

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 357**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C09D 175/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2010 E 10701107 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012 EP 2393859**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento de dos componentes para recubrimientos flexibles**

30 Prioridad:

03.02.2009 DE 102009007194

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.03.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**WAMPRECHT, CHRISTIAN y
HOMANN, MALTE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 398 357 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

Composiciones de recubrimiento de dos componentes para recubrimientos flexibles

La presente invención se refiere a sistemas de recubrimiento para la producción de recubrimientos flexibles de secado rápido basados en prepolímeros aromáticos que contienen grupos alofanato y poliisocianatos alifáticos así como ésteres de ácido poliaspártico aminofuncionales como endurecedores.

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

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

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

Los documentos US-A-3 428 610 y US-A 4 463 126 describen un procedimiento para la producción de recubrimientos elásticos exentos de disolventes en el que prepolímeros de NCO basados en isoforondiisocianato (IPDI) y poliéteres se endurecen a temperatura ambiente con diaminas diprimarias aromáticas estéricamente impedidas.

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

Otra posibilidad de retardar la reacción entre poliisocianatos y aminas es el uso de aminas secundarias. Los documentos EP-A 403 921, US-A 5 126 170 y WO 2007/039133 dan a conocer la formación de recubrimientos de poliurea por reacción de ésteres de ácido poliaspártico con poliisocianatos. Los ésteres de ácido poliaspártico poseen una baja viscosidad y una reactividad reducida frente a poliisocianatos y pueden utilizarse por consiguiente para la producción de agentes de recubrimiento exentos de disolventes con tiempos de vida útil más largos. Una ventaja adicional de los ésteres de ácido poliaspártico es que los productos son incoloros.

Los prepolímeros de poliisocianato alifáticos incoloros basados en poliéteres se endurecen por el contrario extremadamente lentamente con ésteres de ácido poliaspártico y los recubrimientos poseen frecuentemente una superficie pegajosa. Los prepolímeros de poliisocianato de acuerdo con el documento WO 2007/039133 se endurecen con ésteres de ácido poliaspártico de forma particularmente rápida, pero alcanzan propiedades finales mecánicas aceptables frecuentemente tras varias horas a días.

Ha sido objetivo de la presente invención por consiguiente proporcionar agentes de recubrimiento de dos componentes para la producción de recubrimientos de poliurea que presenten tiempos de vida útil suficientemente largos para permitir una aplicación manual de dos componentes y con los que se obtengan recubrimientos de secado rápido, transparentes y lo más incoloros posible, flexibles, con buenos datos técnicos de aplicación como elasticidad y dureza.

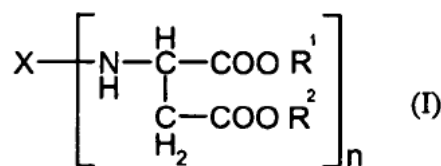
Se ha solucionado ahora este objetivo con la combinación de poliisocianatos de alofanato especiales con ésteres de ácido poliaspártico.

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

A) un componente de poliisocianato, constituido por

- a. un componente de poliisocianato basado en un prepolímero aromático que presenta grupos alofanato
- b. un componente de poliisocianato basado en un poliisocianato (ciclo)alifático

B) ésteres de ácido poliaspártico aminofuncionales de fórmula general (I)



en la que

X representa un resto orgánico n-valente, que se obtiene (formalmente) mediante separación de grupos amino primarios de una poliamina n-valente,

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

n representa un número entero de al menos 2.

Los alofanatos usados en el componente A) se pueden obtener, por ejemplo, haciendo reaccionar

a1) uno o varios poliisocianatos basados en difenilmetanodiisocianato con

10 a2) uno o varios compuestos polihidroxílicos de los que al menos uno sea un polioléter,

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

a3) poliisocianatos, que pueden ser distintos de los de a1) y

a4) catalizadores

15 a5) dado el caso estabilizadores,

Son ejemplos de poliisocianatos aromáticos a1) adecuados 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 2,4'-difenilmetanodiisocianato, así como mezclas discrecionales de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

20 Se prefieren en a1) mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianato con una porción de 2,4'-difenilmetanodiisocianato de más de 55%. Se usan con especial preferencia mezclas de 4,4'- y 2,4'-difenilmetanodiisocianato con una proporción en 2,4'-difenilmetanodiisocianato de más de 75% y con muy especial preferencia se usa 2,4'-difenilmetanodiisocianato solo en a1).

25 Ejemplos de poliisocianatos adecuados en a3) son los mismos poliisocianatos que en a1) y adicionalmente poliisocianatos basados en 1,4-butanodiisocianato, 1,5-pentanodiisocianato, 1,6-hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (trisisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos, como 4,4'-metilénbis(ciclohexilisocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI) así como ω,ω'-diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI), así como 2,4- y/o 2,6- toluilendiisocianato.

Preferiblemente en a1) y a3) se utilizan poliisocianatos del mismo tipo.

30 Como compuestos polihidroxílicos del componente a2) pueden utilizarse todos los compuestos polihidroxílicos conocidos por el especialista que preferiblemente presenten una funcionalidad OH media mayor que o igual a 1,5, debiendo ser al menos uno de los compuestos contenidos en a2) un polioléter.

Son compuestos polihidroxílicos que pueden utilizarse en a2) dioles de bajo peso molecular (p.ej. 1,2-etanodiol, 1,3- ó 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (p.ej. glicerina, trimetilolpropano) y tetraoles (p.ej. pentaeritritol), polioléteres, poliolésteres, poliolcarbonatos así como polioltioéteres. Preferiblemente en a2) se utilizan exclusivamente como compuestos polihidroxílicos sustancias del tipo anteriormente indicado de base poliéter.

35 Preferiblemente los polioléteres utilizados en a2) presentan pesos moleculares numéricos medios M_n de 300 a 20.000 g/mol, con especial preferencia de 1.000 a 12.000 g/mol, con muy especial preferencia de 2.000 a 6.000 g/mol.

Además, poseen preferiblemente una funcionalidad OH media de ≥ 1,9, con especial preferencia de ≥ 1,95. Con muy especial preferencia la funcionalidad se encuentra entre ≥ 1,95 y ≤ 2,50.

40 Tales polioléteres son accesibles de modo conocido de por sí por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas

con catálisis básica o utilizando compuestos de cianuro bimetálico (compuestos de DMC).

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

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

Son moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de los poliéteres por ejemplo polioles sencillos de bajo peso molecular, agua, poliaminas orgánicas con al menos dos enlaces N-H o mezclas discrecionales de tales moléculas iniciadoras. Para la alcoxilación son óxidos de alquileo adecuados en especial óxido de etileno y/o óxido de propileno, que pueden utilizarse en secuencia discrecional o también en mezcla en la alcoxilación. Son especialmente preferidos poliéteres con una proporción de óxido de propileno de $\geq 75\%$. Son muy especialmente preferidos poliéteres basados en óxido de propileno.

Son moléculas iniciadoras preferidas para la preparación de poliéteres por alcoxilación, en especial por el procedimiento de DMC, en especial polioles sencillos como etilenglicol, propilenglicol-1,2- y butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, 2-etilhexanodiol-1,3, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol así como ésteres que presentan grupos hidroxilo de bajo peso molecular de tales polioles con ácidos dicarboxílicos del tipo indicado seguidamente a modo de ejemplo o productos de etoxilación o propoxilación de bajo peso molecular de tales polioles sencillos o mezclas discrecionales de tales alcoholes modificados o no modificados.

La preparación de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato como paso intermedio se realiza por reacción de los compuestos polihidroxílicos del componente A2) con cantidades en exceso de los poliisocianatos de a1). La reacción se realiza en general a temperaturas de 20 a 140°C, preferiblemente de 40 a 100°C, dado el caso usando catalizadores conocidos de por sí de la química de los poliuretanos, como por ejemplo jabones de estaño, p.ej. dilaurato de dibutilestaño, o aminas terciarias, p.ej. trietilamina o diazabicyclooctano.

La alofanatización se realiza entonces a continuación por reacción de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato con poliisocianatos a3), que pueden ser iguales o distintos a los del componente a1), añadiéndose catalizadores A4) adecuados para la alofanatización. Típicamente se adicionan a continuación para la estabilización los aditivos ácidos del componente a5) y se elimina dado el caso poliisocianato en exceso del producto, p.ej. por destilación de película o extracción.

La relación molar entre los grupos OH de los compuestos del componente a2) y los grupos NCO de los poliisocianatos de a1) y a3) asciende preferiblemente a 1 : 1,5 a 1 : 20, con especial preferencia a 1 : 2 a 1 : 15, con muy especial preferencia a 1 : 2 a 1 : 10.

Preferiblemente en a4) como catalizadores se utilizan compuestos de cinc (II), siendo estos con especial preferencia jabones de cinc de ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga, ramificada o no ramificada. Son jabones de cinc (II) preferidos aquellos basados en ácido 2-etilhexanoico así como en los ácidos carboxílicos alifáticos C₄ a C₃₀ lineales. Son compuestos del componente a4) muy especialmente preferidos bis(2-etilhexanoato) de Zn (II), bis(n-octoato) de Zn (II), bis(estearato) de Zn (II) o sus mezclas.

Estos catalizadores de alofanatización se utilizan típicamente en cantidades de 5 ppm a hasta 5% en peso referidas a la mezcla de reacción total. Preferiblemente se utilizan de 5 a 500 ppm del catalizador, con especial preferencia de 20 a 200 ppm.

Dado el caso pueden utilizarse antes, durante o después de la alofanatización también aditivos que actúan de modo estabilizante. Estos pueden ser aditivos ácidos como ácidos de Lewis (compuestos con defecto de electrones) o ácidos de Broenstedt (ácidos protónicos) o aquellos compuestos que por reacción con agua liberen tales ácidos.

Estos son por ejemplo ácidos inorgánicos u orgánicos o también compuestos neutros como haluros de ácido o ésteres que reaccionen con agua dando los ácidos correspondientes. Son de mencionar aquí en especial ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ésteres de ácido fosfórico, cloruro de benzoilo, dicloruro de ácido isoftálico, ácido p-toluenosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido dicloroacético y ácido 2-cloropropiónico.

Los aditivos ácidos anteriormente indicados pueden utilizarse también para la desactivación del catalizador de alofanatización. Además, estos mejoran la estabilidad de los alofanatos preparados conforme a la invención, p.ej.

en caso de carga térmica durante la destilación de película o también después de la preparación en el almacenamiento de los productos.

5 Los aditivos ácidos se añaden por regla general al menos en una cantidad tal que la relación molar entre los centros ácidos del aditivo ácido y los del catalizador ascienda al menos a 1 : 1. Preferiblemente sin embargo se añade un exceso del aditivo ácido.

En tanto se utilicen generalmente aditivos ácidos estos son preferiblemente ácidos orgánicos como ácidos carboxílicos o haluros de ácido como cloruro de benzoílo o dicloruro de ácido isoftálico.

10 Si debe separarse diisocianato en exceso la destilación de película es el procedimiento preferido y se lleva a cabo por regla general a temperaturas de 100 a 160°C y a una presión de 1 a 300 Pa. El contenido de monómeros residual asciende después de esto preferiblemente a menos de 1% en peso, con especial preferencia a menos de 0,5% en peso (diisocianato).

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

20 La adición de los componentes que intervienen puede realizarse tanto en la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato como también en la alofanatización en secuencia discrecional. Es preferida sin embargo la adición del polioléter a2) al poliisocianato dispuesto de los componentes a1) y a3) y finalmente la adición del catalizador de alofanatización a4).

25 Los componentes de poliisocianato b) son poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos basados en di- o triisocianatos como butanodiisocianato, pentanodiisocianato, hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos como 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI) así como ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H_6XDI).

30 En el componente poliisocianato b) se usan preferiblemente poliisocianatos basados en hexanodiisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) y/o 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI). Son muy especialmente preferidos poliisocianatos del componente b) aquellos basados en HDI.

Como poliisocianatos b) se tienen en cuenta poliisocianatos habituales en el mercado, significando esto sobre todo los productos de modificación que presentan grupos uretano, grupos uretdiona, grupos alofanato, grupos biuret, grupos isocianurato y grupos iminooxadiazindiona de los diisocianatos simples citados anteriormente.

35 A los poliisocianatos que presentan grupos uretano pertenecen, por ejemplo, los productos de reacción de 1-metil-2,4- y dado el caso 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano con cantidades en exceso en trimetilopropano, o bien sus mezclas con dioles simples como, por ejemplo, los propano- o butanodioles isoméricos. La preparación de poliisocianatos que presentan grupos uretano de este tipo en forma prácticamente sin monómeros se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 1 090 196.

40 A los poliisocianatos que presentan grupos biuret pertenecen de forma particular aquellos basados en 1,6-diisocianatohexano, cuya preparación se describe por ejemplo en los documentos EP-A 0 003 505, DE-A 1101 394, US-A 3 358 010 o US-A 3 903 127.

45 A los poliisocianatos que presentan grupos isocianurato pertenecen de forma particular los trimerizados o bien trimerizados mixtos de los diisocianatos citados a modo de ejemplo, como por ejemplo, los trimerizados o bien trimerizados mixtos alifáticos o bien alifáticos-cicloalifáticos basados en 1,6-diisocianatohexano y/o isoforondiisocianato, que se pueden obtener, por ejemplo, según los documentos US-A 4 324 879, US-A 4 288 586, DE-A 3 100 262, DE-A 3 100 263, DE-A 3 033 860 o DEA 3 144 672.

50 A los poliisocianatos que presentan grupos iminooxadiazindiona pertenecen de forma particular los trimerizados o trimerizados mixtos de los diisocianatos citados anteriormente a modo de ejemplo como, por ejemplo, los trimerizados alifáticos basados en 1,6-diisocianatohexano, que se pueden obtener por ejemplo según los documentos EP-A 0 962 455, EP-A 0 962 454 o EP-A 0 896 009.

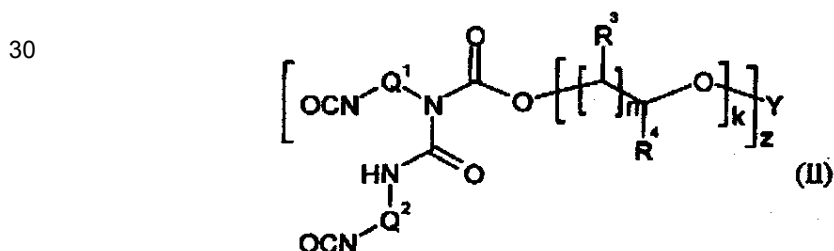
Los poliisocianatos que se obtienen para uso de acuerdo con la invención presentan por lo general un contenido en isocianato de 5 a 25% en peso, una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,8 a 4,0 y un contenido residual de diisocianatos monoméricos usados para su preparación inferior a 2% en peso, preferiblemente inferior a 0,5% en peso. Evidentemente se tienen en cuenta también mezclas discrecionales de los poliisocianatos usados a modo de ejemplo.

En una forma de realización preferida de la invención los poliisocianatos de los componentes a1) y a3) se disponen en un recipiente de reacción adecuado y se calientan a 40 a 100°C dado el caso con agitación. Tras alcanzar la temperatura deseada se añaden con agitación entonces los compuestos polihidroxílicos del componente a2) y se agita hasta que se alcanza o se queda ligeramente por debajo del contenido de NCO teórico del prepolímero de poliuretano que se espera conforme a la estequiometría seleccionada. Ahora se añade el catalizador de alofanatización a4) y se calienta la mezcla de reacción a 50 y 100°C hasta que se alcanza o se queda ligeramente por debajo del contenido de NCO deseado. Tras la adición de aditivos ácidos como estabilizadores la mezcla de reacción se enfría o se lleva directamente a la destilación de película. De este modo el poliisocianato en exceso se separa a temperaturas de 100 a 160°C y a una presión de 1 a 300 Pa hasta un contenido de monómeros residual de menos de 1%, preferiblemente de menos de 0,5%. Después de la destilación de película puede, dado el caso, añadirse más estabilizador. A continuación se mezcla el poliisocianato a) obtenido con el componente poliisocianato b).

En una forma de realización especial adicional de la invención se disponen los poliisocianatos de los componentes a1) y a3) en un recipiente de reacción adecuado y se calientan, dado el caso con agitación, de 40 a 100° C. Tras alcanzar la temperatura deseada se añaden con agitación los compuestos polihidroxílicos del componente a2) y se agita hasta que se alcanza o se queda ligeramente por debajo del contenido en NCO teórico del prepolímero de poliuretano que se espera conforme a la estequiometría seleccionada. Ahora se añaden el catalizador de alofanatización a4) y el componente poliisocianato b) y se calienta la mezcla de reacción de 50 a 100° C hasta que se alcance o se quede ligeramente por debajo del contenido en NCO deseado. Tras adición de aditivos ácidos como estabilizadores se enfría la mezcla de reacción o se alimenta directamente a la destilación de película como se describe anteriormente.

Aquellos alofanatos utilizados en los sistemas de recubrimiento de dos componentes reivindicados

a) corresponden típicamente a la fórmula general (II),



35 en la que

Q^1 y Q^2 independientemente entre sí son el resto de un isómero de difenilmetanodiisocianato aromático del tipo citado,

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

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

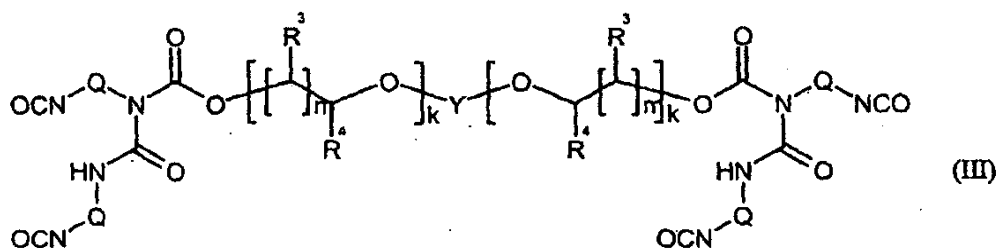
40 z es un número de 2 a 6 que cuando se usan distintas moléculas iniciadoras naturalmente tampoco debe ser ningún número entero, así como

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

m es 1 ó 3.

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

5



en la que

Q representa el resto de un isómero de difenilmetanodiisocianato aromático del tipo indicado,

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

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

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

15 m es igual a 1 ó 3.

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

20 Los alofanatos utilizados conforme a la invención en A) tienen típicamente pesos moleculares numéricos medios de 1181 a 50.000 g/mol, preferiblemente de 1.300 a 10.000 g/mol y con especial preferencia de 2.000 a 6.000 g/mol.

25 Las mezclas de poliisocianatos de los alofanatos a) y de los poliisocianatos (ciclo)alifáticos b) usadas en A) de acuerdo con la invención presentan de forma típica viscosidades a 23° C de 500 a 100.000 mPas, preferiblemente de 500 a 50.000 mPas y con especial preferencia de 750 a 20.000 mPas, con muy especial preferencia de 1.000 a 10.000 mPas.

Como acompañantes de combinación y reactantes para la mezcla de poliisocianatos A) se tienen en cuenta ésteres de ácido aspártico aminofuncional.

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

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

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

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

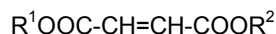
En el caso de que X se base en 2,4,4'-triamino-5-metil-diciclohexilmetano preferiblemente $R^1 = R^2 =$ etilo.

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

La preparación de los ésteres de ácido poliaspártico aminofuncionales B) se realiza de modo conocido de por sí por reacción de las correspondientes poliaminas primarias de fórmula



5 con ésteres de ácido maleico o fumárico de la fórmula general



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

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

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

En los sistemas de recubrimiento de dos componentes de acuerdo con la invención se pueden usar tanto ésteres de ácido aspártico aminofuncionales individuales B) como también mezclas de varios ésteres de ácido aspártico aminofuncionales. Adicionalmente se pueden usar conjuntamente otros compuestos aminofuncionales como, por
20 ejemplo, polieterpoliaminas con 2 a 4, preferiblemente 2 a 3 y con especial preferencia 2 grupos amino primarios unidos alifáticamente y un peso molecular medio numérico M_n de 148 a 12200, preferiblemente de 148 a 8200, con especial preferencia de 148 a 4000 y con muy especial preferencia de 148 a 2000 g/mol. Otros compuestos aminofuncionales adecuados como reticulantes B) son di- y triaminas alifáticas y/o cicloalifáticas de bajo peso molecular como, por ejemplo, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 2,5-
25 diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilendiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 2,4,4'-triamino-5-metil-diciclohexilmetano, Polyclear 136® (IPDA modificado, BASF AG, Ludwigshafen), di- y triaminas aromáticas con al menos un sustituyente alquilo con 1 a 3 átomos de carbono en el anillo aromático como, por ejemplo, 2,4-
30 toluilendiamina, 2,6-toluilendiamina, 1-metil-3,5-dietil-2,4-diaminobenceno, 1,3-dietil-2,4-diaminobenceno, 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno, 1,3,5-trietil-2,6-diaminobenceno, 3,5,3',5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1-etil-2,4-diaminobenceno, 1-etil-2,6-diaminobenceno, 2,6-dietilnaftilen-1,5-diamina, así como poliaminas dado el caso bloqueadas como, por ejemplo, quetiminas o aldiminas hasta una cantidad del 50% en peso, referido a la proporción del éster de ácido aspártico en el componente B), con lo que se puede aumentar la dureza del recubrimiento. La relación de grupos amino libres y/o bloqueados a grupos NCO en los sistemas de recubrimiento de dos componentes de acuerdo con la invención es preferiblemente de 0,5 : 1 a 1,5 : 1, con especial preferencia de 1:1 a 1,5:1.

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

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

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

Ejemplos:

La determinación de los contenidos de NCO se realizó por retrovaloración de di-n-butilamina añadida en exceso con ácido clorhídrico. Las viscosidades se determinaron con un viscosímetro de rotación (tipo MCR 51) de la firma Anton Paar a 23°C.

Poliisocianatos alifáticos usados:

Desmodur N 3400®: poliisocianato alifático de Bayer MaterialScience AG basado en hexametilendiisocianato con un contenido en NCO de 21,8% en peso.

5 Desmodur N 3600®: Poliisocianato alifático de Bayer MaterialScience AG basado en hexametilendiisocianato con un contenido en NCO de 23,0% en peso.

Desmodur XP 2580®: Poliisocianato alifático de Bayer MaterialScience AG basado en hexametilendiisocianato con un contenido en NCO de 20,0% en peso.

Desmodur XP 2410®: Poliisocianato alifático de Bayer MaterialScience AG basado en hexametilendiisocianato con un contenido en NCO de 21,5% en peso.

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

Preparación de poliisocianato A1)

15 En un recipiente de reacción de 5 litros se añadieron a 728,7 g de 2,4'-difenilmetanodiisocianato en atmósfera de nitrógeno 0,35 g de dilaurato de dibutilestaño (II) (DBTL), luego se calentó la mezcla con agitación a 80° C. Entonces se dosificaron en el periodo de 2 horas 1458,5 g de un polipropilenglicol que se había preparado mediante catálisis con DMC (sin bases) (contenido de grupos insaturados < 0,01 meq/g, peso molecular 2000 g/mol, índice de OH 56, funcionalidad teórica 2). La mezcla de reacción se calentó entre tanto hasta 80° C, hasta que se alcanzó un contenido en NCO de aproximadamente 8,4%. Entonces se aumentó la temperatura a 100° C y se agitó tras adición de 1,05 de acetilacetato de cinc (II) hasta que el contenido de NCO se encontrase aproximadamente en 5,6% o se mantuviese constante. Después se enfrió a 50° C y se dosificó 1312,5 g de Desmodur N 3400 mediante un embudo de goteo. Se agitó otros 30 minutos a 50° C, luego se enfrió a 30° C y se filtró el producto obtenido por un filtro en un recipiente correspondiente con protección de nitrógeno.

20 Se obtuvo un producto transparente con un contenido en NCO de 12,9% y una viscosidad de 2370 mPas (23° C).

Preparación de poliisocianato A2)

25 Se procesó según el mismo protocolo que en el poliisocianato A1), pero se usó en lugar de Desmodur N 3400, Desmodur XP 2580.

Se obtuvo un producto transparente con un contenido en NCO de 11,9% y una viscosidad de 3770 mPas (23° C).

Preparación de poliisocianato A3)

Se procesó según el mismo protocolo que en el poliisocianato A1), pero se usó en lugar de Desmodur® N 3400, Desmodur® XP 2410.

30 Se obtuvo un producto transparente con un contenido en NCO de 12,9% y una viscosidad de 4620 mPas (23° C).

Preparación de poliisocianato A4)

Se procesó según el mismo protocolo que en el poliisocianato A1), pero se usó en lugar de Desmodur® N 3400, Desmodur® XP 3600.

Se obtuvo un producto transparente con un contenido en NCO de 12,7% y una viscosidad de 13600 mPas (23° C).

35 Preparación de poliisocianato A5)

Se procesó según el mismo protocolo que en el poliisocianato A3), pero se añadió en lugar de Desmodur® XP 2410 el acetilacetato de cinc (II) y la reacción de alofanatización se llevó a cabo en presencia de Desmodur® XP 2410.

Se obtuvo un producto transparente con un contenido en NCO de 10,8% y una viscosidad de 9590 mPas (23° C).

40 Preparación de éster de ácido poliaspártico B1)

Se añadieron por goteo 344 g (2 mol) de éster dietílico del ácido maleico a 50° C con agitación a 210 g (2 eq.) de 4,4'-diaminodiciclohexilmetano. Tras adición completa se dejó 90 h a 60° C en agitación en atmósfera de N₂ y se deshidrató durante las últimas dos horas a 1 hPa. Se obtuvo un producto líquido con un peso equivalente de 277 g.

Preparación de éster de ácido poliaspártico B2)

5 Se añadieron por goteo 344 g (2 mol) de éster dietílico del ácido maleico a 50° C con agitación a 238 g (2 eq.) de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano. Tras adición completa se dejó 90 h a 60° C en agitación en atmósfera de N₂ y se deshidrató durante las últimas dos horas a 1 hPa. Se obtuvo un producto líquido con un peso equivalente de 291 g.

Preparación de éster de ácido poliaspártico B3)

10 Se añadieron por goteo 344 g (2 mol) de éster dietílico del ácido maleico a 50° C con agitación a 116 g (2 eq.) de 2-metilpentanometilendiamina-1,5. Tras adición completa se dejó 90 h a 60° C en agitación en atmósfera de N₂ y se deshidrató durante las últimas dos horas a 1 hPa. Se obtuvo un producto líquido con un peso equivalente de 234 g.

Preparación de un prepolímero alifático que contiene grupos alofanato (comparativo)

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

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

Producción de recubrimientos

25 Los poliisocianatos A1) y A2) se mezclaron a temperatura ambiente con los ésteres de ácido poliaspártico aminofuncionales B2), B3) o bien las mezclas de B2) y B3), observando una relación de NCO/NH de 1,1 : 1. Con una rasqueta de 150 µm se aplicaron después correspondientes películas sobre una placa de vidrio. La composición y propiedades de los recubrimientos están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1: Ejemplos 1 a 5 – Composiciones y propiedades de las películas

Ejemplos	1	2	3	4	Comparativo
Éster de ácido poliaspártico B2 [g]	100,0	-	50,0	50,0	100,0
Éster de ácido poliaspártico B3 [g]	-	100,0	50,0	50,0	
Poliisocianato A1) [g]	153,0		140,5	-	
Poliisocianato A2) [g]	-	165,9	-	152,3	
Prepolímero que contiene alofanato [g]					280,7
NH : NCO	1:1,1	1:1,1	1:1,1	1:1,1	1:11,1
Tiempo de vida útil	2 min	2 min	3,5 min	4 min	24 min
Dureza pendular: (150 µm película húmeda) tras 7 d	42"	40"	59"	53"	32"
Dureza Shore D: DIN 53505 tras 7 d	33	37	55	52	27
Resistencia a la tracción ISO EN 527:					
tensión de rotura (MPa)	7,8	8,1	10,0	8,7	2,4
desviación típica	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3
Alargamiento de rotura nominal (%)	248	205	65	129	52
desviación típica	6,5	5,2	3,7	4,8	4,5

5 Las mezclas de poliisocianato A1) y A2) se basan en las unidades estructurales básicamente iguales, con la diferencia de que los componentes de poliisocianato alifáticos b) varían. Debido a su buena compatibilidad, elevada funcionalidad y buenas propiedades flexibilizantes se obtuvieron en el transcurso de 2 h películas no pegajosas, flexibles, tenaces y transparentes, que presentan buenas propiedades mecánicas, como alta resistencia a la tracción y alto alargamiento de rotura. Con el alofanato alifático puro por el contrario tuvo lugar ciertamente un endurecimiento muy rápido, pero se obtuvieron películas tan frágiles tras 24 h que no pudieron presentar un nivel de propiedades mecánicas de utilidad, realmente en lo referente a los valores mecánicos se encontraban claramente por debajo de los de las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención.

10

REIVINDICACIONES

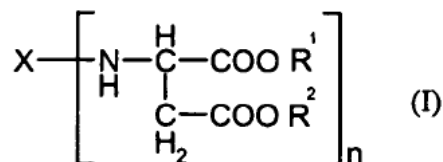
1. Sistemas de recubrimiento de dos componentes que contienen al menos

A) un componente de poliisocianato, constituido por

a. un componente de poliisocianato basado en un prepolímero aromático que presenta grupos alofanato

5 b. un componente de poliisocianato basado en un poliisocianato (ciclo)alifático

B) ésteres de ácido poliaspártico aminofuncionales de fórmula general (I)



en la que

10 X representa un resto orgánico n-valente, que se obtiene mediante separación de grupos amino primarios de una poliamina n-valente,

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

n representa un número entero de al menos 2.

15 2. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque los alofanatos aromáticos utilizados en A) se preparan haciendo reaccionar

A1) uno o varios isómeros de difenilmetanodiisocianato

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

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

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

A4) catalizadores

A5) dado el caso estabilizadores,

y estos alofanatos aromáticos se mezclan luego con el componente de poliisocianato b).

25 3. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a la reivindicación 2, caracterizados porque en la preparación de los alofanatos utilizados en A) en los componentes A1) y A3) se utilizan mezclas de 4,4'-difenilmetanodiisocianato y 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

4. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a la reivindicación 2 ó 3, caracterizados porque en A1) y A3) se utiliza 2,4'-difenilmetanodiisocianato.

30 5. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizados porque para la alofanatización como catalizadores en A4) se utilizan compuestos de cinc (II).

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

35 7. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizados porque en A2) se utilizan exclusivamente polioléteres, presentando estos pesos moleculares numéricos medios M_n de 2.000 a 6.000 g/mol, una funcionalidad OH media de ≥ 1,95 y un grado de grupos terminales insaturados menor que o igual a 0,01 meq/g conforme a ASTM D2849-69.

8. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque como componente de poliisocianato b) se utilizan poliisocianatos basados en hexametilendiisocianato.
9. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizados porque la relación molar entre los grupos OH de los compuestos del componente A2) y los grupos NCO de los poliisocianatos de A1) y A3) asciende a 1 : 2 a 1 : 10.
10. Sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizados porque en A5) como estabilizadores se utilizan ácidos inorgánicos u orgánicos, haluros de ácido o ésteres.
11. Recubrimientos que puedan obtenerse a partir de sistemas de recubrimiento de dos componentes conforme a las reivindicaciones 1 a 10.
- 10 12. Substratos recubiertos con recubrimientos conforme a la reivindicación 11.