

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 218**

51 Int. Cl.:

**C09D 175/00** (2006.01)  
**C08G 18/70** (2006.01)  
**C08G 18/08** (2006.01)  
**C08G 18/32** (2006.01)  
**C08G 18/34** (2006.01)  
**C08G 18/38** (2006.01)  
**C08G 18/50** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2008 E 08856894 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2013 EP 2212362**

54 Título: **Nuevas composiciones de poliisocianatos hidrodispersables**

30 Prioridad:

**20.11.2007 FR 0759172**

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

**25.06.2013**

73 Titular/es:

**VENCOREX FRANCE (100.0%)  
196 allée Alexandre Borodine  
69800 Saint-Priest, FR**

72 Inventor/es:

**BERNARD, JEAN-MARIE y  
OLIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 409 218 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

Nuevas composiciones de poliisocianatos hidrodispersables.

5 La presente invención se refiere a nuevas composiciones de poliisocianatos hidrodispersables, a su procedimiento de preparación, así como a su utilización para la preparación de revestimientos, y en particular de pinturas o de barnices.

10 Los campos de aplicación en los que intervienen unos revestimientos son de gran diversidad y requieren cada vez más unas composiciones para revestimiento de muy alta tecnicidad, que poseen excelentes cualidades tanto en el plano de la aplicación del revestimiento como en las características del producto final.

15 Se demanda sin cesar unos revestimientos que poseen unas propiedades mejoradas, en particular que poseen una velocidad de secado incrementada, una mayor resistencia a los impactos y a los choques y un comportamiento mejorado frente a las agresiones químicas de cualquier naturaleza, orgánicas, microbianas o atmosféricas, así como una resistencia mejorada a los lavados bajo presión, en particular para los sustratos de materiales plásticos.

20 Existe por ejemplo, para la industria automóvil, una gran demanda para composiciones de revestimiento que presenten excelentes propiedades de resistencia a los choques, en particular de resistencia al engravillado, en particular para las composiciones de revestimiento destinadas al primer equipamiento, es decir como revestimiento primario de carrocería, como revestimiento de base o también como "top coat" (o capa de acabado).

25 El documento WO 02/22703 A1 describe un procedimiento destinado a conferir a unos sustratos de madera o que tienen una superficie de madera, un revestimiento que presenta una resistencia elevada al ataque de los productos químicos. El ejemplo 1 del documento WO 02/22703 A1 da a conocer el procedimiento de preparación de una de estas composiciones, la cual comprende un poliisocianato, una mezcla de mono- y de diésteres fosfóricos de monoalquiléter de polietilenglicol y trietilamina.

30 La presente invención tiene como objetivo proporcionar nuevas composiciones de poliisocianatos que permiten obtener unos revestimientos que presentan unas propiedades satisfactorias de auto-emulsificación, de homogeneidad y de brillo.

35 La presente invención tiene como objetivo proporcionar nuevas composiciones que permiten la obtención de revestimientos que responden a las problemáticas de uso, y en particular que permite evitar los problemas de olores por ejemplo relacionados con la utilización de aminas de poca masa.

La presente invención se refiere a una composición que comprende:

- 40
- por lo menos un (poli)isocianato, y
  - por lo menos un tensioactivo que comprende:
    - 45 (i) por lo menos un ácido o una mezcla de ácidos, seleccionado de entre
      - unos ácidos sulfónicos tal como el ácido para-toluensulfónico, el ácido dodecil benceno sulfónico, el ácido naftaleno sulfónico, el ácido xileno sulfónico, el ácido alcanforsulfónico, el ácido metano sulfónico, el ácido dodecano sulfónico, el ácido 3-sulfo-propilacrilato, el ácido 3-sulfopropilmetacrilato, el ácido trifluorometano sulfónico, el ácido perfluorobutano sulfónico, el ácido sulfoftálico y el ácido perfluorooctano sulfónico;
      - 50 - unos ácidos sulfónicos tales como el ácido benceno sulfónico y el ácido para-toluensulfónico.
      - unos monoésteres y diésteres de los fosfatos de alquilo tales como el dibutil-fosfato ácido, el di(2-etilhexil)fosfato ácido, el didodecilfosfato ácido, el di(neodecanoil)fosfato ácido, el monobutil-fosfato ácido y el monoestearilfosfato ácido;
      - 55 - unos ácidos alquilsulfónicos y los monoésteres de los ácidos alquilsulfónicos tales como el ácido metilsulfónico, el ácido octilsulfónico, el ácido hexadecametilensulfónico y el ácido 2-cloroetilsulfónico;
      - 60 - unos ácidos perfluoroacéticos tales como el ácido trifluoroacético y el ácido hexafluoropropiónico;
      - bis-trifluorometano sulfonimida;
      - trietilsulfonilmetano;
      - 65 - unos sulfatos ácidos tales como el dodecasulfato ácido o unos éteres sulfatos ácidos de los mono-

alquil-éter de polietilenglicol, siendo el alquiléter una cadena hidrocarbonada de 1 a 8 átomos de carbono;

- unos ácidos sulfámicos tales como el ácido ciclohexilsulfámico, el ácido butilsulfámico, el ácido N,N-dimetilsulfámico;
- unos mono y diéster fosfatos de mono-alquiléter de polietilenglicol;
- unos ácidos alquilen-bis-fosfónicos tales como el ácido metilen-bisfosfónico o los ésteres ácidos de alquilen-bis-fosfónico;
- ácido naftaleno-trisulfónico, y
- el ácido sulfo-benzoico, o los anhídridos o cloruros correspondientes, y

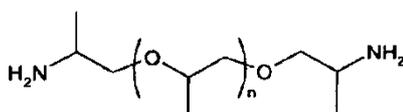
(ii) por lo menos una amina o poliamina o una mezcla de estas aminas, eventualmente heterocíclica, siendo dicha amina portadora de por lo menos una función óxido de alquileo, preferentemente óxido de etileno.

La amina que constituye dicho tensioactivo puede ser una amina heterocíclica, pudiendo dicho heterociclo contener por lo menos otro heteroátomo. En el marco de la presente invención, cuando la amina del tensioactivo es una amina heterocíclica, la función óxido de alquileo está preferentemente soportada por el ácido de nitrógeno de la función amina.

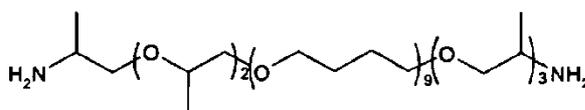
La amina mencionada anteriormente puede contener varias funciones óxidos de alquileo, idénticas o diferentes, y estas diferentes funciones pueden estar en bloque o alternadas.

El término "poliamina" designa un compuesto que presenta por lo menos 2 funciones aminas. Entre las poliaminas, se pueden citar en particular las poliéteraminas Elastamine® (Huntsman) o Jeffamine® (Huntsman), y más particularmente los productos siguientes:

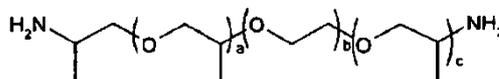
- RP-409 (o XTJ-582) de peso molecular de aproximadamente 400 y RP-2009 (o XTJ-578) de peso molecular de aproximadamente 2000, cuyo esqueleto de base es el siguiente:



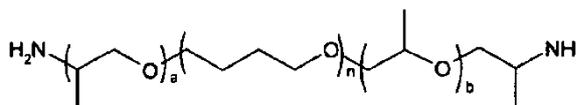
- RTP-1006 (o XTJ-542) y RTP-1407 (o XTJ-559) de esqueleto de base politetrametileno éter glicol (PTMEG) como sigue:



- RE-600 (o XTJ-500), RE-900 (XTJ-501) o RE-2000 (o XTJ-502) de esqueleto de base PEG, como sigue:

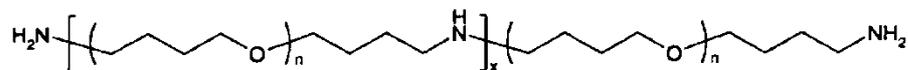


- RTP-2007, RTP-2005, RTP-1006 y RTP-1407 de fórmula siguiente:



Designación	Peso molecular	n	a	b	moles de óxido de propileno (PO)
RTP-2007 (o XTJ-533)	2000	9	12	11	24
RTP-2005 (o XTJ-536)	2000	14	9	8	18
RTP-1006 (o XTJ-542)	1000	9	3	2	6
RTP-1407 (o XTJ-559)	1350	14	3	2	6

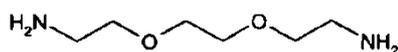
- HT-1700 (o XTJ-548) de fórmula siguiente:



en la que  $n = 13$  y  $x = 0-2$

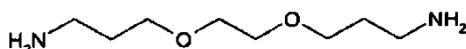
5

- HE-150 (o XTJ-504):



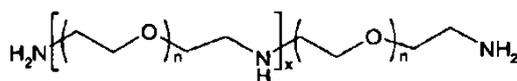
10

- HE-180 (o XTJ-590):



15

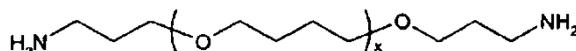
- HE-1000 (tipo PEG):



en la que  $n = 13$  y  $x = 0-1$

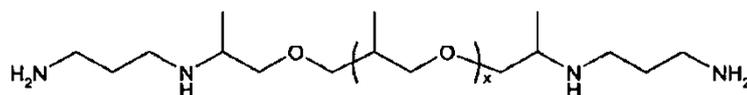
20

Se pueden citar asimismo los compuestos de la serie HT:



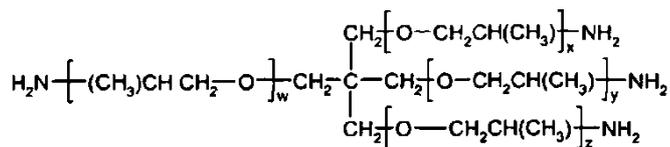
25

así como los compuestos de la serie HP-2000 (bis(aminopropil) PEA):

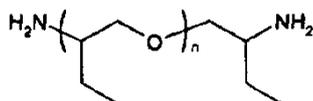


30

Entre las poliaminas, se puede citar el compuesto XTJ-616 (amina tetrafuncional a base de óxido de propileno) de peso molecular de aproximadamente 600:



o también los compuestos XTJ-523 y XTJ-527 (esqueleto óxido de butileno):



35

La composición de (poli)isocianatos comprendida en la composición según la presente invención consiste en cualquier isocianato y poliisocianato, solo o en mezcla con uno o varios diferentes isocianatos y/o poliisocianatos. El término "(poli)isocianato" se debe entender en la presente memoria como que agrupa los términos "isocianato" y "poliisocianato".

40

Ventajosamente, el tensioactivo se selecciona de manera que no comprenda o comprenda poca función reactiva con el (poli)isocianato. Dicho de otra manera, el tensioactivo está presente en la composición solvantada en forma esencialmente libre (por oposición a una forma enlazada por medio de un enlace químico con el (poli)isocianato).

45

La expresión "forma esencialmente libre" significa que menos del 50%, ventajosamente menos del 20%, preferentemente menos del 10% en masa del agente tensioactivo está en forma enlazada.

Sin embargo, las composiciones en forma de disolución en las que el tensioactivo está totalmente enlazado, de manera covalente, a los (poli)isocianatos, están también comprendidas en el campo de la presente invención.

5 Las composiciones según la invención son hidrodispersables y se denominarán asimismo en la continuación de la presente memoria "composiciones poliisocianatos hidrodispersables".

10 El carácter hidrodispersable de estas composiciones de poliisocianatos se verifica tomando 1 g de mezcla de composición de poliisocianato y dispersándolo en 10 ml de agua. Después de una agitación de algunos minutos, se observa una dispersión lechosa de la composición poliisocianato en el agua.

15 Se efectúan unos ensayos complementarios preparando una formulación de barniz constituida por la mezcla de poliisocianato hidrodispersable con un polioliol o poliuretano hidrodispersable (PUD) en presencia eventualmente de un disolvente. La formulación se aplica entonces sobre una placa de vidrio y se deja secar a temperatura y humedad controladas. La obtención de una película brillante es reveladora de una buena dispersión de los diversos constituyentes del barniz en el agua.

Según un modo de realización particular, la presente invención se refiere a una composición que comprende:

- 20
- por lo menos un (poli)isocianato, y
  - por lo menos un tensioactivo que comprende por lo menos un ácido o una mezcla de ácidos según la invención, y por lo menos una amina portadora de una cadena polioialquileno, preferentemente polioxietileno.

25 Según otro modo de realización, el tensioactivo puede estar en forma de sal.

La presente invención se refiere asimismo a una composición que comprende:

- 30
- por lo menos un (poli)isocianato, y
  - por lo menos un tensioactivo tal como se ha definido anteriormente, que comprende por lo menos un ácido portador de por lo menos un grupo -X-H, siendo X seleccionado de entre los elementos de las columnas del oxígeno, del nitrógeno, del carbono.

35 La presente invención se refiere asimismo a una composición que comprende:

- por lo menos un (poli)isocianato, y
- por lo menos un tensioactivo tal como se ha definido anteriormente, que comprende por lo menos un ácido cuyo  $pK_a$  en agua es inferior a 5, preferentemente inferior a 4, y ventajosamente inferior a 3.

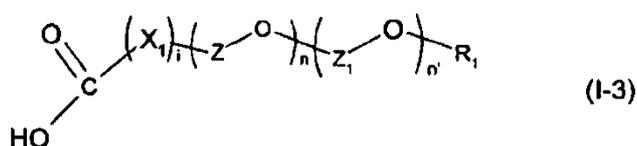
45 La presente invención se refiere asimismo a una composición tal como se ha definido anteriormente, en la que el ratio molar entre la suma de las funciones ácidas y la suma de las funciones aminas está comprendida entre 0,5 y 2,5, ventajosamente comprendida entre 0,7 y 1,5, y preferentemente entre 1 y 1,2.

En el marco de la presente invención, no es obligatorio neutralizar todas las funciones ácidas por las aminas.

50 Dicho ratio permite modificar la naturaleza del sistema tensioactivo haciéndolo más o menos hidrófilo según el porcentaje de funciones iónicas. Permite asimismo limitar las reacciones secundarias que pueden tener lugar entre los grupos isocianatos y las funciones ácidas cuando el ratio es superior a 1.

55 Según un modo de realización particular, la composición según la invención puede comprender por lo menos una amina tal como se ha definido anteriormente, es decir una amina portadora de por lo menos una función óxido de alquileno, preferentemente óxido de etileno, y otra amina que puede ser una amina primaria, y/o secundaria y/o terciaria que no contiene ningún fragmento óxido de alquileno.

60 Según otro modo de realización ventajoso, el ácido o por lo menos un ácido de la mezcla de ácidos de la composición tal como se ha definido anteriormente responde a la fórmula (I-3) siguiente:

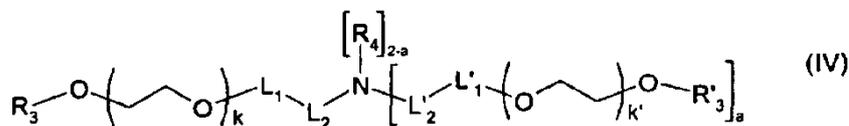


en la que:

- 5
- i representa 0 o 1;
  - n y n' representan, independientemente entre sí, cero o un número entero comprendido entre 1 y 30;
  - Z y Z<sub>1</sub> representan, independientemente entre sí, un radical bivalente alquileno, lineal o ramificado, constituido por 2 a 10, preferentemente por 2 a 4 átomos de carbono, pudiendo Z y Z<sub>1</sub> ser idénticos o diferentes, pudiendo estos motivos alquileno estar encadenados de manera aleatoria u ordenadas en forma de bloques,
  - R<sub>1</sub> representa H o una cadena hidrocarbonada, lineal, ramificada o (hetero)cíclica, seleccionada ventajosamente de entre los grupos arilo de C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> y los grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, eventualmente sustituidos, ventajosamente grupos alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> y eventualmente sustituidos por lo menos por un halógeno, en particular un flúor,
  - X<sub>1</sub> representa O o N(R), representando R H, un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, un enlace o una cadena hidrocarbonada, que contiene eventualmente por lo menos un heteroátomo, seleccionado preferentemente de entre el oxígeno o el azufre, unido a R<sub>1</sub> para constituir un radical bivalente alquileno, lineal o ramificado, eventualmente sustituido, que comprende de 2 a 30 átomos de carbono, estando dicho radical alquileno constituido preferentemente por 3 a 5 átomos de carbono, y que contiene eventualmente por lo menos un heteroátomo seleccionado preferentemente de entre el oxígeno o el azufre.
- 25 En el marco de la presente invención, el ácido se puede obtener eventualmente mediante un precursor de un compuesto ácido tal como un anhídrido o un cloruro de ácido.

En el marco de la presente invención, la amina también puede estar en forma de una sal.

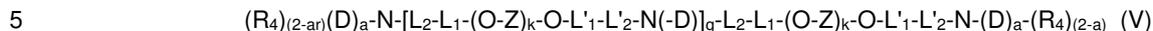
- 30 La composición tal como se ha definido anteriormente comprende preferentemente una amina que responde a la fórmula (IV) siguiente:



- 35 en la que:
- a es igual a 0, 1 o 2;
  - R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o una cadena hidrocarbonada, lineal o ramificada, seleccionada ventajosamente de entre los grupos alquilos, cíclicos o no, de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y preferentemente de entre los grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o de entre los grupos arilo que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono; y cuando a = 0, los grupos R<sub>4</sub> pueden ser idénticos o diferentes y, llegado el caso, pueden formar entre ellos un ciclo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 6 átomos de carbono;
  - R<sub>3</sub> y R'<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o una cadena hidrocarbonada, lineal o ramificada o (hetero)cíclica eventualmente sustituida, ventajosamente seleccionada de entre los grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> y preferentemente de entre los grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, o de entre los grupos arilo que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono;
  - k representa un número entero superior o igual a 1, preferentemente superior o igual a 2, ventajosamente comprendido entre 5 y 60, y preferentemente entre 5 y 40;
  - k' representa un número entero comprendido ventajosamente entre 0 y 60, y preferentemente entre 5 y 40;
  - L<sub>1</sub> y L'<sub>1</sub>, idénticos o diferentes, representan, independientemente entre sí, un radical de fórmula  $[-L'-O-]_t$ , representando t un número entero comprendido entre 0 y 20, y representando L' un radical alquileno, lineal o ramificado, que comprende de 3 a 10 átomos de carbono, representando L' preferentemente un radical  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  o  $-(\text{CH}_2)_4-$ , pudiendo los grupos t L' ser idénticos o diferentes;
  - L<sub>2</sub> y L'<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan, independientemente entre sí, un radical bivalente alquileno, lineal o ramificado, que comprende ventajosamente de 1 a 20 átomos de carbono, y que representan
- 60

preferentemente un radical  $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$  o  $-(\text{CH}_2)_4-$ .

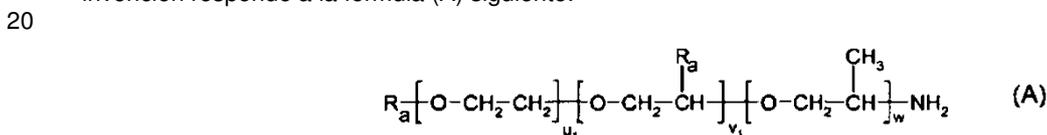
Según otro modo de realización, la composición de la invención comprende una poliamina de fórmula (V) siguiente:



en la que:

- D representa H o  $R_3-(O-Z)_k-O-L_1-L_2-$  o  $R_4$ ,
- Z representa un residuo alquileo, eventualmente sustituido, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono, siendo Z preferentemente un grupo etileno,
- g representa un número entero comprendido entre 0 y 5, preferentemente entre 0 y 2,
- siendo a, k,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L'_1$  y  $L'_2$  tales como se han definido anteriormente para la fórmula (IV).

De manera preferida, la amina o por lo menos una amina de la mezcla de aminas de la composición de la presente invención responde a la fórmula (A) siguiente:



en la que:

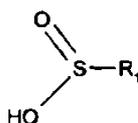
- \*  $u_1$  representa un número entero, preferentemente superior o igual a 2, comprendido ventajosamente entre 5 y 60, y preferentemente entre 5 y 40,
- \*  $v_1$  representa un número entero comprendido entre 0 y 30, preferentemente entre 0 y 10,
- \* w representa un número entero comprendido entre 1 y 30, preferentemente entre 1 y 10,
- \*  $R_a$  representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, en particular un grupo metilo o un grupo alquilo que comprende de 12 a 14 átomos de carbono, pudiendo todos los grupos  $R_a$  ser idénticos o diferentes.

Las aminas preferidas en el marco de la presente invención son las siguientes:

- una amina de fórmula (A) en la que  $v_1$  es diferente de 0,  $R_a$  representa un radical alquilo de  $C_{12}-C_{14}$  con un ratio óxido de etileno/óxido de propileno ( $u_1/w$ ) igual a 9/2 (esta amina se denomina Jeffamine<sup>®</sup> XTJ 247 y tiene un peso molecular de aproximadamente 700); o
- una amina de fórmula (A) en la que  $v_1$  es diferente de 0,  $R_a$  representa un grupo metilo con un ratio óxido de etileno/óxido de propileno ( $u_1/w$ ) igual a 12/2 (esta amina se denomina Jeffamine<sup>®</sup> XTJ 581 y tiene un peso molecular de aproximadamente 730).

Preferentemente, las composiciones de la invención presentan un ratio molar monoéster/diéster comprendido entre 1 y 99%.

La presente invención se refiere asimismo a una composición tal como se ha definido anteriormente que comprende un ácido sulfónico o un ácido sulfinico de fórmula (I-2-1) siguiente:



en la que  $R_1$  representa una cadena hidrocarbonada, lineal, ramificada o (hetero)cíclica, seleccionada ventajosamente de entre los grupos arilos de  $C_6-C_{30}$  y los grupos alquilos de  $C_1-C_{30}$ , eventualmente sustituidos, ventajosamente grupos alquilo de  $C_4-C_{16}$  y eventualmente sustituidos por lo menos por un halógeno, en particular un flúor.

Así, los tensioactivos preferidos según la presente invención se seleccionan de entre las siguientes sales: sales de

bis(2-etil-hexil)fosfato de XTJ 581, sales de dibutilfosfato de XTJ 581, sales de paratoluensulfonato de XTJ 581, sales de dodecibencensulfonato de XTJ 581 y sales de cetiléter de 3-fosfonopropil tetraoxietileno de XTJ 247.

5 La composición según la presente invención puede comprender una molécula que contiene al mismo tiempo las funciones aminas y las funciones ácidas, en particular un aminoácido con unas funciones poliéteres.

En el marco de la presente invención, es posible que la totalidad o parte del ácido y/o de la amina reaccione con las funciones NCO de los poliisocianatos para dar un poliisocianato tensioactivo.

10 La composición según la presente invención puede comprender también unos compuestos tales como los procedentes de la reacción de un poliisocianato con un polialquilenglicol monoalquiléter, preferentemente polietilenglicol monoalquiléter, a razón de un porcentaje ponderal comprendido entre 5 y 20%, preferentemente entre 8 y 15% en peso.

15 Así, la composición según la presente invención también puede comprender unos compuestos tales como los comercializados por Bayer (por ejemplo Bayhydur<sup>®</sup> N 3100 o Bayhydur<sup>®</sup> 305, Bayhydur<sup>®</sup> 302), a saber un tensioactivo poliisocianato (polietilenglicol monoalquiléter que ha reaccionado con las funciones NCO a razón del 5 al 15% en peso), o también como unos compuestos tales como los Bayhydur<sup>®</sup> XP 2487 o XP 2655 en los que la parte tensioactiva está constituida por el injerto de motivos sulfonatos neutralizados por una amina.

20 Según un modo de realización particular, la composición según la presente invención se caracteriza porque el (poli)isocianato es un (poli)isocianato seleccionado de entre los productos de homo- o de hetero-condensación de alcoilen-di-isocianato, que comprenden en particular unos productos de tipo "biuret" y de tipo "trímeros", incluso "prepolímeros" con función isocianato, que comprenden en particular unas funciones urea, uretano, alofanato, éter, amida, acilurea, isocianurato, oxadiazintriona, imino-dímero, imino-trímero (iminotriazindiona), imino-oxadiazindiona (también denominado trímero asimétrico), diazetidindiona (también denominado dímero), y de entre las mezclas que los contienen.

25 Los compuestos poliisocianatos también pueden comprender unas funciones carbamatos verdaderas (R-O-C(=O)-NH<sub>2</sub>) o unas funciones epoxi o unas funciones carbonatos, preferentemente cíclicas.

30 Puede tratarse, por ejemplo, de los poliisocianatos comercializados por la compañía Rhodia bajo la denominación de Tolonate<sup>®</sup>.

35 Los poliisocianatos utilizados para la preparación de las composiciones poliisocianatos hidrodispersables tienen unos títulos NCO comprendidos en general entre 5 y 25%.

40 Se pueden utilizar unos monoisocianatos particulares para la preparación de las composiciones poliisocianatos hidrodispersables con el fin de modular ciertas propiedades. A título de ejemplo de unos monoisocianatos de este tipo se pueden citar los isocianato propilo trioxisilano.

45 Se pueden utilizar asimismo otros poliisocianatos de funcionalidad NCO superior a 2 para la preparación de las composiciones poliisocianatos hidrófilos. Se puede citar así el isocianatoetilo del diisocianato de lisina que permite disminuir la viscosidad de las composiciones de poliisocianatos finales.

Es posible utilizar asimismo unos (poli)isocianatos tales como se han definido anteriormente, y que además son hechos hidrófilos injertando un aditivo de hidrofiliación conveniente.

50 De manera general, los (poli)isocianatos preferidos son los (poli)isocianatos susceptibles de ser obtenidos, y generalmente obtenidos por homo- o hetero-condensación de monómeros isocianatos alifáticos, (ciclo- o aril-)alifáticos, seleccionados de entre el grupo constituido por los monómeros siguientes:

- 1,6-hexametileno di-isocianato,
- 55 - 1,12-dodecano di-isocianato,
- ciclobutano-1,3-di-isocianato,
- ciclohexano-1,3 y/o 1,4-di-isocianato,
- 60 - 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-diisocianatometilciclohexano (isoforona di-isocianato, IPDI),
- los isocianatometilolendi-isocianato (TTI),
- 65 - 2,4 y/o 2,6-hexahidrotoluleno di-isocianato (H<sub>6</sub>TDI),

- hexahidro-1,3 y/o 1,4-fenileno di-isocianato,
- perhidro 2,4' y/o 4,4'-difenilmetano di-isocianato (H<sub>12</sub>MDI), y en general los precursores aromáticos o los carbamatos perhidrogenados,
- los bis-isocianatometilciclohexano (en particular 1,3 y 1,4) (BIC),
- los bis-isocianatometilnorbornano (NBDI),
- 2-metilpentametileno di-isocianato (MPDI),
- los tetrametilxilileno di-isocianato (TMXDI),
- la lisina di-isocianato así como los ésteres de la lisina di- o tri-isocianato (LDI o LTI),
- el 2,4- y/o el 2,6-toluileno di-isocianato,
- el difenilmetano-2,4' y/o 4,4'-di-isocianato (MDI),
- el 1,3- y/o el 1,4-fenileno di-isocianato,
- el trifenilmetano-4,4',4"-triiisocianato, y
- los oligómeros del MDI o del TDI

Los productos de homo-condensación son los productos procedentes de la condensación de uno de los monómeros isocianatos, listados anteriormente, consigo mismo. Los productos de hetero-condensación son los productos procedentes de la condensación de dos o más de los monómeros listados anteriormente, entre sí y/o eventualmente con uno o varios compuestos con hidrógeno móvil, tales como por ejemplo un alcohol, un diol y otros compuestos análogos.

Los poliisocianatos comprendidos en la composición de la presente invención pueden también ser unos derivados de poliisocianatos procedentes de isocianatos aromáticos utilizados solos o en mezcla con unos compuestos alifáticos.

Sin embargo, la utilización de estos derivados aromáticos está limitada en cantidad, incluso no se prefiere, ya que conduce generalmente a unos revestimientos que pueden sufrir una coloración, en general un amarillamiento, durante el envejecimiento, en particular si los revestimientos están muy expuestos a las radiaciones ultravioletas, por ejemplo la radiación ultravioleta solar.

A título de ejemplos de isocianatos aromáticos, se pueden citar de manera no limitativa:

- el 2,4- y/o el 2,6 toluileno di-isocianato,
- el difenilmetano-2,4' y/o 4,4'-di-isocianato (MDI),
- el 1,3- y/o el 1,4-fenileno di-isocianato,
- el trifenilmetano-4,4',4"-triiisocianato, y
- los oligómeros de MDI, o de TDI.

También se pueden utilizar unas mezclas de estos poliisocianatos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos.

La viscosidad de los compuestos de poliisocianatos no enmascarados útiles para la invención se sitúa en un intervalo de viscosidad muy amplia debido a la estructura de los compuestos de poliisocianatos que se pueden utilizar. La viscosidad es generalmente superior a 10 mPa.s, a 25°C al 100% de extracto seco, preferentemente superior a 100 mPa.s, a 25°C y al 100% de extracto seco.

Se puede citar a título de ejemplo la viscosidad de productos de la compañía Rhodia, tales como el Tolonate<sup>®</sup> HDT-LV2 que presenta una viscosidad del orden de 600 mPa.s ± 150 mPa.s, a 25°C, o también el Tolonate<sup>®</sup> HDT de viscosidad de 2400 mPa.s ± 400 mPa.s, a 25°C, o también el Tolonate<sup>®</sup> HDB de viscosidad de 9000 mPa.s ± 2000 mPa.s, a 25°C, o también el Tolonate<sup>®</sup> HDT HR de viscosidad de aproximadamente 20000 mPa.s, a 25°C al 100% de extracto seco, o 2000 mPa.s a 25°C al 90% de extracto seco en el acetato de n-butilo.

Algunos compuestos poliisocianatos son unos sólidos al 100% de extracto seco. Es por ejemplo el caso del trímero isocianurato del IPDI o del dímero del IPDI. A título de ejemplo, se pueden dar las viscosidades de ciertos de estos compuestos en disolución orgánica; así, el Tolonate<sup>®</sup> IDT 70 S (trímero isocianurato del IPDI) presenta una viscosidad del orden de 1700 mPa.s ± 600 mPa.s a 25°C para una formulación al 70% de extracto seco en el Solvesso<sup>®</sup> 100, el Tolonate<sup>®</sup> IDT 70 B (trímero isocianurato del IPDI) presenta una viscosidad del orden de

600 mPa.s  $\pm$  300 mPa.s a 25°C para una formulación al 70% de extracto seco en el acetato de n-butilo.

Teniendo en cuenta su aptitud para conferir a los revestimientos una resistencia elevada al engravillado, se prefieren los productos de homo-condensación y/o de hetero-condensación a partir de un monómero isocianato alifático, en particular no cíclico, preferentemente el HDI.

La presente invención se refiere asimismo a una composición tal como se ha definido anteriormente, en la que el (poli)isocianato es un (poli)isocianato que presenta una funcionalidad media en funciones isocianatos por lo menos igual a 2 y como máximo igual a 20, preferentemente comprendida entre 2,2 y 10, y ventajosamente comprendida entre 2,5 y 6 y mejor entre 2,75 y 5.

Se ha observado que cuando aumenta la funcionalidad media en funciones isocianato de (poli)isocianato, mejoran entonces la resistencia al engravillado y la dureza del revestimiento, este fenómeno está particularmente marcado durante las operaciones de retoque.

En el marco de la presente invención, la funcionalidad media en funciones isocianatos  $f(iNCO)$  está definida por la fórmula siguientes:

$$f(iNCO) = \frac{Mn \times [iNCO]}{42 \times 100}$$

en la que:

Mn representa la masa molecular media en número obtenida por permeación de gel, y [iNCO] representa la concentración en funciones isocianatos en gramos para 100 gramos.

Los (poli)isocianatos presentes en la composición según la invención se pueden presentar en forma enmascarada, es decir que las funciones isocianatos no son libres, sino que están enmascaradas con la ayuda de un agente de enmascarado o de una mezcla de agentes de enmascarado, tales como se definen a continuación. Se prefiere en particular la utilización de composiciones de (poli)isocianatos enmascarados para la elaboración de una formulación de revestimiento de tipo mono-componente (formulación 1K).

En la presente exposición, se entiende por (poli)isocianato enmascarado, un (poli)isocianato para el cual por lo menos el 50%, preferentemente el 80%, ventajosamente el 90%, y más preferentemente aún todas las funciones isocianatos están enmascaradas.

El agente de enmascarado o la mezcla de agentes de enmascarado que protege temporalmente, incluso definitivamente, las funciones isocianatos son unos compuestos que presentan por lo menos una función que contiene un hidrógeno lábil, generalmente una función que contiene un hidrógeno lábil, preferentemente una sola función que contiene un hidrógeno lábil y que son reactivos frente a la función isocianato. A esta función que contiene un hidrógeno lábil, se puede asociar un valor de  $pK_a$  que corresponde o bien a la ionización de un ácido [incluido el hidrógeno de las funciones -oles (en la presente descripción se entiende por "ole(s)" los fenoles y los alcoholes)], o bien al ácido asociado de una base (en general nitrogenada).

Más precisamente, para optimizar los resultados de la presente invención, dicho  $pK_a$  (o uno de ellos si se pueden definir varios) de la función que contiene uno o unos hidrógenos lábiles es por lo menos igual a 4, ventajosamente 5, preferentemente 6 y es como máximo igual a 14, ventajosamente 13, preferentemente 12, y de manera aún más preferida 10. Se debe hacer una excepción sin embargo para los lactamos, cuyo  $pK_a$  es superior a estos valores y que constituyen unos agentes de enmascarado posibles aunque no preferidos para la invención.

Se llama temporal a un agente de enmascarado cuando la función isocianato está protegida temporalmente por el agente de enmascarado y no reacciona en las condiciones de almacenamiento del sistema formulado con las funciones hidroxilos del compuesto con hidrógeno móvil en particular el polioliol, pero se libera después durante la reacción de reticulación térmica en el horno.

La función isocianato liberada reacciona entonces con las funciones con hidrógeno móvil o reactivo del polioliol para dar un enlace uretano y conducir a la red de poliuretano que constituye una parte del revestimiento. El agente de enmascarado temporal o bien se elimina como compuesto orgánico volátil con la mayoría de los disolventes de formulación, o bien permanece en la película, o bien reacciona con la resina aminoplast, cuando la formulación la contiene.

A título de ejemplos no limitativos de agentes de enmascarado temporales según la invención, se pueden citar los derivados de la hidroxilamina tales como la hidroxisuccinimida y las oximas como la metiletilcetoxima, los derivados de la hidrazina tales como los pirazoles, los derivados de los triazoles, los derivados de los imidazoles, los derivados de fenoles o asimilados, los derivados de las amidas tales como las imidas y los lactamos, las aminas obstruidas

tales como la N-isopropil-N-bencilamina, así como los malonatos o cetoésteres y los hidroxamatos. Estos compuestos pueden comprender eventualmente unos sustituyentes en particular unas cadenas alquilos o alcoilos.

5 Para la determinación de los valores de  $pK_a$  definidos anteriormente, se puede hacer referencia a "The determination of ionization constants, a laboratory manual", A. Albert of E.P. Serjeant; Chapman and Hall Ltd, London".

Para la lista de los agentes de enmascarado, se podrá hacer referencia a Z. Wicks (Prog. Org. Chem., 1975, 3, 73 y Prog. Org. Chem., 1989, 9, 7) y Petersen (Justus Liebigs, Annalen der Chemie 562, 205, (1949).

10 Como agentes de enmascarado temporales se prefiere la metiletilcetoxima también denominada MEKO, el 3,5-dimetilpirazol también denominado DMP, los 2 o 4 alquilimidazoles, los malonatos de dialquilos, los  $\beta$ -ceto-ésteres cíclicos, las aminas, las aminas obstruidas y el caprolactamo.

15 La presente invención no está limitada sólo a los agentes de enmascarado temporales, sino que puede utilizar también unos agentes de enmascarado denominados definitivos. Éstos se caracterizan por el hecho de que las funciones isocianatos están protegidas por el agente de enmascarado y no reaccionan con las funciones hidroxilos del compuesto con hidrógeno móvil en particular el polioliol, en las condiciones de almacenamiento del sistema formulado, ni durante la reacción de reticulación térmica en horno.

20 Las funciones isocianatos no están por lo tanto restauradas en el momento de la reacción de reticulación por cocción en horno y permanecen enmascaradas, pudiendo dichas funciones enmascaradas reaccionar entonces en las condiciones de reticulación en horno con las funciones metiloles (-N-CH<sub>2</sub>-OH) o alcoxilalquilo (-N-CH<sub>2</sub>-O-alquilo) de las resinas aminoplásticas (melaminas, benzoguanamina, etc.), en presencia de un catalizador ácido, preferentemente sulfónico o de un precursor latente de este catalizador que puede ser una sal de amina terciaria de un ácido sulfónico.

25 En algunos casos, el tensioactivo presente en la composición de revestimiento según la invención puede desempeñar el papel de catalizador, en particular cuando el tensioactivo es de tipo aniónico y comprende un átomo de fósforo.

30 Los agentes de enmascarado utilizados para proteger definitivamente la función de isocianato son en general unos compuestos con funciones hidroxilo o sulfhidrilo, preferentemente monofuncionales, tales como los hidroxil(ciclo)alcanos, por ejemplo el metanol, los butanoles, el ciclohexanol, el 2-etilhexanol o unos compuestos con funciones ácidos carboxílicos, tales como el ácido propiónico, el ácido píválico, el ácido benzoico. Estos compuestos pueden eventualmente tener uno o varios sustituyentes.

35 Estos agentes de enmascarado denominados "definitivos" pueden ser también unas funciones isocianatos enmascaradas por unos compuestos que comprenden por lo menos una función reticulable capaz de polimerizar por radiación UV. A título de ejemplo, se pueden citar, como agentes de enmascarado "definitivos" los hidroxil-alcoil-acrilatos o -metacrilatos.

40 En algunos casos, se pueden utilizar también, en una cantidad generalmente limitada, unos agentes de enmascarado bi- o poli-funcionales temporales, que comprenden unas funciones capaces de dar unas funciones isocianatos enmascaradas temporales y/o definitivas. Sin embargo, esto no se prefiere ya que los compuestos poliisocianatos enmascarados presentan rápidamente unas viscosidades elevadas, y esto cuanto más elevada es la funcionalidad en funciones isocianatos (NCO).

45 De manera preferida, en la composición tal como se ha definido anteriormente, la relación másica entre el sistema tensioactivo y el (poli)isocianato está comprendida entre el 3 y el 30%, preferentemente entre el 5 y el 25% y ventajosamente entre el 5 y el 20%.

Estos valores permiten obtener una emulsión adaptada a las diversas aplicaciones consideradas.

50 De manera ventajosa, la composición según la presente invención puede contener además un disolvente, siendo la cantidad de disolvente con respecto a la cantidad de la mezcla formada por el sistema tensioactivo y el (poli)isocianato inferior al 50% en peso, y preferentemente inferior al 40% en peso, siendo el disolvente seleccionado de entre el grupo constituido por los ésteres, por los éteres, por los acetales, por los carbonatos cíclicos o lineales, por las lactonas, por los éteres de glicol o de propilenglicol y por las N-alquil-amidas.

55 El disolvente se utiliza en este modo de realización con el fin de disminuir la viscosidad de los poliisocianatos de partida.

Este contenido en disolvente es necesario en particular para realizar unos compuestos como el IPDT que son sólidos a temperatura ambiente y que se utilizan en forma de formulaciones.

60 El contenido en disolvente está minimizada con el fin de no obtener unas composiciones demasiado ricas en COV

(compuestos orgánicos volátiles).

La presente invención se refiere asimismo a una composición, reticulable mediante tratamiento térmico, tal como se ha definido anteriormente, que comprende además por lo menos un compuesto que tiene por lo menos una función con hidrógeno móvil seleccionada de entre las funciones hidroxilos primarias o secundarias, fenoles, aminas primarias, y/o secundarias, carboxílicas y función SH y, llegado el caso, por lo menos un disolvente orgánico.

De manera preferida, la composición tal como se ha definido anteriormente comprende:

- 10 - del 10% al 60% en peso de (poli)isocianato, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco);
- del 0,25% al 12% en peso de tensioactivo, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco);
- 15 - del 30% al 80% en peso de compuesto que tiene por lo menos una función con hidrógeno móvil, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco); y
- 20 - del 0% al 30% en peso de disolvente orgánico, con respecto al peso total de la composición.

Ventajosamente, la composición tal como se ha definido anteriormente puede comprender además por lo menos una resina aminoplástica (resina "aminoplast") de tipo melamina-aldehído, en particular melamina-formaldehído, y/o urea-aldehído, en particular urea-formaldehído, o benzoguanamina y/o sus derivados alcoxiálquilos.

25 Según un modo de realización preferido, en la composición tal como se ha definido anteriormente, la cantidad de resina(s) aminoplast está comprendida entre el 15% y el 25% en peso con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco).

30 La composición según la presente invención comprende asimismo una resina de tipo aminoplástico o aminoplast de tipo melamina formol y/o urea formol y/o benzoguanamina formol. Estos polímeros son conocidos y se proponen unos detalles relativos a sus síntesis en las obras citadas anteriormente, en particular en el libro de Stoye y Freitag en la página 102, capítulo 6.2.

35 Estas resinas aminoplast reaccionan en particular a una temperatura comprendida entre 100 y 180°C con las funciones uretanos de la red poliuretano creadas o formadas previamente durante la reacción de reticulación en horno mediante la reacción de las funciones isocianatos liberadas con las funciones hidroxilos del polioliol, o con las funciones carbamatos verdaderas (R-O-C(=O)-NH<sub>2</sub>) que contienen eventualmente los polioles o los poliisocianatos.

40 La reacción de reticulación de estas melaminas con las funciones uretanos o carbamatos verdaderas (R-O-C(=O)-NH<sub>2</sub>) es una reacción conocida que está generalmente catalizada por un ácido fuerte tal como el ácido paratoluensulfónico o el ácido naftalensulfónico, o también una forma latente de estos catalizadores ácidos, a saber las sales de amina terciaria de estos ácidos fuertes. Se podrá hacer referencia a los libros citados anteriormente para obtener informaciones más completas sobre estas resinas aminoplast y sus síntesis.

45 La presencia de una o varias resinas aminoplast en la composición de revestimiento según la presente invención es particularmente ventajosa para la formación de la capa de base (o "base coat"), y en general no es necesaria para la formación de la capa de acabado (o "top coat"), aunque esto no esté excluido del campo de la invención.

50 La presente invención se refiere asimismo a una composición tal como se ha definido anteriormente, en la que el compuesto portador de por lo menos una función con hidrógeno móvil es un polímero que contiene por lo menos dos funciones hidroxilos (alcohol o fenol) y/o funciones tiol y/o unas funciones aminas primarias o secundarias y/o que contiene unas funciones ácidos carboxílicos y/o que contiene unas funciones precursores, de tipo epoxi o carbonatos que, mediante reacción con un nucleófilo adecuado, liberan las funciones hidroxilos.

55 Preferentemente, los compuestos se seleccionan de entre los polioles que pueden ser utilizados solos o en mezcla.

60 Se pueden citar, a título de ejemplos de dichos compuestos, los polioles o los poliuretanos en dispersión, las poliaminas, los politioles, las policaprolactonas, los policarbonatos o los poliácidos. Estos polímeros pueden contener eventualmente una multiplicidad de funciones con hidrógenos móviles. Se pueden utilizar también unas mezclas de dichos polímeros. De manera general, se prefieren los polioles seleccionados de entre los poliésteres, los poliacrilatatos, las policaprolactonas, los policarbonatos, los poliéteres o sus mezclas.

65 Para los revestimientos expuestos a las condiciones externas, se seleccionarán ventajosamente los poliésteres o los polioles acrílicos o los poliuretanos polioles.

También se pueden utilizar las composiciones polioles bajo la denominación de látex. Estos compuestos se obtienen

en general mediante polimerización radicalaria de los compuestos con funciones alcenilos tales como los acrilatos, metacrilatos, estirenilos, etc.

5 En el marco de la presente invención, es posible añadir asimismo la sal de ácido y de amina al compuesto portador de unos enlaces con hidrógeno móvil (polioles, poliaminas, ácidos policarboxílicos y politioles) y añadir a continuación el poliisocianato a la mezcla previamente preparada.

10 De manera también preferida, la composición tal como se ha definido anteriormente se caracteriza porque el compuesto portador de por lo menos una función con hidrógeno móvil es un poliol seleccionado de entre los polímeros acrílicos o los poliésteres o poliuretanos.

15 Por razones de flexibilidad de los revestimientos y particularmente para la capa denominada "primaria", se prefieren utilizar unos polioles poliésteres o unos poliésteres uretanos. En general, se utiliza una mezcla de dos resinas poliésteres o poliésteres uretanos, caracterizándose una por un carácter "duro" y la otra por un carácter "blando" o "flexible". El carácter duro o flexible de los poliésteres está conferido por la naturaleza de los monómeros utilizados durante su síntesis.

20 Así, se obtendrá un poliéster "duro" seleccionando unos monómeros ácidos o alcoholes aromáticos y/o cicloalifáticos y/o fuertemente ramificados. A título de ejemplos de este tipo de monómeros, se puede citar el anhídrido ftálico, o el ciclohexano-diol o el 2,2,4-trimetilpentanodiol.

25 Un poliéster "flexible" se obtiene seleccionando unos monómeros alifáticos lineales poco ramificados, tales como el ácido adípico o el 1,4-butanodiol o el 1,6-hexanodiol, o bien que comprenden unos heteroátomos en su estructura, tales como los di- o poli-etilenglicoles. Sin embargo, no se buscan estos últimos en la medida en la que estos compuestos presentan una debilidad en cuanto a su estabilidad a las radiaciones ultravioletas.

30 Los polioles poliésteres son industriales y su síntesis está ampliamente descrita y es conocida por el experto en la técnica. Para más detalles se podrá hacer referencia a las obras siguientes: "Matériaux polymères, structure, propriétés et applications" de Gottfried W. Ehrenstein y Fabienne Montagne editado en 2000 por Hermès Science; "Handbook of Polyurethanes" de Michael Szycher, editado en 1999 por CRC press; "Resins for coatings, Chemistry, Properties and Applications" de D. Stoye y W. Freitag, editado por Hanser en 1996, así como el artículo de Eurocoat 97 citado anteriormente. Se pueden consultar asimismo los catálogos comerciales de las compañías distribuidoras de polioles, en particular el libro titulado "Specialty Resins, creating the solution together" de la compañía AKZO NOBEL RESINS editado en febrero de 2001.

35 Ventajosamente, el poliol tal como se ha definido anteriormente presenta una funcionalidad en grupos con hidrógenos móviles por lo menos igual a 2, en general comprendida entre 2 y 100, y preferentemente entre 2 y 30.

40 Según otro modo de realización ventajoso, el poliol presenta una funcionalidad en OH comprendida entre 2 y 25, y preferentemente entre 2 y 10.

45 En general, para la aplicación prevista, una funcionalidad en OH demasiado elevada conduciría a unos compuestos demasiados "duros". Se prefiere por lo tanto utilizar unos polioles poliésteres de funcionalidad relativamente baja, inferior a 15, preferentemente inferior a 10.

50 La definición de la funcionalidad media en funciones hidroxilos por cadena polímera se da por ejemplo en el artículo de Ben Van Leeuwen "High solids hydroxy acrylics and tightly controlled molecular weight" publicado en la selección de conferencias de Eurocoat de 1997 (p. 505-515) en la página 507.

Esta funcionalidad media F(OH) se calcula con la ayuda de la ecuación siguiente:

$$F(OH) = \frac{\text{Número de OH} \times Mn}{56100}$$

55 en la que:

F(OH) representa la funcionalidad media en funciones hidroxilos;

60 Número de OH representa el título en funciones hidroxilo expresado en mg de KOH (hidróxido de potasio) por gramo de polímero; y

Mn representa la masa molecular media en número del polímero, determinada a su vez por cromatografía de permeación de gel (GPC), por comparación con unos patrones de poliestireno calibrados.

La presente invención se refiere asimismo a una composición tal como se ha definido anteriormente, caracterizada

porque la masa molecular media en número del compuesto portador de por lo menos una función con hidrógeno móvil está comprendida entre 100 y 100.000.

5 Según un modo de realización preferido, la composición tal como se ha definido anteriormente comprende un poliol que es un poliol poliéster de masa molecular media en número comprendida entre 500 y 10.000, preferentemente entre 600 y 4000.

10 En algunos casos, se puede utilizar también un poliol o una mezcla de polioles poliacrílicos que confieren una dureza más elevada al revestimiento. Estos polioles pueden ser "duros" o "flexibles" según que se utilicen unos monómeros que presentan respectivamente un carácter aromático y/o cicloalifático y/o fuertemente ramificado para esta propiedad "dura" y unos monómeros que presentan mayoritariamente un carácter alifático para la propiedad "flexible".

15 La síntesis de los polioles acrílicos es asimismo conocida por el experto en la materia y se podrán consultar los libros citados anteriormente para tener más detalle sobre sus síntesis.

La masa molecular media en número para los polioles acrílicos está generalmente comprendida entre 134 y 50000, preferentemente entre 500 y 25000, ventajosamente entre 1000 y 15000.

20 El título en funciones hidroxilos está comprendido generalmente entre 10 y 750 mg de KOH por gramo de polímero, preferentemente comprendido entre 15 y 500 mg de KOH por gramo de polímero.

25 A título de ejemplos de polioles acrílicos, se puede hacer referencia al artículo de Eurocoat 97 citado anteriormente, en la página 515, en el que se indican las características de algunos polioles acrílicos, no teniendo estos ejemplos un carácter limitativo.

30 Se pueden utilizar también unos polioles hiper-ramificados que se caracterizan generalmente por una funcionalidad más elevada que los polioles lineales, pero no se prefieren estos productos teniendo en cuenta la viscosidad elevada de estos productos.

También se pueden utilizar unos polioles estructurados o de bloques si se busca un efecto de compartimentación de propiedad. Sin embargo estos productos, generalmente más caros, se utilizan sólo para aportar una propiedad particular. Estos compuestos son, por ejemplo, un agente de reología o un agente de ayuda a la dispersión de pigmentos.

35 Como regla general, para las necesidades de la presente invención, el ratio funciones isocianatos/funciones con hidrógeno móvil está comprendido entre 3 y 0,5, preferentemente entre 1,5 y 0,8. En particular, cuando el compuesto con hidrógeno móvil es un poliol, el ratio funciones isocianato/funciones hidroxilo está comprendido entre 3 y 0,5, preferentemente entre 1,5 y 0,8.

40 La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de preparación de una composición tal como se ha definido anteriormente, que comprende una etapa de mezcla del ácido, de la amina y del (poli)isocianato.

45 Es preferible evitar el caso en el que la amina, cuando es primaria o secundaria, está presente sola con el isocianato ya que puede reaccionar y dar una urea.

50 En caso de utilizar una amina secundaria o primaria, es preferible proceder a la etapa de neutralización previa a la adición con el poliisocianato para evitar las reacciones no deseadas entre los grupos NCO y amina. En el caso de una amina terciaria, se puede proceder eventualmente a la mezcla de la amina con el poliisocianato y efectuar después la etapa de neutralización añadiendo la parte ácida.

55 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una composición tal como se ha definido anteriormente, que comprende una etapa de mezcla de por lo menos un ácido cuyo pK<sub>a</sub> en agua es inferior a 5, de una amina portadora de por lo menos una función óxido de alquileo y de un (poli)isocianato.

60 La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de preparación de una composición tal como se ha definido anteriormente, en la que la amina del tensioactivo es una amina primaria o secundaria, estando dicho procedimiento caracterizado porque comprende una etapa de mezcla del ácido y de la amina, seguida de una etapa de adición del (poli)isocianato.

65 La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de preparación de una composición tal como se ha definido anteriormente, en la que la amina del tensioactivo es una amina terciaria, estando dicho procedimiento caracterizado porque comprende una etapa de mezcla del ácido y de la amina, seguida de una etapa de adición del (poli)isocianato, o porque comprende una etapa de mezcla de la amina y del (poli)isocianato, seguida de una etapa de adición del ácido.

El procedimiento de preparación de la presente invención se efectúa a una temperatura comprendida preferentemente entre 5 y 100°C, ventajosamente a una temperatura comprendida entre 15 y 60°C y mejor aún entre 20 y 50°C, trabajando preferentemente en atmósfera inerte y evitando la introducción de agua. En general, es preferible trabajar a temperatura ambiente, pero por razones particulares de formulaciones de poliisocianatos viscosos, es posible trabajar a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de fabricación de un sustrato revestido, caracterizado porque comprende una etapa de aplicación sobre un sustrato de una composición reticulable por tratamiento térmico tal como se ha definido anteriormente, y una etapa de reticulación por tratamiento térmico de dicha composición.

Según un modo de realización ventajoso, el procedimiento tal como se ha definido anteriormente se caracteriza porque la reticulación se efectúa a una temperatura superior a 0°C, preferentemente próxima a la temperatura ambiente y ventajosamente por tratamiento térmico a una temperatura comprendida entre 60°C y 300°C, preferentemente superior a 80°C e inferior a 300°C, ventajosamente entre 100°C y 200°C, durante un tiempo comprendido entre algunos segundos y algunas horas.

La composición reticulable mencionada anteriormente se puede utilizar como primera capa (elaboración de un revestimiento para la primera capa) o como capa secundaria, en particular como endurecedor de la capa primaria de un revestimiento, o para unas operaciones de retoques.

La presente invención se refiere asimismo a un sustrato revestido susceptible de ser obtenido mediante el procedimiento tal como se ha definido anteriormente.

El sustrato puede ser de cualquier tipo, y generalmente es un sustrato metálico, por ejemplo de aluminio o de acero, en particular acero inoxidable. El sustrato también puede ser un sustrato de material plástico, es decir un material polímero termoplástico o termoendurecible, que comprende, llegado el caso, unas cargas, por ejemplo unas cargas de refuerzo, como por ejemplo unas fibras de vidrio, de carbono, y otros.

Gracias a las propiedades conferidas por el revestimiento citado anteriormente, el sustrato revestido puede, llegado el caso, ser plegado, conformado, embutido. El sustrato así revestido posee una excelente resistencia al engravillado, así como una excelente resistencia a los lavados bajo presión, incluso de alta presión, en particular en el caso de los sustratos de material plástico.

Se pueden añadir otros compuestos aditivos a las formulaciones de revestimientos para facilitar en particular la realización o para aportar una función de protección o de embellecido. Para ello, se pueden citar los anti-espumas, los pigmentos o colorantes o aditivos que confieren una resistencia a las rayas y a los grafitis. Este tipo de adición es bien conocido por el experto en la materia o por el formulador de revestimiento que ajustará las cantidades a las propiedades previstas por la aplicación.

Los campos de aplicación de los nuevos compuestos son los adhesivos, las pinturas y los barnices, los pegamentos, los productos de tratamiento del textil o de las fibras minerales u orgánicas u órgano-minerales, los hormigones o fachadas. Los soportes a revestir en cuestión son las maderas, los metales, los textiles, las celulosas diversas, los compuestos minerales, los vidrios.

#### 45 Ejemplos

El TOLONATE<sup>®</sup> HDT utilizado en los ejemplos siguientes es un poliisocianato sobre base hexametileno diisocianato (HDI) que se caracteriza esencialmente por la presencia de ciclos de isocianuratos y en una menor medida, de funciones biuretas y de ciclos dímeros (diazetidina diona). Su contenido en funciones isocianatos es de aproximadamente 22% ± 0,5% en peso en peso y su viscosidad está comprendida entre 2000 y 2800 mPa s a 25°C.

El RHODOCOAT<sup>®</sup> X-EZM 502 es un poliisocianato hidrodispersable sobre base hexametileno diisocianato (HDI) que se caracteriza esencialmente por la presencia de ciclos de isocianuratos y en una menor medida, de funciones biuretas de ciclos dímeros (diazetidina diona). Su contenido en NCO es de aproximadamente 18,4% y su viscosidad es del orden de 3600 mPa s a 25°C.

#### Ejemplo 1: Síntesis de una sal tensioactiva

En un reactor de tres cuellos, se cargan sucesivamente 30 g de ácido dodecylbenceno sulfónico NANSSA de Huntsmann y 67 g de Jeffamine XTJ 581 de Huntsmann. Se desarrolla una exotermia. Se deja bajo agitación durante una hora. Se deje volver a temperatura ambiente y después el producto se utiliza para la preparación de la composición de poliisocianato hidrodispersable.

#### Ejemplos 2 a 10: Preparaciones de otras sales tensioactivas

Se procede como para el ejemplo 1, trabajando con un ratio molar ácido/base 1/1.

Ejemplo	Ácido	Base
2	Bis (2 etil hexil)hidrogenofosfato (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann
3	Didodecil fosfato (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann
4	Compuesto fosfonopropilo*	Jeffamine XTJ 247 Huntsmann
5	Dibutil fosfate (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann
6	Ácido paratoluensulfónico (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann
7	Dibutil fosfato (Acros)	Jeffamine XTJ 247 Huntsmann
8	Bis (2 etil hexil)hidrogenofosfato (Acros)	Surfonamine L 100
9	Di dodecil fosfato (Acros)	Surfonamine L 100
10	Ácido dodecilbenceno sulfónico (Acros)	Jeffamine XTJ 581 Huntsmann

\* "compuesto fosfonopropilo" = compuesto que corresponde al metiléter de un fosfonopropil tetra-oxietileno que corresponde a la estructura siguiente  $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-\text{C}_3\text{H}_7-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_2$

5 **Ejemplo 11: Preparación de una composición poliisocianato hidrodispersable**

En un reactor de tres cuellos de doble envolvente y provisto de un agitador, se añaden sucesivamente 100 g de TOLONATE HDT de RHODIA y 20 g de sal tensioactiva del ejemplo 1.

10 El producto se agita durante una hora a temperatura ambiente y después se coloca en frasco.

El análisis RMN 1H y C13 en medio CDCL3 confirma la estructura de la mezcla. El espectro infrarrojo confirma bien la presencia

- 15
- de las bandas éter (1110 - 2850 y 949  $\text{cm}^{-1}$ )
  - del aromático sulfonado en para (1238 -1034 -1009 - y 866  $\text{cm}^{-1}$ )
  - de la sal de amina primaria 3100  $\text{cm}^{-1}$
  - de las bandas de isocianuratos (1689  $\text{cm}^{-1}$ ) y dímeros (1767  $\text{cm}^{-1}$ ) y de las funciones NCO (2250  $\text{cm}^{-1}$ ).
- 20

**Ejemplos 12 a 24: Preparaciones de composiciones poliisocianatos hidrodispersables**

Se procede como para el ejemplo 11, utilizando las sales de los ejemplos 2 a 10.

25 Es posible asimismo utilizar en la composición Rhodocoat X- EZM 502 en lugar del tolonate HDT.

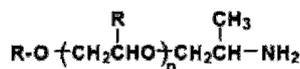
ejemplo	Tensioactivo (TA) de partida - ejemplo	% en peso de Rhodocoat X-EZM 502	% en peso de TA	% en peso de Tolonate HDT
12	2	0	20	80
13	2	0	10	90
14	2	50	5	45
15	5	50	5	45
16	5	0	10	90
17	5	0	10	90
18	5	50	5	45
19	1	50	5	45
20	1	0	10	90
21	4	0	10	90
22	4	0	10	90
23	4	50	5	45
24	4	50	5	45

Evaluación de la capacidad de auto-emulsificación

30 La composición y el carácter hidrófilo/hidrófobo de las diferentes aminas utilizadas son importantes.

Se utilizan preferentemente las aminas siguientes:

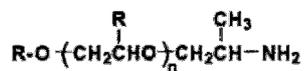
35 XTJ 247 (Huntsman)



R = radical C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, ratio óxido de etileno/óxido de propileno = 9/2

# ES 2 409 218 T3

XTJ 581 (Huntsman)



5

R = CH<sub>3</sub>, ratio óxido de etileno/óxido de propileno = 12/2

Las composiciones tensioactivas se evalúan realizando unas formulaciones con un poliol de tipo acrílico Macrynal 6299 (4,2% OH) de Cytec. El ratio NCO/OH utilizado es de 1,4.

10

Las composiciones se mezclan a mano con la ayuda de una espátula.

La auto-emulsificación se anota de 1 a 5, siendo "1" la obtención de una mezcla homogénea en menos de un minuto mientras que "5" corresponde a una mezcla heterogénea.

15

Las composiciones se aplican a continuación sobre placas de vidrio y se evalúa el aspecto visual de la película después de 24 h de secado en condiciones controladas (temperatura = 23°C, humedad relativa = 50%).

20

"1" corresponde a una película homogénea y brillante, "5" corresponde a una película que presenta numerosos defectos como deshumidificación por ejemplo.

Ejemplo	Parte aniónica	Parte catiónica	% en peso de Rhodocoat X-EZM 502	% en peso de TA	% en peso de Tolonate HDT	Facilidad de mezcla	Aspecto de la película
12	Bis(2-etilhexil) hidrogenofosfato	XTJ 581	0	20	80	3	3
13	Bis(2-etilhexil) hidrogenofosfato	XTJ581	0	10	90	1	2
14	Bis(2-etilhexil) hidrogenofosfato	XTJ 581	50	5	45	1	1
15	Dibutilfosfato	XTJ 581	50	5	45	1	1
16	Dibutilfosfato	XTJ 581	0	10	90	1	2
17	Dibutilfosfato	XTJ 581	0	10	90	1	1
18	Dibutilfosfato	XTJ 581	50	5	45	1	1
19	Ácido dodecil-bencenosulfónico	XTJ 581	50	5	45	1	1
20	ácide dodecil-bencenosulfónico	XTJ 581	0	10	90	1	1
21	3 Fosfonopropil Alcohol Etoxilato Cetil Éter- 4 EO	XTJ 247	0	10	90	1	2
22	3 Fosfonopropil Alcohol Etoxilato Cetil Éter- 4 EO	XTJ 247	0	10	90	1	2
23	3 Fosfonopropil Alcohol Etoxilato Cetil Éter- 4 EO	XTJ 247	50	5	45	1	2
24	3 Fosfonopropil Alcohol Etoxilato Cetil Éter- 4 EO	XTJ 247	50	5	45	1	1

## REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

- 5 - por lo menos un (poli)isocianato, y  
 - por lo menos un tensioactivo que comprende:
- (i) por lo menos un ácido (o una mezcla de ácidos), y  
 (ii) por lo menos una amina o poliamina, portadora de por lo menos una función óxido de alquileo,

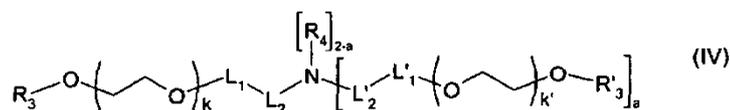
10 siendo dicho ácido seleccionado de entre los ácidos sulfónicos, los ácidos sulfínicos, los monoésteres y diésteres de fosfatos de alquilo, los ácidos alquilo fosfónicos, los monoésteres de los ácidos alquilsulfónicos, los ácidos perfluoroacéticos, el bis-trifluorometano sulfonimida, el trietilsulfonilmetano, los sulfatos ácidos, los éteres sulfatos ácidos de los mono-alquil-éter de polietilenglicol, siendo el alquiléter una cadena hidrocarbonada de 1 a 8 átomos de carbono, los ácidos sulfámicos, los mono y diéster fosfatos de monoalquiléter de polietilenglicol, los ácidos alquilenobis-fosfónicos, los ésteres de ácidos alquilen-bis-fosfónico, el ácido naftaleno trisulfónico y el ácido sulfobenzoico, o los anhídridos o cloruros correspondientes.

20 2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el ácido se selecciona de entre el ácido para-toluensulfónico, el ácido dodecibencensulfónico, el ácido naftalensulfónico, el ácido xilensulfónico, el ácido alcanforsulfónico, el ácido metansulfónico, el ácido dodecansulfónico, el ácido 3-sulfo-propil-acrilato, el ácido 3-sulfo-propil-metacrilato, el ácido trifluorometansulfónico, el ácido perfluorobutansulfónico, el ácido sulfoftálico, el ácido perfluorooctansulfónico, el ácido bencensulfínico, el ácido para-toluensulfínico, el dibutil-fosfato ácido, el di(2-etilhexil)fosfato ácido, el didodecilsulfato ácido, el di(neodecanoil)fosfato ácido, el monobutil-fosfato ácido, el monoestearil-fosfato ácido, el ácido metilfosfónico, el ácido octil-fosfónico, el ácido hexadecamtilen-fosfónico, el ácido 2-cloroetilfosfónico, el ácido trifluoroacético, el ácido hexafluoropropiónico, la bis-trifluorometano-sulfonimida, el trietilsulfonilmetano, el dodecasulfato ácido, el ácido ciclohexilsulfámico, el ácido butilsulfámico, el ácido N,N-dimetilsulfámico, el ácido metilenbisfosfónico, el ácido naftalentrissulfónico y el ácido sulfo-benzoico ácido.

30 3. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque menos del 50% en masa del tensioactivo está en forma enlazada.

4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la amina o la poliamina es una amina de fórmula (IV) siguiente:

35

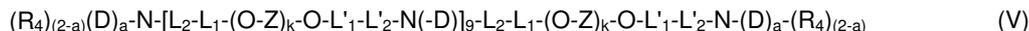


en la que:

- 40 - a es igual a 0, 1 o 2;
- R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno o una cadena hidrocarbonada, lineal o ramificada, seleccionada ventajosamente de entre los grupos alquilos, cíclicos o no, de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o de entre los grupos arilos que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono; y cuando a = 0, los grupos R<sub>4</sub> pueden ser idénticos o diferentes y, llegado el caso, pueden formar entre sí un ciclo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono;
- 45 - R<sub>3</sub> y R'<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o una cadena hidrocarbonada, lineal o ramificada o (hetero)cíclica eventualmente sustituida, ventajosamente seleccionada de entre los grupos alquilos de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o de entre los grupos arilos que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono;
- 50 - k representa un número entero superior o igual a 1;
- k' representa un número entero ventajosamente comprendido entre 0 y 60;
- 55 - L<sub>1</sub> y L'<sub>1</sub>, idénticos o diferentes, representan, independientemente entre sí, un radical de fórmula  $[-L'-O-]_t-$ , representando t un número entero comprendido entre 0 y 20, y representando L' un radical alquileo, lineal o ramificado, que comprende de 3 a 10 átomos de carbono;
- 60 - L<sub>2</sub> y L'<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, representan, independientemente entre sí, un radical bivalente alquileo, lineal o ramificado.

5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la amina o la poliamina es una

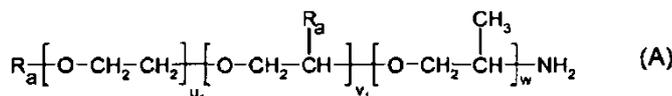
poliamina de fórmula (V) siguiente:



5 en la que:

- D representa H o  $R_3-(O-Z)_k-O-L_1-L_2$  o  $R_4$ ,
- Z representa un residuo alquileo, eventualmente sustituido, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono,
- g representa un número entero comprendido entre 0 y 5,
- siendo a, k,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L'_1$  y  $L'_2$  tales como se han definido anteriormente para la fórmula (IV).

6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la amina o poliamina es una amina de fórmula (A) siguiente:



en la que:

- \*  $u_1$  representa un número entero, preferentemente superior o igual a 2,
- \*  $v_1$  representa un número entero comprendido entre 0 y 30,
- \* w representa un número entero comprendido entre 1 y 30,
- \*  $R_a$  representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, pudiendo todos los grupos  $R_a$  ser idénticos o diferentes.

7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el (poli)isocianato es un (poli)isocianato que presenta una funcionalidad media en funciones isocianatos por lo menos igual a 2 y como máximo igual a 20.

8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el (poli)isocianato es un (poli)isocianato seleccionado de entre los productos de homo- o de hetero-condensación de alcoileno-di-isocianato, que comprenden unas funciones urea, uretano, alofanato, éster, amida, acilurea, isocianurato, oxadiazintriona, imino-dímero, imino-trímero, imino-oxadiazindiona, diazetidindiona, y de entre las mezclas que los contienen.

9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la relación másica entre el sistema tensioactivo y el (poli)isocianato está comprendida entre el 3 y el 30%.

10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque contiene además un disolvente, siendo la cantidad de disolvente con respecto a la cantidad de la mezcla formada por el sistema tensioactivo y el (poli)isocianato inferior al 50% en peso, siendo el disolvente seleccionado de entre el grupo constituido por los ésteres, por los éteres, por los acetales, por los carbonatos cíclicos o lineales, por las lactonas, por los éteres de glicol o de propilenglicol y por las N-alquil-amidas.

11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende además por lo menos un compuesto portador de por lo menos una función con hidrógeno móvil seleccionada de entre las funciones hidroxilos primarios o secundarios, fenoles, aminas primarias y/o secundarias, carboxílicas y función SH y, llegado el caso, por lo menos un disolvente orgánico.

12. Composición según la reivindicación 11, caracterizada porque el compuesto portador de por lo menos una función con hidrógeno móvil es un poliol seleccionado de entre los polímeros acrílicos o poliésteres o poliuretanos.

13. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizada porque la masa molecular media en número del compuesto portador de por lo menos una función con hidrógeno móvil está comprendida entre 100 y 100000.

14. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende-

- del 10% al 60% en peso de (poli)isocianato, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco);
- del 0,25% al 12% en peso de tensioactivo con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en

seco);

5

- del 30% al 80% en peso de compuesto portador de por lo menos una función con hidrógeno móvil, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco); y
- del 0% al 30% en peso de disolvente orgánico, con respecto al peso total de la composición.