraz de 5 litros equipado con agitador, termopar, entrada de nitrógeno y embudo de adición con condensador. Se añadieron gota a gota 1.423,2 partes (8,27 equiv.) de maleato de dietilo a través del embudo de adición durante un período de 2 horas. La temperatura del reactor se mantuvo a 25 °C durante la adición. El reactor se mantuvo a 25 °C durante 5 horas más, momento en el cual el producto se vertió en envases de vidrio y se selló con una camisa de nitrógeno. Después de una semana, el número de insaturación fue 0,6, lo que indica que la reacción era ~ 99 % completa. El producto éster dietílico del ácido N-(3-trimetoxisililpropil)-aspártico, tenía una viscosidad de 11 mPa.s a 25 °C.

Compuesto 1 que contiene grupos alcoxisilano de fórmula I

Se añadieron 367 partes (1 equiv.) de aspartato de silano, 1 y 129 partes (1 equiv.) del poliisocianato 1 a un matraz de tres bocas de fondo redondo de 1 litro, equipado con agitador, termopar, entrada de nitrógeno y condensador. La reacción de formación de los grupos urea transcurrió exotérmicamente. Se usó un baño de agua para mantener la temperatura a 80 °C durante 3 horas hasta que un espectro IR mostró la ausencia de isocianato residual en el producto de urea.

Compuesto 2 que contiene grupos alcoxisilano de fórmula I

- 5 Se añadieron 669 partes (1,7 equiv.) de aspartato silano, 1 y 331 partes (1,7 equiv.) de poliisocianato 2 a un matraz de tres bocas de fondo redondo de 5 litros, equipado con agitador, termopar, entrada de nitrógeno y condensador. La reacción de formación de los grupos urea transcurrió exotérmicamente y durante la misma, la mezcla de reacción alcanzó los 80 °C. La reacción se mantuvo a 80 °C durante 14 horas hasta que un espectro IR mostró la ausencia de isocianato residual en el producto de urea.

Compuesto 3 que contiene grupos alcoxisilano de fórmula I

- 10 Se añadieron 100 partes (0,254 equiv.) de aspartato silano 1 y 21,4 partes (0,254 equiv.) de 1,6-hexametileno diisocianato a un matraz de tres bocas de fondo redondo de 500 ml equipado con agitador, termopar, entrada de nitrógeno y condensador. La reacción de formación de los grupos urea transcurrió exotérmicamente y durante la misma, la mezcla de reacción alcanzó los 80 °C. La reacción se mantuvo a 80 °C durante 3 horas hasta que un espectro IR mostró la ausencia de isocianato residual en el producto de urea.

Composiciones de revestimiento de dos componentes.

Se prepararon composiciones de revestimiento de dos componentes a partir de los siguientes ingredientes:

Componente I	Partes
Poliéter poliol 1	120
Poliéter poliol 2	60
1-4-butano diol	130
3,5-dietil-tolueno diamina	5
Talco	125
Silicatos lamilares ¹	70
Dióxido de titanio	30
Mezcla 1:1 de tamices moleculares/aceite de ricino ²	50
Dilaurato de dibutilestaño	0,4
Adyuvante de la fluidez de silicona	0,2
Componente II	
Poliisocianato 3	490
Aditivo de silano	Véase la tabla
Pasta negra	5
1 – Novacite 2007 (disponible en Malvern)	
2 – Pasta Baylith L (disponible en Bayer)	

- 15 Las composiciones de revestimiento de dos componentes se prepararon a partir de los componentes anteriormente mencionados y las cantidades y tipos de los aditivos de silano se exponen en las tablas siguientes. Las composiciones se aplicaron a 20-30 mm sobre paneles de acero enrollados en caliente y que se limpiaron con un chorro de arena. Los paneles se vulcanizaron a temperatura ambiente durante dos semanas.
- 20 Para determinar la adhesión en condiciones húmedas y secas, los paneles revestidos se situaron al final en un contenedor o en agua, de forma que dos tercios aproximadamente del revestimiento quedaron sumergidos. A los 30 días, el panel se retiró y se sometió inmediatamente a prueba. El ensayo se llevó a cabo escribiendo una "X" en ambas áreas, la húmeda y la seca del panel. Se usó un cuchillo para raspar las puntas de la "X". Se usó una escala de puntuación de 1 a 10 de la siguiente forma:
- 25 1 – ninguna adhesión, el revestimiento se desprende del panel
5 - adhesión moderada, aunque el revestimiento puede desprenderse del panel
7 - adhesión fuerte, aunque el revestimiento puede desprenderse del panel
8 - el revestimiento se desgarra cuando se desprende del panel
10 - el revestimiento sólo se puede retirar cortándolo del panel
- 30 Una puntuación de 7 es aceptable, una puntuación de 8 es un buen resultado y una puntuación de 10 es un resultado excelente. Una puntuación de 6 es inaceptable para el uso como revestimiento de un conducto.

Tabla 1 – De acuerdo con la invención

Promotor de la adhesión	Cantidad (% peso)	Adhesión	
		En seco	En húmedo
Compuesto 1 que contiene grupos alcoxisilano	1	10	10
	2	-	10
	3	10	10
	5	10	10
	10	8	9
	15	10	10
Compuesto 2 que contiene grupos alcoxisilano	1	-	8
	2	-	9
	3	8	9
	5	9,5	9
	10	8	9
	15	10	10
Compuesto 3 que contiene grupos alcoxisilano	5	7	8
	10	8	8
	20	8	7

Tabla 2 – Ejemplos de comparación

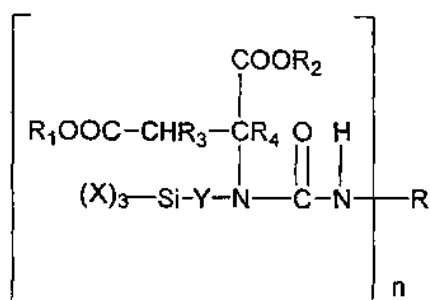
Promotor de la adhesión	Cantidad (% peso)	Adhesión	
		En seco	En húmedo
Ninguno	0	2	2
3-isocianatopropiltriethoxisilano ³	1	7	7
Tris-[3-(trimethoxysilil)propil]isocyanurato ⁴	1	8	8
	2	-	10
	3	9	8,5
	5	8	9
	10	7	8
	15	7	7,5
3-glicidopropil-trimethoxisilano ⁵	1	10	10
	2	10	10
3-mercaptopropil-trimethoxisilano ⁶	1	3	3
	2	3	7
3-aminopropil-trimethoxisilano ⁷	1	3	6
	2	10	10
N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimethoxisilano ⁸	1	2	2
	2	3	5
Triaminofunctionalsilano ⁹	1	3	3
	2	incom	incom ¹⁰
3-ureidopropil-trialcoxysilano ¹¹	1	3	3
	2	4	3
Bis-(3-trimethoxysililpropil)amina ¹²	1	3	3
	2	8	6
Aditivo Silquest Wet Link 78	1	4	5
	2	8	9
3- Silquest A-1310 4- Silquest Y-11597 5- Silquest A-187 6- Silquest A-189 7-Silquest A-1110 8 Silquest A-1120 9-Silquest A-1130 10-Incompatible 11-Silquest A-1160 12-Silquest A-1170			

Los ejemplos demuestran que es posible usar los promotores de la adhesión de acuerdo con la presente invención para equiparar e incluso exceder la adhesión proporcionada por los promotores de la adhesión de silano conocidos, a la vez que se reduce el coste de los aditivos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento de dos componentes, que comprende

- 5 a) un componente poliisocianato, que comprende un prepolímero NCO preparado a partir de un poliisocianato y un poliéter poliol,
 b) un componente reactivo frente a isocianato, que comprende un compuesto polihidroxilo y
 c) del 0,1 al 20 % en peso, basado en el peso de los componentes a) y b), de un compuesto que contiene grupos alcoxilano y grupos succinil urea que corresponden a la fórmula.



en la que

- 10 X representa grupos orgánicos idénticos o diferentes que son inertes frente a grupos isocianato por debajo de 100 °C, con la condición de que por lo menos uno de estos grupos sea un grupo alcoxilo,
 Y representa un grupo alquileo lineal o ramificado que contiene de 1 a 8 átomos de carbono,
 R representa el residuo obtenido al eliminar los grupos isocianato de un monoisocianato o un poliisocianato,
 15 R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100 °C o menos,
 R₃ y R₄ son idénticos o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100 °C o menos y
 n tiene un valor de 1 a 6.

20 2. La composición de la reivindicación 1, en la que

R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan grupos alquilo que tienen de 1 a 9 átomos de carbono,
 R₃ y R₄ representan hidrógeno y
 n tiene un valor de 1 a 4.

25 3. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente c) se encuentra presente en una cantidad del 0,5 al 10 % en peso, basada en el peso de los componentes a) y b) y

R₁ y R₂ son idénticos o diferentes y representan metilo, etilo o butilo,
 R₃ y R₄ representan hidrógeno y
 n tiene un valor de 1 a 4.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que

30 R representa el residuo obtenido al eliminar los grupos isocianato de un poliisocianato monomérico o de un aducto de poliisocianato.

5. La composición de la reivindicación 2, en la que

R representa el residuo obtenido al eliminar los grupos isocianato de un poliisocianato monomérico o de un aducto de poliisocianato.

35 6. La composición de la reivindicación 3, en la que

R representa el residuo obtenido al eliminar los grupos isocianato de un poliisocianato monomérico o de un aducto de poliisocianato.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que el componente b) comprende un poliéter poliol

8. Un sustrato revestido con la composición de revestimiento de la reivindicación 1.

40 9. Un sustrato metálico revestido con la composición de revestimiento de la reivindicación 1.