

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 005**

51 Int. Cl.:

C07D 251/34 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2006 E 06819809 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2014 EP 1966168**

54 Título: **Compuesto con función isocianato, su preparación y su utilización en un procedimiento de preparación de un revestimiento**

30 Prioridad:

28.11.2005 FR 0512036

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

21.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 444 005 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

Compuesto con función isocianato, su preparación y su utilización en un procedimiento de preparación de un revestimiento

5 [0001] La presente invención se refiere a un compuesto con función isocianato, a su preparación y a su utilización en un procedimiento de preparación de un revestimiento, en especial de tipo pintura o barniz y para sustratos metálicos en particular.

10 [0002] Los sectores de la industria automóvil y aeronáutica solicitan cada vez más composiciones para revestimiento de muy altas prestaciones cuyas condiciones de utilización sean mejores y que conduzcan a unos productos acabados de calidad.

15 [0003] Como composiciones de este tipo se conocen formulaciones de poliuretanos de dos componentes uno de los cuales es un endurecedor del tipo poliisocianato y el otro la resina del tipo polioliol y que comprende además los aditivos necesarios para el revestimiento. Estos componentes se formulan en dos botes separados para el almacenamiento y se mezclan en el momento de la fabricación del revestimiento para realizar una reacción de reticulación entre el poliisocianato y el polioliol.

20 [0004] Para aumentar la productividad y en particular para acelerar la rotación de los vehículos a pintar en las cabinas de pintura, se piden formulaciones de pintura que se secan cada vez más rápidamente. De hecho, el secado implica dos fenómenos. Ante todo hay un fenómeno químico que es la formación de una red poliuretano y que es esencialmente la consecuencia de la creación de los enlaces covalentes uretanos por reacción química entre el endurecedor y el polioliol. Por otro lado, hay un fenómeno físico que se traduce en la velocidad a la cual se endurece el revestimiento. Este secado, en el sentido físico, está ligado a la naturaleza propia de los constituyentes utilizados y en especial a la temperatura de transición vítrea (T_g) de estos.

25 [0005] Una solución preconizada y conocida para aumentar la velocidad de secado es añadir a un endurecedor poliisocianato alifático, generalmente a base de hexametileno di-isocianato (HDI), una determinada cantidad de poliisocianatos cicloalifáticos en especial a base de isoforona di-isocianato (IPDI), tal como la isoforona di-isocianato trimera (IPDT). Sin embargo, estos endurecedores poliisocianatos a base de iPDI contienen funciones isocianato claramente menos reactivas que las de los poliisocianatos con estructuras alifáticas a base de HDI. Si se acelera el secado llamado físico, el proceso químico de reticulación, en cambio, se ralentiza claramente.

30 [0006] La presencia de funciones isocianato que no han reaccionado en los revestimientos así obtenidos provoca una plastificación de estos durante operaciones de pulido y de acabado. Hay una degradación de los revestimientos, incluso arrancamiento del film de pintura, creándose de este modo defectos de aspecto lo cual implica la aplicación de otra capa.

35 [0007] Por otro lado, una exposición demasiado rápida de estos revestimientos en condiciones húmedas implica la aparición de manchas blancuzcas debidas a la reacción con el agua de las funciones isocianato que no han reaccionado, lo cual hace de nuevo necesaria otra aplicación de pintura.

40 [0008] Por lo tanto, el problema que se plantea es el de acelerar el secado conservando al mismo tiempo las propiedades del revestimiento.

[0009] Son conocidos en especial de US6730405 poliisocianatos obtenidos por policondensación de diisocianato o triisocianato y su utilización para mejorar las velocidades de secado.

45 [0010] El objeto de la invención es suministrar un compuesto que permita aumentar la velocidad del secado conservando al mismo tiempo una buena reactividad de las funciones isocianato y por lo tanto un compuesto que permita responder al problema mencionado anteriormente.

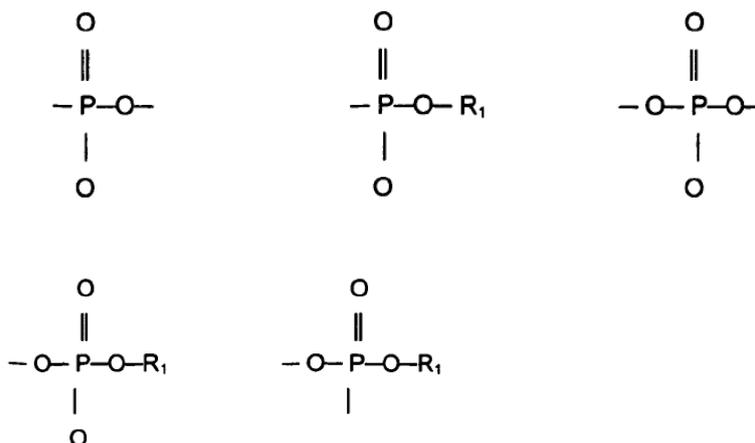
50 [0011] Con este objetivo, la invención se refiere a un compuesto con función isocianato, que presenta una media de grupos funcionales superior a 2, resultante de la reacción de un (poli)isocianato de media de grupos funcionales superior a 2 con al menos un compuesto X que comprende:

- o bien al menos una función $B(H)_n$ en la cual:

55 n es un número igual a 1 ó 2,

H es un hidrógeno lábil y

B designa O, S, N, siendo N un nitrógeno primario o secundario, $-C(=O)-O$, $-C(=O)-N$, o también los grupos



designando R1 un radical alquilo o aralquilo, eventualmente ramificado, o una cadena alquilo interrumpida por un heteroátomo;

- o bien al menos una función B'(H)_n en la cual:

n' es un número igual a 1, 2 o 3,

H es un hidrógeno lábil y B' designa -SiR₂R₃R₄, representando R₂, R₃, R₄ el oxígeno, un radical alquilo que lleva una función reactiva con el (poli)isocianato, un radical aralquilo, arilo, -O-alquilo u -O-aralquilo, siendo el número de radicales R₂, R₃, R₄ tal que n' pueda verificar correctamente la condición de más arriba; siendo X además un compuesto cicloalifático, aromático o heterocíclico que comprende al menos dos ciclos; al menos una función B(H)_n o B'(H)_n, preferentemente todas, están enlazadas directamente con un carbono del ciclo del compuesto X

y con como condición:

- que la reacción precitada se lleve a cabo con una relación de ponderación compuesto X/ [compuesto X + (poli)isocianato] de como máximo 50%.

[0012] La invención también se refiere a una composición del tipo endurecedor que se caracteriza por el hecho de que comprende al menos un compuesto del tipo de más arriba.

[0013] Otras características, detalles y ventajas de la invención aparecerán más completamente con la lectura de la descripción siguiente, así como diversos ejemplos concretos pero no limitativos destinados a ilustrarla.

[0014] Se precisa para la continuación de la descripción que, excepto indicación contraria, en los intervalos de valores que se dan, los valores de los extremos se incluyen.

[0015] El compuesto de la invención es con función isocianato, es decir que presenta en su estructura funciones isocianato, y puede poseer además funciones de tipo uretano, alofanato, urea, biuret, éster, carbonatos.

[0016] Además, este compuesto presenta una media de grupos funcionales superior a 2, más especialmente de al menos 2,5 y aún más especialmente de al menos 2,8. Según unos modos de realización preferidos, esta media de grupos funcionales puede ser de al menos 3, más especialmente de al menos 3,2 y, de una manera aún más preferente, de al menos 3,5. Esta media de grupos funcionales es generalmente de como máximo 20, más especialmente de como máximo 15 y aún más especialmente de como máximo 10.

[0017] Por este compuesto se entiende aquí y en el resto de la descripción por media de grupos funcionales y por función isocianato el número r:

$$r = Mn X [I]$$

Donde Mn es la masa molar media en número del compuesto con función isocianato,

[I] es la concentración en función isocianato expresada en moles/ g.

[0018] La masa Mn se determina por cromatografía por permeación de gel.

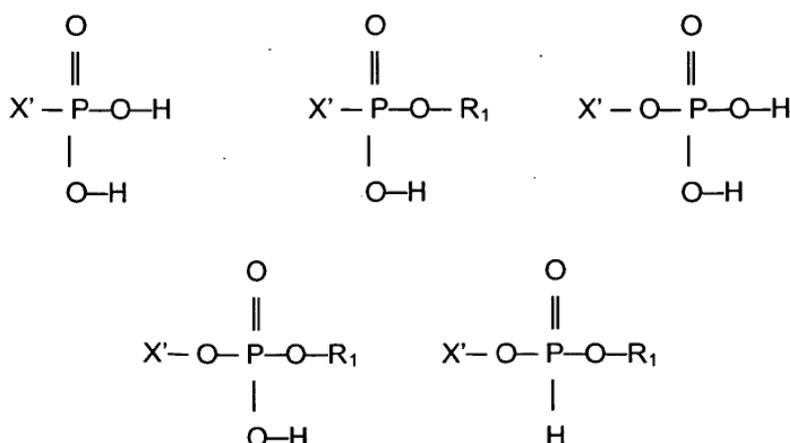
[0019] El compuesto de la invención es el producto de la reacción de al menos un compuesto X precitado con un (poli)isocianato. Se debe entonces comprender que la invención se aplica al caso en que se hace reaccionar el (poli)isocianato con una mezcla de varios compuestos X.

[0020] Tal como se indicó más arriba, el compuesto X debe presentar varias características.

[0021] Debe ante todo comprender al menos una función $B(H)_n$ o $B'(H)_n'$ en la cual H es un hidrógeno lábil y B designa diferentes átomos o grupo de átomos.

[0022] Así, B puede designar O, siendo la función BH OH en este caso; S, caso correspondiente a la función SH; N, siendo el nitrógeno primario o secundario, es decir que el átomo de nitrógeno lleva dos o un átomo de hidrógeno respectivamente y lo cual corresponde a las funciones NH_2 o NH respectivamente, pudiendo B ser también el agrupamiento $C(=O)-N$, lo cual corresponde para BH a la función $C(=O)-NH$ o $C(=O)-NH_2$ o siendo también $C(=O)-NHR'$, R' una cadena alquilo, eventualmente ramificada, o arilo, de 1 a 10 átomos de carbono generalmente. Los valores de B que se han mencionado aquí corresponden a unos modos de realización preferentes de la invención.

[0023] Por otro lado, tal como se indica más arriba, B puede designar un grupo que comprende fósforo, en cuyo caso, el compuesto X es por ejemplo un compuesto de fórmula



en la cual X' es el resto del compuesto X y R_1 es tal como se ha definido más arriba, precisando aquí que el radical alquilo o aralquilo comprende además especialmente como máximo 20 átomos de carbono, en especial de 1 a 10 átomos de carbono. En el caso en que R_1 designa una cadena alquilo interrumpida por un heteroátomo, esta cadena comprende un número de carbono que es generalmente de como máximo 60, más especialmente de como máximo 40 y aún más especialmente de como máximo 35. En este mismo caso, el heteroátomo puede ser más especialmente oxígeno y el número de heteroátomos está preferentemente comprendido entre 1 y 20. El grupo B tal como se ha definido en el presente párrafo es ventajoso en el caso de la utilización de los compuestos de la invención en composiciones en fase acuosa.

[0024] Se debe destacar finalmente que la invención se aplica obviamente a los caso en que X comprende varias funciones $B(H)_n$ o $B'(H)_n'$, pudiendo estas funciones ser idénticas o diferentes.

[0025] Este compuesto X presenta más especialmente una media de grupos funcionales igual o superior a 1 que puede estar por ejemplo comprendida entre 1 y 10 y más especialmente entre 1 y 5 y ventajosamente entre 1 y 3.

[0026] Esta media de grupos funcionales del compuesto X está determinada por el número r' :

$$r' = M'n \times [B(H)_n] \text{ ou } r' = M'n \times [B'(H)_n']$$

en el cual $M'n$ es la masa molar media en número del compuesto X, $[B(H)_n]$ y $[B'(H)_n']$ representan las concentraciones respectivas en función $B(H)_n$ y $B'(H)_n'$ expresadas en moles/ g. La masa $M'n$ se determina por cromatografía por permeación de gel. La concentración en función $B(H)_n$ o $B'(H)_n'$ se calcula con un procedimiento de potenciometría directa en el caso de las funciones para las cuales B es N, $-C(=O)-O$, $-C(=O)-N$ y los grupos que contienen fósforo precitados o indirecta para las otras funciones, consistiendo este procedimiento indirecto en hacer reaccionar la función $B(H)_n$ o $B'(H)_n'$ con anhídrido acético y luego dosificar de vuelta el ácido acético liberado. También se puede utilizar un procedimiento de análisis, tal como el RMN, para determinar esta concentración.

[0027] El compuesto X es por otro lado un compuesto orgánico de estructura cicloalifática, aromática o heterocíclica. Los ciclos que constituyen la estructura del compuesto X se pueden fusionar o ligar entre sí mediante unas cadenas alifáticas o también mediante un simple enlace. Este es el caso, tal como se indica más arriba cuando B designa un nitrógeno secundario. En el caso de cadenas alifáticas, estas son preferentemente cortas y eventualmente ramificadas, por ejemplo cadenas de como máximo 15 átomos de carbono, en especial de como máximo 10, más especialmente de como máximo 6 y aún más especialmente de como máximo 4 átomos de carbono. Estos ciclos pueden comprender cadenas alquilo cortas, eventualmente ramificadas, por ejemplo cadenas de como máximo 10 átomos de carbono, en especial de como máximo 6 átomos, más especialmente de como máximo 4 átomos y aún más especialmente de como máximo 2 átomos. Los ciclos también pueden ser biciclos.

[0028] El compuesto X comprende al menos dos ciclos, más especialmente al menos tres. En el caso de la realización de una mezcla de compuestos X, es preferible que al menos uno de estos compuestos sea un compuesto con al menos dos ciclos.

[0029] Puede tratarse finalmente de un compuesto en forma de partículas a base de un polímero reticulado.

[0030] Para la elección del compuesto X se tomarán preferentemente los compuestos de estructura rígida. Se entiende por estas las estructuras que están estéricamente ocupadas espacialmente o las estructuras con movilidad conformacional reducida o que son susceptibles de desarrollar enlaces inter o intra moleculares fuertes que pueden incluso conducir a unas tasas de cristalinidad elevadas, así que des estructuras reticuladas, o finalmente compuestos con temperaturas de fusión o de Tg elevadas, por ejemplo una Tg de al menos 0°C, más especialmente de al menos 20°C y aún más especialmente de al menos 40°C.

[0031] Para tener una estructura rígida en el sentido dado más arriba, se podrán utilizar muy especialmente los compuestos X en los cuales al menos una y preferentemente todas las funciones B(H)_n o B'(H)_n' están enlazadas directamente con un carbono del ciclo del compuesto X. Estos productos, tras la reacción con el (poli)isocianato, dan estructuras con movilidad conformacional reducida. Según un modo de realización particular cuando X presenta solamente un ciclo, la función B(H)_n o B'(H)_n está ligada directamente a un carbono de este ciclo.

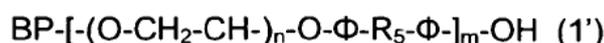
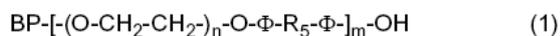
[0032] Según un modo de realización preferido de la invención, la función B(H)_n es la función OH. En este caso, se prefieren los compuestos con función OH secundaria o con función OH primaria pero ocupada espacialmente. Se entiende por « ocupada espacialmente » una función cuyo carbono en beta de la función OH está ramificado y portador de al menos de grupo alquilo con al menos un átomo de carbono. Como ejemplo de un este caso se pueden citar las estructuras neopentílica o isobutílica.

[0033] El compuesto X puede así seleccionarse de entre los dioles.

[0034] A continuación se darán ejemplos de compuestos del tipo diol que convienen bien en la realización de la invención.

[0035] Así, el compuesto X puede ser escogido entre los bisfenoles, eventualmente sustituidos, en especial A y F, y sus derivados hidrogenados. Se puede citar en especial el bisfenol A hidrogenado.

[0036] También se pueden mencionar los derivados polifenólicos con puente éter de los bisfenoles. Se entiende por ello los productos de fórmula (1) o (1'):



en la cual BP designa el resto de un radical bisfeno), Φ un núcleo bencénico, R₅ un radical alquilo lineal o ramificado, R'₅ un radical alquilo en C1-C5, tal como el metilo, y n y m números enteros, debiendo obviamente n tener preferentemente un valor reducido para conservar en el producto una estructura rígida, por ejemplo de como máximo 5, preferentemente de como máximo 3, y pudiendo m estar por ejemplo comprendido entre 1 y 10.

[0037] Los derivados hidrogenados de estos productos polifenólicos pueden también ser utilizados.

[0038] También se pueden mencionar como compuestos X con función OH, los derivados del ciclopentadieno, del dicitopentadieno y del triciclopentadieno, que pueden ser obtenidos por una reacción de hidroformilación de estos, del dicitopentadieno por ejemplo, seguida de una hidrogenación para obtener el alcohol policíclico correspondiente,

o incluso los derivados de los terpenos tales como el terpenilciclohexanol, y los derivados de la serie de los terpenos tales como los isobornilo, isocamfilo y isofenchilo. Se pueden citar como ejemplo de estos derivados el norbornadieno, el 5-etilidène-2-norborneno, el limoneno.

5 **[0039]** Se pueden utilizar los cicloalcanos con función OH, más especialmente el ciclohexano-diol, el triciclodecano-dimetanol, el triciclodecano-diol, el triciclohexilmetanol o incluso los derivados del terpenilciclohexanol o del isobornilciclohexanol, los derivados del adamantano para los triciclos condensados o la decaline-diol en los biciclos fusionados.

10 **[0040]** Además, convienen también en el marco de la invención, como compuestos X, los productos de reacción de ácidos carboxílicos con compuestos con función hidroxilo enmascarada. Por compuestos con función hidroxilo enmascarada, se entienden los compuestos con funciones epoxi; carbonato y en este caso, las funciones carbonatos cíclicos preferentemente, tal como el carbonato de glicerol; o incluso los compuestos con función dioxolano. Para esta última función, se puede citar como compuesto el 2,2 dimetil 1,3 dioxolano 4 metanol. La
15 reacción implicada aquí puede ser o bien una esterificación entre las funciones hidroxilo enmascaradas y las funciones carboxílicos, o bien una reacción por abertura de la función hidroxilo enmascarada con liberación de la función hidroxilo. Para este último caso, se puede citar más especialmente la reacción de los ácidos carboxílicos con los compuestos con función epoxi.

20 **[0041]** Los ácidos carboxílicos pueden ser en especial ácidos de fórmula R_4COOH en la cual R_4 es un radical alifático, cíclico, policíclico, aromático o heterocíclico, eventualmente ramificado o sustituido.

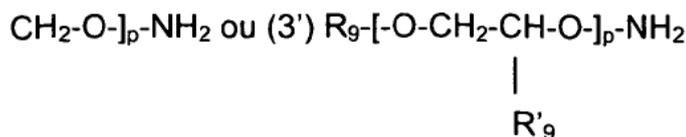
[0042] Los compuestos con función epoxi pueden ser alifáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos y pueden contener al menos una función derivada de las funciones carboxílicas (funciones éster o amida). Estos compuestos pueden llevar eventualmente sustituyentes que son cadenas alquilo eventualmente ramificadas. Se prefieren los compuestos epoxi que tienen al menos un ciclo.

[0043] A título de ejemplos, se pueden citar para los ácidos carboxílicos los ácidos acético, propiónico, isobutírico, trimetil 2,2,2 acético (pivalico), benzoico, ciclohexanoico, tereftálico, ftálico, ciclohexanodicarboxílico.

30 **[0044]** Aún a título de ejemplos, se pueden citar para los compuestos epoxi el óxido de estireno, la epíclorhidrina y sus derivados, el óxido de ciclohexeno, el exo-2,3 epoxinorbomane (biciclo), el 3,4 epoxiciclohexanocarboxilato de el hidroximetil 3,4 epoxiciclohexano, el metil 3,4 epoxiciclohexano carboxilato, el bis 3,4 epoxiciclohexanocarboxilato de 1,3 dimetilpropano 1,3 diol.

35 **[0045]** Como compuesto X con función OH, también se puede emplear el producto de la reacción de un compuesto con función(es) epoxi con un fosfato de fórmula (2) $(O)P(OR_6)(OR_7)(OR_8)$ en la cual R_6, R_7, R_8 , son idénticos o diferentes y designan el hidrógeno, un radical alquilo, lineal o ramificado, en especial que comprende de 1 a 25 átomos de carbono, un radical cicloalifático, un radical aromático, un radical aralquilo, una cadena polioxilalquilenos cuyo número de motivos oxialquilenos lineales o ramificados está comprendido entre 1 y 25 y cuyo número de carbonos de la cadena alquilenos está comprendido entre 2 y 6, pudiendo esta cadena polioxilalquilenos ser, preferentemente, sustituida en sus funciones terminales por una cadena alquilo, lineal o ramificada, preferentemente en C_1-C_{20} o por una cadena aralquilo, eventualmente ramificada, cuyo número de carbonos puede estar comprendido entre 7 y 20; y con como condición en la fórmula (2) que al menos uno de R_6, R_7, R_8 sea un átomo de hidrógeno. Para los compuestos de fórmula (2) se prefieren aquellos que comprenden un ciclo.

[0046] También se puede utilizar como compuesto X el producto de la reacción de un compuesto con función epoxi con un poliaminoéter de fórmula (3) $R_9-[-O-CH_2-$



50 o también de fórmula (4) $R_9-[-O-CH_2-CH_2-O-]_q-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$, siendo R_9 el hidrógeno, un radical alquilo, en especial en C_1-C_4 , un radical $CH_2CH_2NH_2$ o $CH_2CH(CH_3)_nH_2$, siendo R'_9 un radical alquilo, en especial en C_1-C_4 , siendo p y q números enteros comprendidos entre 2 y 10, preferentemente entre 2 y 5; o incluso el producto de la reacción de un compuesto con función epoxi con la morfolina o un derivado de esta.

55 **[0047]** Tal como se indica más arriba, el compuesto de la invención resulta de la reacción de un compuesto X tal como se ha descrito más arriba con un (poli)isocianato de media de grupos funcionales superior a 2.

60 **[0048]** Por (poli)isocianato de media de grupos funcionales superior a 2, se entienden los compuestos que presentan al menos un ciclo isocianurato, un motivo biuret, una función alofanato o incluso una función aciluro. Se entienden

también los compuestos que presentan al menos un ciclo uretidinediona, y los isómeros de los isocianuratos, tales como el iminooxadiazinediona. Estos compuestos pueden ser obtenidos por homo o heterocondensación de monómeros escogidos entre los monómeros isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos, aromáticos y heterocíclicos y en especial entre estos los di-isocianatos y los tri- isocianatos;

5 **[0049]** Como ejemplos no limitativos de isocianatos alifáticos y cicloalifáticos se pueden citar los productos siguientes:

- 10 - 1,6-hexametileno di-isocianato (HDI),
- 1,12-dodecano di-isocianato,
- ciclobutano-1,3- di-isocianato,
- ciclohexano-1,3 y/o 1,4- di-isocianato,
- 1,-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil ciclohexano (isoforona di-isocianato) (IPDI),
- los isocianatometil di-isocianatos, en especial el 4-isocianatometil-1-8 di-isocianato (TTI),
- 15 - 2,4 y/o 2,6-hexahidrotolulileno di-isocianato (H₆TDI),
- hexahidro-1,3 y/o 1,4-fenileno di-isocianato,
- perhidro 2,4' y/o 4,4' -difenilmetano di isocianato (H₁₂MDI), y en general los productos de hidrogenación de los precursores aromáticos, aminas o carbamatos,
- los bis-isocianometilciclohexano (en especial 1,3 y 1,4) (BIC),
- 20 - los bis-isocianometilnorbornano (NBDI),
- 2-metilpentametileno 1, 5 di isocianato (MPDI)
- los tetrametilxilileno di isocianato (TMXDI)
- los esterres de la lisina di- o tri isocianato (LDI o LTI).
- los triisocianatos tales como el 4 isocianato metilo - 1,8 octametileno diisocianato

25 **[0050]** Como ejemplos no limitativos de isocianatos aromáticos, se pueden citar:

- 30 - el 2,4- y/o el 2,6-tolulileno di-isocianato (TDI),
- 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"-triisocianato, y
- los oligómeros del MDI o TDI.

35 **[0051]** Se prefiere sin embargo utilizar solamente en cantidades limitadas los derivados aromáticos puesto que estos pueden conducir a unos revestimientos que pueden padecer una coloración en el transcurso del envejecimiento, en especial en caso de exposición a la radiación ultravioleta, por ejemplo el ultravioleta solar. Es por ello que se prefieren generalmente los derivados alifáticos y cicloalifáticos en los que al menos una de las funciones NCO, preferentemente dos, no está directamente hibridada en el ciclo alifático.

40 **[0052]** Como se verá más adelante, también es posible utilizar (poli)isocianatos tales como los definidos más arriba y que se hacen además hidrófilos por hibridación de un aditivo de hidrofiliación conveniente.

45 **[0053]** Se utilizan más especialmente en el marco de la presente invención los (poli)isocianatos que presentan una media de grupos funcionales de al menos 2,5 y aún más preferentemente de al menos 3. Generalmente, la media de grupos funcionales es de como máximo 30, más especialmente de como máximo 15 y aún más especialmente de como máximo 10, por ejemplo puede estar comprendida entre 3 y 6.

50 **[0054]** Los (poli)isocianatos pueden ser utilizados en mezcla con los monómeros precitados pero, en este caso, la concentración de monómero es de como máximo 50%, en especial de como máximo 30%, más especialmente de como máximo 20% y aún más especialmente de como máximo 10%.

55 **[0055]** Se prefiere también utilizar los (poli)isocianatos de reducida viscosidad, es decir de viscosidad de como máximo 40000 mPa.s, más especialmente de como máximo 20000 mPa.s, aún más especialmente de como máximo 10000 mPa.s, preferentemente de como máximo 5000 mPa.s y aún más preferentemente de como máximo 2500 mPa.s. Esta viscosidad corresponde a una medida hecha a 100% de extracto seco a 25°C.

[0056] Los compuestos con función isocianato de la invención se obtienen haciendo reaccionar un compuesto X con un (poli)isocianato del tipo como los descritos más arriba.

60 **[0057]** Esta reacción se lleva a cabo con una relación de ponderación compuesto X/ [compuesto X + (poli)isocianato] de como máximo 50%. Esta relación puede ser en especial de como máximo 40%, más especialmente de como máximo 25% y aún más especialmente de como máximo 20%. Generalmente es de al menos 1%, más especialmente de al menos 2% y aún más especialmente de al menos 5%.

65 **[0058]** Se escogen los valores respectivos del número de grupos funcionales del compuesto X y del (poli)isocianato de una manera que como producto de la reacción se obtenga un compuesto que debe poder ser formulable, es decir

utilizable en las condiciones de la aplicación buscada. Se entiende por formulable un producto que generalmente presenta 70% de extracto seco y a 25°C una viscosidad de como máximo 20000 mPa.s, más especialmente de como máximo 10000 mPa.s y preferentemente de como máximo 6000 mPa.s. Se debe comprender que este valor solamente se ha determinado aquí a título de ejemplo y que no puede ser considerado como limitativo.

5 [0059] Las condiciones en las cuales puede llevarse a cabo la reacción entre el compuesto X y (poli)isocianato se describirán a continuación con más detalle.

10 [0060] En general, el procedimiento se lleva a cabo de tal manera que el ratio molar B(H)_n/NCO esté comprendido entre 1 y 50 % preferentemente entre 2 y 30 % y ventajosamente entre 3 y 25%. Estos ratios son escogidos por el experto en la materia en función de la masa molecular, de el número de grupos funcionales de cada uno de los productos implicados y de los compuestos que se desea obtener.

15 [0061] De una manera general también, la síntesis de los compuestos de la invención se realiza según una reacción clásica de las funciones isocianato con las funciones B(H)_n a una temperatura comprendida entre 20 y 200°C, preferentemente a una temperatura comprendida entre 25 y 150°C. En determinados casos, se puede añadir un catalizador, en general estos catalizadores son unos compuestos organometálicos con actividad ácido de Lewis. Se pueden así citar los derivados de el estaño como el dibutil dilaurato de estaño, el dibutil diacetato de estaño, los acetilacetatos de zirconio o de aluminio o los acilatos (acetato, octoato..) de bismuto, no siendo esta lista de catalizadores limitativa.

20 [0062] La cantidad de catalizador útil para la obtención de los compuestos de la invención puede estar comprendida entre 0 y 1000 ppm, ventajosamente entre 0 y 500 ppm y aún más preferentemente entre 0 y 250 ppm con respecto a la cantidad de (poli)isocianatos.

25 [0063] Las síntesis se llevan a cabo en masa o en disolvente en función de la viscosidad del compuesto final obtenido. El disolvente de síntesis se escoge generalmente de entre los esteres tales como el acetato de n-butilo, el acetato de tercio-butilo, los disolventes aromáticos tales como el SOLVESSO 100, las cetonas tales como la metil-isobutilo cetona.

30 [0064] Se puede destacar que es posible proceder a una destilación del compuesto X así como del disolvente de síntesis precitado para eliminar lastrazas residuales de agua en el medio de reacción.

35 [0065] Después de las generalidades presentadas más arriba, a continuación se describirá la síntesis de los compuestos con más detalle en función del tipo de compuesto con función isocianato que se desea preparar. En la descripción que sigue la tasa de funciones isocianato consumida se expresa en % y corresponde a la fórmula siguiente:

$$(T \text{ NCO départ} - T \text{ NCO arrivée} / T \text{ NCO départ}) \times 100$$

40 [0066] donde T NCO de partida representa el valor del título en funciones isocianato de la mezcla de reacción de partida y T NCO de llegada representa el valor del título en funciones isocianato de la mezcla de reacción al tiempo de mesure.

45 [0067] La medida de la tasa de funciones isocianato consumidas se hace según la norma NF T 52-132 que es un procedimiento por dosificación con la N,N dibutilamina (DBA).

50 [0068] A partir de este dosificación también se puede estimar la tasa de transformación en compuesto isocianato de partida. Cuando una función isocianato de este compuesto isocianato ha sido transformada en el transcurso de la reacción entonces también se consume la molécula de este isocianato. Así, para el monómero hexametileno diisocianato que es un diisocianato, la tasa de transformación en isocianato corresponde a aproximadamente el doble del valor encontrado para el título en funciones isocianato.

[0069] En el caso de un compuesto según la invención con función isocianato pero también con función uretano, el procedimiento de preparación comprende las etapas siguientes:

- 55 (a) introducción en un reactor dotado de un sistema de agitación y de los equipos de control del o de la mezcla de (poli)isocianato(s);
 (b) adición eventual de disolvente;
 (c) adición al (poli)isocianato o a la mezcla de (poli)isocianatos del compuesto X o de la mezcla de compuestos X con función B(H)_n, siendo (B(H)_n en el caso presente (preparación de un compuesto con funciones isocianato/uretano) una función OH;
 60 (d) puesta de la mezcla de reacción bajo corriente de un gas inerte tal como nitrógeno o argón;

(e) adición eventual a la mezcla de los aditivos de reacción tales como antioxidantes o agentes de estabilización del tipo triarilo o triarilo fosfitos o compuestos aromáticos fenólicos ocupados espacialmente tales como los 2,6 di tercio butilo fenol o derivados oligoméricos de estos compuestos;

(f) reacción a una temperatura comprendida entre 80 y 130°C hasta que la tasa de transformación en funciones isocianato sea igual a la cantidad molar de funciones B(H)_n a hacer reaccionar. Así, en el caso presente (formación de enlaces uretanos) la cantidad de funciones isocianato consumidas será igual a al menos 90 % de la cantidad molar de funciones B(H)_n, preferentemente superior a 95% de esta cantidad y aún más preferentemente igual a la cantidad total de funciones B(H)_n introducida.

(g) recuperación del producto una vez alcanzada la tasa de transformación.

[0070] En el caso de un compuesto según la invención con función isocianato(s) pero también con función alofanato(s), el procedimiento de preparación emplea, de nuevo aquí, un compuesto X (o una mezcla de compuestos X) con función OH.

[0071] El procedimiento comprende las etapas (a) a (e) descritas más arriba así como una etapa de adición, tras la etapa (d), de un catalizador ácido de Lewis (dibutil dilaurato de estaño o acetilacetato de zirconio) en las cantidades indicadas de más arriba.

[0072] El procedimiento comprende además una etapa (f) de reacción que se lleva a cabo aquí a una temperatura comprendida entre 100 y 150°C hasta que la tasa de transformación en funciones isocianato sea igual a aproximadamente dos veces la cantidad molar de funciones B(H)_n a hacer reaccionar. Efectivamente, un compuesto con función alofanato es el producto de reacción de un compuesto con función isocianato en un compuesto con función uretano, siendo este último él mismo el fruto de la reacción de un compuesto con función isocianato en un compuesto con función hidroxilo. Para obtener la transformación en alofanato se consumen entonces en teoría dos moles de función isocianato para un mol de función OH y, en la práctica aquí, se lleva a cabo la reacción para consumir una cantidad de funciones isocianato igual a al menos un mol y comprendida entre una y dos, esto en función de las propiedades que se desee obtener para el compuesto X.

[0073] La síntesis de compuestos con función isocianato que comprenden además funciones ureas emplea compuestos X en los que B(H)_n es sea una amina primaria o una amina secundaria. El procedimiento de preparación se desarrolla de la misma manera que para las síntesis de los compuestos con funciones isocianato y uretanos con la diferencia de que la temperatura de reacción está comprendida entre la temperatura ambiente y 80°C. La reacción no precisa de catalizadores específicos. La reacción se detiene cuando la tasa de transformación en funciones isocianato es igual a la cantidad molar de funciones B(H)_n (en el caso presente amina primaria o secundaria) a hacer reaccionar. Así, en el caso presente de formación de enlaces ureas, la cantidad de funciones isocianato consumidas será igual a al menos 90 % de la cantidad molar de funciones B(H)_n o B'(H)_n', preferentemente a al menos 95% de esta cantidad y aún más preferentemente igual a la cantidad total de funciones B(H)_n introducida.

[0074] La síntesis de compuestos poliisocianatos con función isocianato que comprenden además funciones biuret emplea compuestos X en los que B(H)_n es o bien una amina primaria o una amina secundaria. Se procede de la misma manera que para las síntesis de los compuestos con funciones isocianato y uretanos con la diferencia de que la temperatura de reacción está comprendida entre 100 y 150°C. La reacción puede catalizarse por adición de compuestos ácidos tales como el ácido propiónico o dialquilos fosfatos. Un compuesto biuret es el producto de reacción de un compuesto isocianato en un compuesto con función urea y este último es él mismo el producto de reacción de un compuesto con función isocianato en una amina. Para obtener la transformación en biuret, se consumen por lo tanto en teoría dos moles de función isocianato para un mol de función amina y, en la práctica aquí, se lleva a cabo la reacción para consumir una cantidad de funciones isocianato igual a al menos un mol y comprendida entre una y dos, esto en función de las propiedades que se desea obtener para el compuesto X.

[0075] En el caso de los compuestos X cuyas funciones B(H)_n son funciones SH, se utilizará entonces el mismo tipo de procedimiento que el descrito para la obtención de los compuestos con funciones isocianato y uretanos. El consumo de las funciones isocianato será el mismo que para el de las funciones uretanos si nos detenemos en el estadio de los compuestos tio-uretanos. Corresponderá a la tasa de transformación de las funciones NCO del procedimiento alofanatos si se busca obtener compuestos tioalofanatos.

[0076] En lo que respecta a los compuestos X cuyas funciones B(H)_n son funciones amidas el proceso será el mismo excepto que las condiciones operativas serán una temperatura de reacción comprendida entre 100 y 150°C, y la presencia eventual de un catalizador ácido de Lewis. La reacción se para cuando la tasa de transformación en funciones isocianato es igual a la cantidad molar de funciones B(H)_n (aquí amida primaria o secundaria) que se desea hacer reaccionar. Las funciones amidas pueden resultar de una reacción entre las funciones isocianato y las funciones ácidos.

[0077] En el caso de compuestos X con funciones B(H)_n o B'(H)_n' diferentes se adaptarán las condiciones operativas al compuesto que se desea obtener. De una manera general, se notará que las condiciones de reacciones de un compuesto con función isocianato con un compuesto con hidrógeno lábil del tipo compuesto X son bien conocidas

donde n y s, semejantes o diferentes, representan un entero escogido entre 5 y 30 ventajosamente entre 5 y 25, preferentemente entre 9 y 20 (intervalos cerrados, es decir que comprende los extremos); donde R₁ y R₂, semejantes o diferentes, representan un radical hidrocarbonado, ventajosamente escogido entre los arilos y los alcoxilos eventualmente sustituidos en especial por un átomo de halógeno en especial flúor.

[0085] En el caso de un segundo modo de realización, la composición del tipo endurecedor contiene un aditivo hidrófilo del tipo reactivo, es decir que este aditivo está presente en la composición pero estando hibridado con el compuesto con función isocianato de la composición. En el caso de este segundo modo de realización se pueden concebir varias variantes.

[0086] Según una primera variante, se escoge un compuesto X específico, es decir un compuesto X hidrófilo que se hace reaccionar con un (poli)isocianato de la manera descrita más arriba. Como compuestos X de este tipo, se pueden utilizar aquellos con función OH, provenientes de la reacción de un compuesto con función(s) epoxi con un fosfato de fórmula (2) así que aquellos provenientes de la reacción de un compuesto con función epoxi con un poliaminoéter de fórmula (3) o de fórmula (4) que se han descrito más arriba. En este último caso, se obtiene una composición que es o bien auto emulsionable o bien, si no lo es en un grado suficiente, que puede serlo por adición suplementario a la composición de un aditivo hidrófilo no reactivo del tipo descrito más arriba.

[0087] Según otra variante de este segundo modo de realización, el aditivo hibridado puede ser aportado por el propio (poli) isocianato. Como aditivos hibridables en los (poli)isocianatos, se pueden citar los aditivos hidrófilos mencionados en la patente US 4663377 a cuyas enseñanzas se podrá recurrir. Se puede hacer reaccionar el (poli)isocianato así tratado con un compuesto X hidrófobo y en este caso se vuelve a obtener una composición que es o bien autoemulsionable o bien, si no lo es en un grado suficiente, que puede hacerse por adición de un aditivo hidrófilo del tipo no reactivo tal como se describió anteriormente.

[0088] Finalmente, también es posible hacer reaccionar un (poli)isocianato hibridado con el aditivo hidrófilo con un compuesto X él mismo hidrófilo para obtener asimismo una composición autoemulsionable o a la cual también se le puede mejorar la propiedad de autoemulsificación de la manera descrita más arriba.

[0089] La invención también abarca un procedimiento de preparación de un revestimiento en un sustrato que se caracteriza por el hecho de que se mezcla una composición del tipo endurecedor, tal como se describió más arriba, con al menos un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil escogida entre las funciones hidroxilo, amina primaria, amina secundaria y la función SH o con un compuesto que contiene funciones precursoras susceptibles de liberar funciones hidroxilo; y se aplica la mezcla obtenida al sustrato. La reticulación se desarrolla a continuación.

[0090] Se trata de hecho de un procedimiento de preparación de un revestimiento a base de poliuretano por reacción de un endurecedor con una resina, procedimiento bien conocido por el experto en la materia.

[0091] Hay que destacar que la reticulación del compuesto endurecedor de la invención también puede hacerse en él mismo por la acción del agua de la atmósfera.

[0092] La mezcla precitada de la composición del tipo endurecedor y del compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil se hace en presencia de un disolvente y también generalmente y de una manera conocida del experto en la materia en presencia de aditivos orgánicos o inorgánicos, tal como un aditivo de reología, un disolvente, un espesante, unos agentes de superficie, unos catalizadores, en función de las propiedades buscadas.

[0093] También se puede, durante la formación de la mezcla, añadir otros compuestos tales como resinas aminoplásticas (resina « aminoplast ») o epoxi.

[0094] Preferentemente, los compuestos se escogen de entre los polioles que se pueden utilizar solos o en mezcla. Estos pueden ser ventajosamente polímeros acrílicos, poliésteres, poliuretanos o híbridos de estos polímeros. Se pueden mencionar también los poliéteres que sin embargo no son preferidos.

[0095] Como funciones precursoras susceptibles de liberar funciones hidroxilo, se pueden citar las funciones epoxi, carbonatos o dioxolano. Estos funciones precursoras liberan las funciones hidroxi por reacción con un nucleófilo adecuado tal como una amina o agua, eventualmente en presencia de un catalizador que puede ser un compuesto ácido o un ácido de Lewis en una cantidad en peso que puede estar comprendida por ejemplo entre 50 y 5000 ppm, más especialmente entre 100 y 500 ppm, cantidad expresada en peso de catalizador con respecto al extracto seco de la composición del tipo endurecedor y del compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil.

[0096] Una vez depositada la mezcla precitada, la reacción entre la composición del tipo endurecedor y el compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil puede hacerse a temperatura ambiente o, más generalmente en caliente a una temperatura que puede estar comprendida entre 30°C y 300°C, preferentemente entre 40°C y 250°C y aún más preferentemente entre 50°C y 150°C. La temperatura y el tiempo de reticulación se

adaptan en función del sustrato. En el caso de sustratos sensibles a la temperatura se utilizarán más especialmente catalizadores de reticulación.

5 [0097] El sustrato puede ser un sustrato metálico por ejemplo de aluminio o acero, en particular en acero inoxidable. Este puede ser también un sustrato de polímero plástico. El sustrato puede ser un elemento de carrocería automóvil por ejemplo. El sustrato también puede ser un sustrato de madera o papel. Por otro lado, el sustrato puede comprender de antemano una capa protectora del tipo pintura o barniz.

10 [0098] El compuesto de la invención tiene propiedades de aceleración de secado.

[0099] Por ello, la invención también cubre la utilización de este compuesto como acelerador de secado en un procedimiento de preparación de un revestimiento en un sustrato, procedimiento en el cual se mezcla una composición de tipo endurecedor que comprende dicho compuesto con un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil escogida de entre las funciones hidroxilo, amina primaria, amina secundaria y la función SH y donde se deposita la mezcla así obtenida en el sustrato.

[0100] Lo que se ha dicho más arriba con respecto al compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil, del procedimiento de preparación del revestimiento y del sustrato se aplica obviamente aquí.

20 [0101] Además, se notará que el compuesto de la invención, aparte de la propiedad de aceleración de secado, permite obtener más rápidamente otras propiedades tales como la dureza y la resistencia química. De este modo puede ofrecer un buen compromiso de propiedades, en especial puede presentar también una duración de vida en bote (*pot life*) mejorada.

25 [0102] A continuación se van a dar unos ejemplos.

[0103] Los productos utilizados en estos ejemplos son los siguientes:

30 - TOLONATO HDT LV2: poliisocianato con base HDI sobre una base isocianurato de baja viscosidad vendido por la empresa RHODIA, de concentración en función isocianato del orden de 22,5 % y de viscosidad de aproximadamente 600 +/- 150 mPa.s a 25°C, número de grupos funcionales con función isocianato del orden de 3,3

- TOLONATO HDT: poliisocianato con base HDI sobre una base isocianurato vendido por la empresa RHODIA, de concentración en función isocianato del orden de 22 % y de viscosidad de 2400 +/- 400 mPa.s a 25°C, número de grupos funcionales con función isocianato del orden de 3,6

35 - TOLONATO XFD 90 B: poliisocianato con base HDI sobre una base isocianurato vendido por la empresa RHODIA, de concentración en función isocianato del orden de 17,4 % aproximadamente y de viscosidad de 2000 +/- 1000 mPa.s a 25°C

- TOLONATO HDB: poliisocianato con base HDI sobre una base biuret vendido por la empresa RHODIA, de concentración en función isocianato de 22% en peso, de viscosidad de 9000 +/- 2000 mPas a 25° y de número de grupos funcionales 3,7.

40 - TOLONATO HDB LV: poliisocianato con base HDI sobre una base biuret de baja viscosidad vendido por la empresa RHODIA, de concentración en función isocianato del orden de 23,5 %, de viscosidad de 2000 +/- 500 mPa.s a 25°C, de número de grupos funcionales con función isocianato del orden de 3,5

45 - Bisfenol A hidrogenado: 2,2 Bis (4 hidroxil ciclohexil) propano (HBPA) incluso llamado 4,4' isopropilideno dicitclohexanol (RN caso: 80-04-6), peso molecular 240g, producto sólido suministrado por la empresa MARUZEN constituido por dos ciclos conectados entre sí por una cadena alifático ramificado de 3 carbonos y que tienen dos funciones hidroxilo secundario. El número de grupos funcionales OH es de 2.

- Triclododecano di metanol (TCDM): mezcla líquida viscosa de isómeros vendido por la empresa CELANESE, cuyos compuestos están constituidos por 3 ciclos enlazados y de dos funciones hidroxilo primarias. El número de grupos funcionales OH es de 2.

50 - RHODIANTAL: Isobornil ciclohexanol (IBCH). Mezcla líquida viscosa de isómeros vendido por la empresa RHODIA cuyos compuestos están constituidos por 3 ciclos de los cuales 2 están enlazados portadores de cadenas alifáticas con 1 carbono y 1 ciclo unido con los dos otros por un simple enlace, siendo este ciclo portador de una única función hidroxilo secundario. El peso molecular medio estando de 236,4g. El índice de hidroxilo está comprendido entre 215 y 235 mg KOH /g.

- Acetato de n butilo: AcO n Butilo

- JONCRIL SCX 922: polioli acrílico con 80% de extracto seco y a 4,2% en OH

- SYNOCURE 852 BA 80: polioli acrílico con 80% de extracto seco y a 4,1% en OH

- DBDL: dibutil-dilaurato de estaño

60 EJEMPLO 1

[0104] Este ejemplo se refiere a la preparación de un compuesto según la invención con función isocianato y que comprende además de funciones uretanos.

65

ES 2 444 005 T3

[0105] En un reactor se carga sucesivamente bajo corriente de nitrógeno 450,5 g de TOLONATO HDT LV2, 48,5 g de HBPA (0,203mole) y 111,8 g de acetato de n butilo. El título NCO del TOLONATO HDT LV2 de partida es de 0,537 mol para 100 g. El ratio HBPA / (HBPA + isocianato de partida) es de 9,72 %.

5 **[0106]** La mezcla se calienta a 120°C durante 3 horas. El título NCO pasa de 0,537 mol para 100 g para el TOLONATO HDT LV2 de partida a 0,331 para la mezcla de reacción al final de la reacción.

[0107] Se recuperan 610,8 g de formulación de compuesto según la invención a 82 % de extracto seco en el acetato de n butilo.

10 **[0108]** El título NCO de la formulación de compuesto según la invención es de 0,33 mol para 100 g. Su viscosidad es de 1305 mPa.s a 25°C para un extracto seco de 82 % en el acetato de n butilo.

15 **[0109]** El producto se separa por cromatografía por permeación de gel (GPC) en una columna polímero gel utilizando como disolvente de elución el diclorometano y analizado por infrarrojos.

[0110] La tasa de monómero HDI residual dada por GPC es de 0,48%.

20 **[0111]** El número de grupos funcionales de funciones NCO es de 4.

EJEMPLOS 2 y 3

[0112] Estos ejemplos se refieren a la preparación de compuestos según la invención con función isocianato y que comprende además funciones uretanos.

25 **[0113]** Se procede como para el ejemplo 1 pero se hacen variar las condiciones operativas y el ratio HBPA/ (poliisocianato de partida +HBPA). Los resultados se presentan en la tabla 1 siguiente.

Tabla 1

| Ejemplo | Q1 (g) | Q2 (g) | R % | T /t | ES (%) | Ti | Viscosidad a 25°C en mPa.s | Ta |
|---------|--------|--------|-----|-------------------------------------|--------------------|-------|----------------------------|------|
| 2 | 1042 | 76,8 | 6,9 | 120°C 30 mn + 100°C/ 2H | 100 | 0,466 | 8135 | 0,2 |
| 3 | 432,7 | 47,5 | 9,9 | 130°C 30 mn + 1 H 120°C + 3H15100°C | 85,7 Ac O n Butilo | 0,356 | 2079 | 0,28 |

Q1: Cantidad de TOLONATO HDT LV2

Q2: Cantidad de HBPA

R: Ratio de ponderación HBPA/ (HBPA+ HDT LV2)

T: Temperatura de reacción; t: tiempo de reacción

ES: extracto seco

Ti: título NCO en mol para 100g

Ta: tasa de monómero HDI residual

30

EJEMPLO 4

[0114] Este ejemplo se refiere a la preparación de un compuesto según la invención con función isocianato y que comprende funciones alofanatos

35

[0115] En un reactor se carga sucesivamente bajo corriente de nitrógeno 372,4 g de TOLONATO HDT LV2, de 27,4 g d'HBPA (0,114 mol). Se añaden 200 ppm de dibutil dilaurato de estaño con respecto al TOLONATO HDT LV2. El título NCO del TOLONATO HDT LV2 de partida es de 0,55 mol para 100 g. El ratio de ponderación HBPA/(HBPA + isocianato de partida) es de 6,85 %.

40

[0116] La mezcla se calienta a 110°C durante 48h. El título NCO de la mezcla de reacción al final de la reacción es de 0,377 mol para 100g.

[0117] Se recuperan 400g.

45

[0118] El título NCO de la formulación de compuesto según la invención con funciones alofanatos es de 0,377 mol para 100g. Su viscosidad es de 14 000 mPa.s a 25 °C y a 90 % de extracto seco en el acetato de n butilo y 800 mPa.s a 25°C para un extracto seco de 70% en el acetato de n butilo.

50

[0119] El producto se separa por cromatografía por GPC en una columna polímero gel utilizando como disolvente de elución el diclorometano y analizado por infrarrojos.

[0120] La tasa de monómero HDI residual dada por GPC es de 0,5 %.

[0121] El número de grupos funcionales en funciones NCO es de 8.

EJEMPLO 5

5 [0122] Este ejemplo se refiere a la preparación de un compuesto según la invención con función isocianato y que comprende funciones uretanos.

[0123] Se procede como para el ejemplo 1 pero utilizando el iBCH en lugar y sustitución del HBPA.

10 [0124] En un reactor se cargan sucesivamente baja corriente de nitrógeno 459 g de TOLONATO HDT LV2, 46,3 g de iBCH (0,196 mol). El título NCO del TOLONATO HDT LV2 de partida es de 0,55 mol para 100 g. El ratio de ponderación IBCH./ (IBCH + isocianato de partida) es de 9,2 %.

15 [0125] La mezcla se calienta a 110°C durante 7 horas 30. El título NCO pasa de 0,496 mol para 100 g para el medio de reacción de partida a 0,466 mol para 100 g al final de la reacción.

[0126] Se recuperan 482 g de producto.

20 [0127] El título NCO de la formulación de compuesto según la invención con función uretano es de 0,466 mol para 100 g. Su viscosidad es de 2057 mPa.s a 25°C.

[0128] El producto se separa por cromatografía por GPC en una columna polímero gel utilizando como disolvente de elución el diclorometano y analizado por infrarrojos.

25 [0129] La tasa de monómero HDI residual dada por GPC es de 0,2%.

[0130] El número de grupos funcionales en funciones NCO es de 3.

EJEMPLO 6

30 [0131] Este ejemplo se refiere a la preparación de un compuesto según la invención con función isocianato y que comprende funciones uretanos.

35 [0132] Se procede como para el ejemplo 5 pero utilizando el TOLONATO HDT en lugar del TOLONATO HDT LV2.

[0133] En un reactor se cargan sucesivamente bajo corriente de nitrógeno 374,4 g de TOLONATO HDT (1,95 mol de NCO), 38,1 g de iBCH (0,16 mol). El título NCO del TOLONATO HDT de partida es de 0,52 mol para 100 g. El ratio de ponderación IBCH / (IBCH + isocianato de partida) es de 9,2 %.

40 [0134] La mezcla se calienta a 110°C durante 6 horas 15. El título NCO pasa de 0,471 mol para 100 g para el medio de reacción de partida a 0,435 mol para 100 g al final de la reacción.

[0135] Se recuperan 389,7 g de producto.

45 [0136] El título NCO de la formulación de compuesto según la invención con función uretano es de 0,435 mol para 100g. Su viscosidad es de 8498 mPa.s a 25°C para un extracto seco de 100%.

[0137] El producto se separa por cromatografía por GPC en una columna polímero gel utilizando como disolvente de elución el diclorometano y analizado por infrarrojos.

50 [0138] La tasa de monómero HDI residual dada por GPC es de 0,2%.

[0139] El número de grupos funcionales en funciones NCO es de 3,5.

EJEMPLO 7

[0140] Este ejemplo se refiere a la preparación de un compuesto según la invención con función isocianato que comprende funciones uretano.

60 [0141] Se procede como para el ejemplo 1 pero utilizando el Triciclodecano dimetanol (TCDM) en lugar y sustitución del HBPA.

65 [0142] En un reactor se cargan sucesivamente bajo corriente de nitrógeno 300 g de TOLONATO HDT LV2, 21,6 g de TCDM (0,11 mol). El título NCO del TOLONATO HDT LV2 de partida es de 0,55 mol para 100 g. El ratio TCDM / (TCDM + isocianato de partida) es de 6,7 %.

[0143] La mezcla se calienta a 80°C durante 2H. El porcentaje de funciones isocianato consumida es de 13,3 %.

[0144] Se recuperan 320 g de producto.

5 **[0145]** El título NCO de la formulación de compuesto según la invención con funciones uretanos es de 0,444 mol para 100g. Su viscosidad es de 1220 mPa.s a 25°C.

EJEMPLO 8

10 **[0146]** Este ejemplo se refiere a la preparación de un compuesto según la invención con función isocianato y que comprende funciones uretanos y biuret. En un reactor tricol, se cargan sucesivamente 271,2 g de n butilo acetato, 101g de HBPA, 0,1g de trimetilolpropano, 0,1 g de 1,6 Hexanodiol, 0,1 g de anhídrido ftálico y 0,1g de anhídrido maléico. El medio de reacción agitado se calienta a una temperatura de aproximadamente 130°C. A 125°C el conjunto de los reactivos se solubiliza. Se procede a una destilación azeotrópica para eliminar el agua contenida en los reactivos y el agua de condensación de la reacción de esterificación. Después de 1 H 30 de reacción, la temperatura del medio de reacción se baja a 110°C y se añaden entonces 983,4g de TOLONATO HDB cuyo título NCO medido es de 0,527 moles de funciones NCO para 100g. El número total de moles de funciones isocianato es por lo tanto de 5,182 moles, el número total de moles de funciones hidroxilo es de 0,76. El ratio molar de las funciones hidroxilo con respecto a las funciones isocianato es de 14,66 %. El ratio de ponderación HBPA /HDB es de 10,27%.

20 Se hace un seguimiento regular del título NCO del medio de reacción. Es de 0,331 moles de NCO para 100g tras 2H20, 0,327 tras 2H 20 y de 0,326 tras 4H 30 de reacción.

25 **[0147]** Se detiene la reacción y se ajusta el extracto seco a 80% en peso por adición de acetato de n butilo.

[0148] El producto acabado presenta las características siguientes:

- título NCO = 13,69% en peso -
- viscosidad = 9140 mPas a 25°C medido con el procedimiento llamado de caída de bola
- el punto de inflamación de la formulación es de 48°C.

[0149] La formulación contiene los compuestos isocianatos mayoritarios siguientes

- 20% en peso de acetato de n butilo
- oligómeros poliisocianatos sobre una base biuret de HDI
 - 17 % en peso de biuret verdadero de HDI (3 funciones isocianato, 3 cadenas hexametileno y una función biuret)
 - 8% en peso de bis biuret de HDI (4 funciones isocianato, 5 cadenas hexametileno y dos funciones biuret)
 - 1,5 % de dímero de HDI verdadero (2 funciones isocianato, 2 cadenas hexametileno y una función uretidina diona)
 - 0,24 % en peso de HDI monómero
- oligómeros poliisocianatos sobre una base biuret de HDI más pesados que el bis biuret
- y oligómeros poliisocianatos sobre una base biuret de HDI y que tienen funciones uretanos del HBPA

[0150] Los dos últimos puntos representan el complemento a 100 % en peso es decir 53,26% en peso.

50 **[0151]** El número de grupos funcionales en funciones isocianato es al menos igual a 4,5.

EJEMPLO 9

55 **[0152]** Se procede como para el ejemplo 8 excepto que las cantidades de materia de partida son las siguientes:

| | |
|---------------------------------|---------|
| N butilo acetato | 224,8 g |
| TOLONATO HDB | 800,2 g |
| HBPA | 98,5 g |
| trimetilolpropano | 0,1g |
| 1,6 Hexanodiol, | 0,1g |
| anhídrido ftálico | 0,1g |
| anhídrido maléico | 0,1g |
| Ratio molar OH / NCO | 18% |
| Ratio de ponderación HBPA / HDB | 12,37% |

[0153] El producto acabado presenta las características siguientes:

5

- título NCO = 12,39% en peso
- Viscosidad = 18664 mPas a 25°C medida con el procedimiento llamada de caída de bola
- El color expresado en hazen es de 60.
- Extracto seco 79,6%

10

[0154] La formulación contiene los compuestos isocianatos mayoritarios siguientes

- 20,4% en peso de acetato de n butilo
- oligómeros poliisocianatos sobre una base biuret de HDI
 - 14,1 % en peso de biuret verdadero de HDI (3 funciones isocianato, 3 cadenas hexametileno y una función biuret)
 - 6,7% en peso de bis biuret de HDI (4 funciones isocianato, 5 cadenas hexametilenos y dos funciones biuret)
 - 1,2 % de dímero de HDI verdadero (2 funciones isocianato, 2 cadenas hexametilenos y una función uretidina diona)
 - 0,27 % en peso de HDI monómero

15

20

25

- oligómeros poliisocianatos sobre una base biuret de HDI más pesados que el bis biuret
- y oligómeros poliisocianatos sobre una base biuret de HDI y que tienen funciones uretanos del HBPA

[0155] Los dos últimos puntos representan el complemento a 100 % en peso, es decir 57,33%

30

[0156] El número de grupos funcionales en funciones isocianato es al menos igual a 5.

EJEMPLO 10

[0157] Se procede como para el ejemplo 8 excepto que las cantidades de materia de partida son las siguientes:

35

| | |
|---------------------------------|---------|
| N butilo acetato | 400 g |
| TOLONATO HDB | 967,2 g |
| HBPA | 149 g |
| trimetilolpropano | 0,14g |
| 1,6 Hexanodiol, | 0,14g |
| anhídrido ftálico | 0,14g |
| anhídrido maléico | 0,14g |
| Ratio molar OH / NCO | 22,23% |
| Ratio de ponderación HBPA / HDB | 15,4% |

[0158] El producto acabado presenta las características siguientes:

40

- título NCO = 10,5% en peso
- Viscosidad = 12273 mPas a 25°C medida con el procedimiento llamada de caída de bola
- El color expresado en hazen es de 60.
- Extracto seco 73,6%

45

[0159] El número de grupos funcionales en funciones isocianato es al menos igual a 5.

EJEMPLO 11

[0160] Se procede como para el ejemplo 8 excepto que las cantidades de materia de partida son las siguientes:

| | |
|---------------------------------|---------|
| N butilo acetato | 400 g |
| TOLONATO HDB | 726,1 g |
| HBPA | 149 g |
| trimetilolpropano | 0,14g |
| 1,6 Hexanodiol, | 0,14g |
| anhídrido ftálico | 0,14g |
| anhídrido maléico | 0,14g |
| Ratio molar OH / NCO | 29,6% |
| Ratio de ponderación HBPA / HDB | 20,5% |

[0161] El producto acabado presenta las características siguientes:

- título NCO = 8,19% en peso
- Viscosidad = 46953 mPas a 25°C medida con el procedimiento llamada de caída de bola
- El color expresado en hazen es de 60.
- Extracto seco 68,6%

[0162] El número de grupos funcionales en funciones isocianato es al menos igual a 5.

EJEMPLOS 12 a 17: Composiciones que comprenden los compuestos con función isocianatos de la invención

[0163] Las composiciones se preparan a partir de un compuesto con función isocianato de la invención y de un otro poliisocianato. El extracto seco de las formulaciones es de 80%. El disolvente es el acetato de n butilo.

[0164] La naturaleza y la cantidad de los constituyentes de la composición se indican en la siguiente tabla.

| Composición | Compuesto con función isocianato de la invención (cantidad en g) | Otro poliisocianato (cantidad en g) |
|-------------|--|-------------------------------------|
| Ejemplo 12 | Ejemplo 10 (51,32) | Tolonato HDB (16,4) |
| Ejemplo 13 | Ejemplo 10 (50) | Tolonato HDT (16,1) |
| Ejemplo 14 | Ejemplo 10 (50,8) | Tolonato HDB LV (16,21) |
| Ejemplo 15 | Ejemplo 10 (50,25) | Tolonato HDT LV2 (16,08) |
| Ejemplo 16 | Ejemplo 11 (36,4) | Tolonato HDB (20,86) |
| Ejemplo 17 | Ejemplo 11 (34,7) | Tolonato HDB LV (19,7) |

[0165] Las características de las composiciones se indican en la siguiente tabla:

| Composición | Título NCO en mol NCO/100 g | Viscosidad en mPa a 25°C |
|-------------|-----------------------------|--------------------------|
| Ejemplo 12 | 0,31 | 11746 |
| Ejemplo 13 | 0,312 | 9397 |
| Ejemplo 14 | 0,324 | 8571 |
| Ejemplo 15 | 0,323 | 6877 |
| Ejemplo 16 | 0,323 | 25875 |
| Ejemplo 17 | 0,327 | 16550 |

[0166] Los ejemplos siguientes ilustran la utilización de composiciones endurecedoras comparativa y según la invención en aplicaciones de tipo barniz. Estos ejemplos hacen referencia a unos tests que se describen a continuación.

[0167] Pot life: el valor del « pot life » (duración de vida en bote) se obtiene gracias a la medida de la viscosidad con el corte DIN 4. El valor del pot life corresponde al tiempo necesario para doblar esta viscosidad.

[0168] Tiempo de secado: el tiempo de secado se determina según el procedimiento alemán DIN 53150. Se indican a continuación los tiempos T2 y T3 que han sido medidos según esta norma. T2 corresponde al tiempo al cabo del cual un papel ya no se pega a la superficie del film de barniz, tras haber padecido la presión de un peso de 20 g durante 1 minute aproximadamente. T3 se determina de la misma manera que T2 con un peso de 200 g.

[0169] Brillo: esta medida es característica de la homogeneidad y del aspecto de los films. Se hace tras 7 días de secado en una sala acondicionada a 20°C con ayuda de un Brillómetro Erichsen modelo S40.

[0170] Dureza Persoz: las medidas de dureza Persoz se hacen en una sala acondicionada a 23±3°C y una humedad relativa de 50±10%. El aparato utilizado es un péndulo de ensayo tipo 300 de Erichsen con tope de lanzamiento y

conteo automático. El principio del péndulo de dureza se basa en las oscilaciones de un péndulo colocado en el film. El número de oscilaciones es mayor cuanto más duro y seco es el barniz. La medida de dureza es el número de oscilaciones que tarda el péndulo en amortiguarse y pararse. La duración de una oscilación es de un segundo. el ensayo se acaba cuando el amortiguador de las oscilaciones alcanza una amplitud de 4°. Las medidas se efectúan regularmente en el transcurso del secado, a 1, 3 y 7 días.

[0171] Test metiletilcetona: este test caracteriza la resistencia a los disolventes, aquí la metiletilcetona. El test se efectúa tras 7 días.

[0172] Resistencia al impacto: este test permite evidenciar el carácter frágil de un revestimiento. El ensayo consiste en someter el revestimiento tras 7 días de secado al impacto de un percutor de dimensiones y de peso determinados cuya altura de caída es regulable. Se determina la altura mínima a partir de la cual la hoja de pintura o de barniz deja de presentar fisuras o escamados. El valor se fija a 100 cm en la norma Afnor y a 80 cm en la norma ASTM.

EJEMPLOS 18 a 20

[0173] Estos ejemplos se refieren a la utilización de composiciones endurecedoras comparativa y según la invención en una aplicación de tipo barniz 2K en fase disolvente para la reparación de automóviles.

[0174] Se proporcionan en la siguiente tabla 2 las características de las composiciones endurecedoras que están constituidas por una parte A con base de un polioliol y por una parte B con base de compuestos con función isocianato comparativo o según la invención.

[0175] En el caso del ejemplo 18, el compuesto comparativo con función isocianato es el TOLONATO XFD que es un isocianato alifático de elevado número de grupos funcionales que tienen buenas propiedades de secado. Los ejemplos 19 y 20 comprenden como compuestos con función isocianato los compuestos de los ejemplos 2 y 1 de más arriba respectivamente.

Tabla 2

| | Ejemplo 18 comparativo | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 |
|--------------------------------------|------------------------|------------|------------|
| Parte A | | | |
| JONCRIL SCX 922 | 78,00 | 78,00 | 76,00 |
| DBDL Fluka (1% en acetato de butilo) | 1 | 1 | 1 |
| Acetato de butilo | 45 | 41,9 | 44 |
| Parte B | | | |
| TOLONATO XFD | 41,20 | | |
| Compuesto del ejemplo 2 | | 36,80 | |
| Compuesto del ejemplo 1 | | | 50,00 |

[0176] La reticulación se realiza a 23°C con 55% de humedad relativa. La viscosidad con el corte DIN 4 se ajusta a 23 s.

[0177] Se proporcionan a continuación las propiedades de los barnices obtenidos medidos según diferentes tests.

[0178] Pot life: los resultados de este test se proporcionan en la tabla 3 siguiente.

Tabla 3

| | Ejemplo 18 comparativo | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 |
|----------------|------------------------|------------|------------|
| Duración (min) | 40 | 42 | 40 |

[0179] Se destaca por lo tanto pot life similares para los tres ejemplos.

[0180] Tiempo de secado: los resultados de este test se proporcionan en la tabla 4 siguiente.

Tabla 4

| | Ejemplo 18 comparativo | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 |
|----------|------------------------|------------|------------|
| T2 (min) | 200 | 166 | 133 |
| T3 (min) | 230 | 175 | 171 |

[0181] Se destaca una disminución importante de los tiempos de secado T2 y T3 para las composiciones según la invención.

[0182] Brillo: los resultados de este test se proporcionan en la tabla 5 siguiente.

Tabla 5

| Ejemplo 18 comparativo | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 |
|------------------------|------------|------------|
| 94 | 94 | 94 |

[0183] Todas Las composiciones presentan un aspecto satisfactorio.

5 [0184] Dureza Persoz: los resultados de este test se proporcionan en la tabla 6 siguiente.

Tabla 6

| | Ejemplo 18 comparativo | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 |
|--------|------------------------|------------|------------|
| 1 día | 72 | 67 | 102 |
| 3 días | 67 | 81 | 100 |
| 7 días | 102 | 125 | 139 |

10 [0185] Test metiletilcetona: los resultados de este test se proporcionan en la tabla 7 siguiente.

Tabla 7

| Ejemplo 18 comparativo | Ejemplo 19 | Ejemplo 20 |
|------------------------|------------|------------|
| 72 | 86 | 120 |

[0186] Se destaca una mejora de la resistencia a los disolventes para las composiciones de la invención.

15 [0187] Resistencia al impacto: todos los barnices obtenidos a partir de las composiciones de los ejemplos de más arriba pasan el test.

20 [0188] Como conclusión, se ve entonces a partir de los tests presentados más arriba que las composiciones de la invención aportan una clara mejora del tiempo de secado y se constata que las otras propiedades del film no se ven alteradas y pueden incluso ser mejorar.

EJEMPLOS 21 a 23

25 [0189] Estos ejemplos se refieren a la utilización de composiciones endurecedoras comparativa y según la invención en una aplicación de tipo barniz 2K en fase disolvente para la industria general.

30 [0190] Se proporcionan en la tabla 8 siguiente las características de las composiciones endurecedoras que están constituidas por una parte A con base de un polioliol y por una parte B con base de compuestos con función isocianato comparativo o según la invención.

[0191] En el caso del ejemplo 21, el compuesto comparativo con función isocianato es el TOLONATO XFD mencionado más arriba. Los ejemplos 22 y 23 comprenden como compuestos con función isocianato los compuestos de los ejemplos 2 y 3 de más arriba respectivamente.

35 Tabla 8

| | Ejemplo 21 comparativo | Ejemplo 22 | Ejemplo 23 |
|--------------------------------------|------------------------|------------|------------|
| Parte A | | | |
| SYNOURE 852 BA 80 | 78,00 | 78,00 | 76,00 |
| DBDL Fluka (1% en acetato de butilo) | 1 | 1 | 1 |
| Acetato de butilo | 41 | 43,4 | 46,7 |
| Parte B | | | |
| TOLONATO XFD | 41,20 | | |
| Compuesto del ejemplo 2 | | 36,80 | |
| Compuesto del ejemplo 1 | | | 46,50 |

[0192] La reticulación se realiza a 23°C con 55% de humedad relativa. La viscosidad con el corte DIN 4 se ajusta a 23 s.

40 [0193] Se proporcionan a continuación las propiedades de los barnices obtenidos medidas según diferentes tests.

[0194] Pot life: los resultados de este test se proporcionan en la tabla 9 siguiente.

Tabla 9

| | Ejemplo 21 comparativo | Ejemplo 22 | Ejemplo 23 |
|----------------|------------------------|------------|------------|
| Duración (min) | 35 | 60 | 70 |

45

[0195] Se destaca una mejora clara en los casos de las composiciones según la invención.

[0196] Tiempo de secado: los resultados de este test se proporcionan en la tabla 10 siguiente.

5 Tabla 10

| | Ejemplo 21 comparativo | Ejemplo 22 | Ejemplo 23 |
|----------|------------------------|------------|------------|
| T2 (min) | 450 | 385 | 330 |
| T3 (min) | 545 | 530 | 435 |

[0197] Se destaca una disminución importante de los tiempos de secado T2 y T3 para las composiciones según la invención.

10 [0198] Brillo: los resultados de este test (realizado aquí tras 3 días de secado) se proporcionan en la tabla siguiente.

Tabla 11

| Ejemplo 21 comparativo | Ejemplo 22 | Ejemplo 23 |
|------------------------|------------|------------|
| 97 | 96 | 98 |

[0199] Todas las composiciones presentan un aspecto satisfactorio.

15

[0200] Dureza Persoz: los resultados de este test se proporcionan en la tabla 12 siguiente.

Tabla 12

| | Ejemplo 21 comparativo | Ejemplo 22 | Ejemplo 23 |
|--------|------------------------|------------|------------|
| 1 día | 150 | 167 | 205 |
| 3 días | 197 | 215 | 245 |
| 7 días | 252 | 256 | 303 |

20 [0201] Los valores obtenidos para las composiciones de la invención son superiores a lo largo de toda la formación del film, muy especialmente en el caso del ejemplo 23.

[0202] Se destaca aquí también como conclusión que las composiciones de la invención aportan una mejora del tiempo de secado sin alteración de las otras propiedades.

25

EJEMPLOS 24 y 25

[0203] Estos ejemplos se refieren a la utilización de composiciones endurecedoras comparativa y según la invención en una aplicación de tipo barniz 2K en fase disolvente para la industria general.

30

[0204] Se proporcionan en la tabla 13 siguiente las características de las composiciones endurecedoras que están constituidas por una parte A con base de un polioliol y por una parte B con base de compuestos con función isocianato comparativo o según la invención.

35 [0205] En el caso del ejemplo 24 el compuesto con función isocianato utilizado es el del ejemplo 3 el compuesto con función isocianato utilizado en el ejemplo comparativo 25 es el TOLONATO XFD mencionado más arriba.

[0206] Las condiciones de reticulación y de secado se modifican. La reticulación se lleva a cabo con 10' de desolvatación a temperatura ambiente (flash off) y 30' a 60°C. No se utiliza catalizador.

40 Tabla 13

| | Ejemplo 24 | Ejemplo 25 comparativo |
|--------------------------------------|------------|------------------------|
| Parte A | | |
| SYNOCURE 852 BA 80 | 76,00 | 78,00 |
| DBDL Fluka (1% en acetato de butilo) | 2 | 2 |
| Acetato de butilo | 43,3 | 41,4 |
| Parte B | | |
| Compuesto del ejemplo 3 | 46,50 | |
| TOLONATO XFD | | 40,50 |

[0207] Se proporcionan en la tabla recapitulativa 14 siguiente los resultados de los diferentes tests llevados a cabo en los barnices obtenidos.

Tabla 14

| | Dureza Persoz 1 día | Dureza Persoz 7 días | Brillo | Impacto Afnor | Test metiletilcetona |
|------------------------|---------------------|----------------------|--------|---------------|----------------------|
| Ejemplo comparativo 25 | 48 | 301 | 96 | 100 | 90 |
| Ejemplo 24 | 65 | 313 | 97 | 100 | 182 |

EJEMPLOS 26 y 27

5 **[0208]** Estos ejemplos se refieren a la utilización de composiciones endurecedoras comparativa y según la invención en una aplicación de tipo barniz 2K en fase disolvente para la industria general.

10 **[0209]** El compuesto con función isocianato utilizado en el ejemplo comparativo 26 es una mezcla con base HDI y de iPDI en forma trimera en una relación respectiva en peso de 60/40. En el caso del ejemplo 27 el compuesto con función isocianato utilizado es el del ejemplo 3.

[0210] La reticulación se realiza a 23°C con 55% de humedad relativa.

15 **[0211]** La tabla siguiente 15 reagrupa las características de estas diferentes composiciones endurecedoras.

Tabla 7

| | Ejemplo comparativo 26 | Ejemplo 27 |
|---|------------------------|------------|
| NCO compuesto con función isocianato (tal cual) | 17,27 % | 14,9 % |
| extracto seco compuesto con función isocianato | 85,4 % | 100 % |

20 **[0212]** Se proporcionan a continuación los resultados de los diferentes tests llevados a cabo en los barnices obtenidos.

Brillo:

25 **[0213]** No hay diferencia entre Las composiciones evaluadas y todas presentan un aspecto satisfactorio (Brillo 20° > 97)

Dureza Persoz:

[0214]

30 Tabla 16

| | Ejemplo comparativo 26 | Ejemplo 27 |
|--------|------------------------|------------|
| 1 día | 110 | 100 |
| 3 días | 194 | 181 |

Resistencia al impacto:

[0215]

35 Tabla 17

| | Ejemplo comparativo 26 | Ejemplo 27 |
|----------|------------------------|------------|
| Afnor J7 | 40 cm | 100 cm |
| ASTM J7 | 35 cm | 80 cm |

[0216] La diferencia es muy clara para la mezcla del ejemplo comparativo que es muy quebradiza con respecto a la mezcla según el ejemplo de la invención.

40 EJEMPLOS 28 a 30

45 **[0217]** Estos ejemplos se refieren a la utilización de composiciones endurecedoras comparativa y según la invención en una aplicación de tipo barniz 2K en fase disolvente para la industria general. Se proporcionan en la tabla 18 siguiente las características de las composiciones endurecedoras que están constituidas por una parte A con base de un polioliol y por una parte B con base de compuestos con función isocianato comparativo o según la invención.

50 **[0218]** Estos ejemplos evidencian la importancia de la reacción previa del poliisocianato con el compuesto con hidrógeno lábil con respecto a la simple adición física de este último en la parte A.

[0219] En el caso del ejemplo 28, el compuesto con función isocianato utilizado es el del ejemplo 3. En la tabla 15 Ejemplo comparativo 26 Ejemplo 27 NCO compuesto con función isocianato (tal quel) 17,27 % 14,9 % extracto seco compuesto con función isocianato 85,4 % 100 % Tabla 16 Ejemplo comparativo 26 Ejemplo 27 1 día 110 100 3 días 194 181 Tabla 17 Ejemplo comparativo 26 Ejemplo 27 Afnor J7 40 cm 100 cm ASTM J7 35 cm 80 cm caso del ejemplo 29, el compuesto comparativo con función isocianato es el TOLONATO XFD 90 B que es un isocianato alifático de haute número de grupos funcionales que tienen buenas propiedades de secado. En el caso del ejemplo 30, el compuesto comparativo es el TOLONATO HDT LV2 y en este caso, la parte A se añade con una cantidad de HBPA igual a la cantidad utilizada para sintetizar el compuesto del ejemplo 3.

10 **[0220]** La reticulación se realiza a 23°C con 55% de humedad relativa.

[0221] La tabla siguiente 18 reagrupa las características de estas diferentes composiciones endurecedoras.

Tabla 18

| | Ejemplo 28 | Ejemplo 29 comparativo | Ejemplo 30 comparativo |
|-------------------------|------------|------------------------|------------------------|
| Parte A | | | |
| SYNOCURE 852 BA 80 | 74,22 | 70,91 | 68,78 |
| HBPA | | | 2,99 |
| DBDL Fluka (1% en AcBu) | 2,00 | 1,82 | 1,77 |
| Acetato de butilo | 23,79 | 27,27 | 26,46 |
| | | | |
| Parte B | | | |
| Compuesto del ejemplo 3 | 43,00 | | |
| TOLONATO XFD | | 36,00 | |
| TOLONATO HDT LV2 | | | 31,90 |
| Acetato de butilo | 5,00 | 5,00 | 5,00 |

15 **[0222]** Se proporcionan a continuación los resultados de los diferentes tests llevados a cabo en los barnices obtenidos.

20 Pot life:

[0223]

Tabla 19

| | Ejemplo 28 | Ejemplo 29 comparativo | Ejemplo 30 comparativo |
|----------------|------------|------------------------|------------------------|
| Duración (min) | 55 | 40 | 40 |

25 **[0224]** El pot life obtenido para la mezcla del ejemplo 28 es mejor que en el caso de los ejemplos comparativos 29 y 30.

Tiempo de secado:

30 **[0225]**

Tabla 20

| | Ejemplo 28 | Ejemplo 29 comparativo | Ejemplo 30 comparativo |
|----------|------------|------------------------|------------------------|
| T1 (min) | 60 | 75 | 280 |

35 **[0226]** La adición del HBPA con la parte A se traduce en un tiempo de secado sin polvo muy elevado comparado con el compuesto de la invención. La reacción previa entre el poliisocianato y el HBPA es indispensable para obtener propiedades de secado mejoradas.

[0227] Los ejemplos siguientes ilustran compuestos según la invención y su utilización en composiciones del tipo endurecedor en fase acuosa.

40 **[0228]** En estos ejemplos, se utilizan como materia primera los productos RHODAFAC DV 6175 y RHODAFAC DV 6176 que son unas mezclas de tensioactivos, comercializados por la empresa RHODIA, constituidos por una mezcla de mono y diéster fosfato de un mono éter de alcohol gras de polietileno glicol y de ácido fosfórico. El alcohol graso es una cadena ramificada constituida por 13 átomos de carbono en promedio, y el número de unidades óxido de etileno está centrado en 6 aproximadamente. Estos dos tensioactivos se distinguen por la relación de los compuestos mono, di éster y ácido fosfórico.

45 **[0229]** Para las composiciones en fase acuosa, la medida del tamaño de las partículas de los poliisocianatos hidrófilos tras la dispersión en el agua se hace de la manera siguiente: 5 g de formulación de poliisocianato hidrófilo

se añaden a 45 g de agua destilada a temperatura ambiente. El medio de reacción se pone bajo agitación 5 minutos a 400 vueltas / minuto con ayuda de un módulo de agitación de tipo hélices 4 palas.

5 **[0230]** La curva de granulometría se mide con ayuda de un granulómetro de difracción láser de tipo MALVERN mastersizer 2000.

EJEMPLO 31

10 **[0231]** Este ejemplo se refiere a la preparación de un compuesto X (fase 1); la preparación de un compuesto según la invención a partir del compuesto X formado anteriormente (fase 2); la preparación de una composición o formulación de tipo endurecedor según la invención en fase acuosa (fase 3).

Fase 1

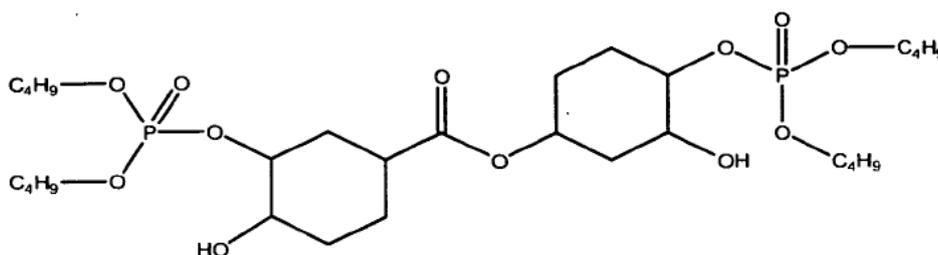
15 **[0232]** El compuesto X preparado aquí es un diol éster que es el producto de la reacción de un compuesto con función epoxi con un fosfato.

20 **[0233]** En un reactor tricol dotado de una agitación mecánica, unas ampollas de adición, y de doble envoltura, se introducen 50,76 g de dibutil fosfato (es decir 0,242 mol / RN caso 107 - 66 - 4). 29,94 g del 3,4 epoxi ciclohexilo carboxilato de 3,4 epoxi ciclohexano 1 metilo (es decir 0,119 mol / RN caso 2386 - 87 - 0) se añaden en 20 minutos a temperatura ambiente en condiciones de agitación y en atmósfera de nitrógeno. La reacción es exotérmica. La temperatura del medio de reacción se lleva a 100°C. A la cinética de reacción le sigue el análisis Infrarrojo (I.R.)
25 realizado en una extracción del medio de reacción.

30 **[0234]** La desaparición de las funciones epoxi se observa a 788,76 cm⁻¹. La aparición de las funciones hidroxilo se observa a 3392,96 cm⁻¹ y la de las funciones ésteres fosfatos a 1253,59 cm⁻¹. La función éster carboxílico del producto de partida se visualiza a 1732,88 cm⁻¹. Se utiliza como referencia la banda alquilo situada a 2955 cm⁻¹. La observación cinética se mide sobre el ratio de las frecuencias 788,76 cm⁻¹ / 2955 cm⁻¹.

35 **[0235]** La reacción se termina a partir del momento en que el análisis IR muestra que la función epoxi se abre a más de 95% y que el diol éster esperado se obtiene correctamente.

35 **[0236]** Como la abertura de la función epoxi puede hacerse por ataque sobre el carbono 3 o el carbono 4, el producto final diol éster es una mezcla de estructuras de las cuales una se representa a continuación.



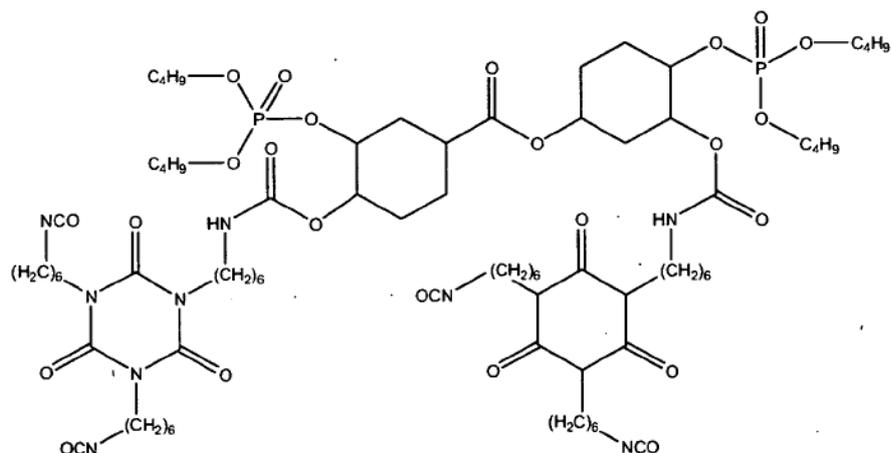
Fase 2

40 **[0237]** En un reactor tricol de doble envoltura, dotado de una agitación mecánica y de ampollas de adición se introducen 13,82g del diol éster obtenido tras la fase 1 (0,082 mol de funciones hidroxilo) y 302 g de poliisocianato isocianurato TOLONATO HDT LV2 cuyo título NCO es de 0,543 mol de NCO para 100 g y la viscosidad a 25°C de 600 mPa.s.

45 **[0238]** El ratio másico diol éster / poliisocianato es de 4,6%.

[0239] La temperatura del medio de reacción se sube entonces a 100°C y el medio de reacción se deja en condiciones de agitación durante 5H30 a esta temperatura. Después de refrigeración el producto se recoge en un frasco receptor. La masa recuperada es de 315 g. La viscosidad es de 1850 mPa.s a 25°C.

50 **[0240]** Como el TOLONATO HDT LV2 es una formulación de poliisocianatos que comprende varias estructuras y el producto proveniente de la fase 1 es él también una mezcla de estructuras, el producto final obtenido es una formulación de poliisocianatos uretanos esteres de la cual una de las estructuras se representada a continuación.



Fase 3

5 **[0241]** En un reactor, se introduce sucesivamente 90 g del producto proveniente de la fase 2, 1,92 g de N, N di metilo ciclohexilamina, 4,04 g de tensioactivo RHODOAFAC DV 6175 y 4,04g de tensioactivo RHODOAFAC DV 6176. La mezcla se agita a 40°C durante 2 horas y luego se enfría a temperatura ambiente.

10 **[0242]** El título NCO de la formulación final de tipo endurecedor con base de poliisocianato hidrófilo así obtenida es de 0,466 mol de NCO para 100 g, se decir 19,57% en peso.

15 **[0243]** El tamaño de partículas medida tras dispersión en el agua está centrada en 0,1 micras.

EJEMPLO 32

20 **[0244]** Este ejemplo también se refiere a la preparación de un compuesto X (fase 1); la preparación de un compuesto según la invención a partir del compuesto X formado anteriormente (fase 2); la preparación de una composición de tipo endurecedor según la invención en fase acuosa (fase 3).

Fase 1

25 **[0245]** El compuesto X preparado aquí es un diol éster que es el producto de la reacción de un compuesto con función epoxi con un ácido carboxílico.

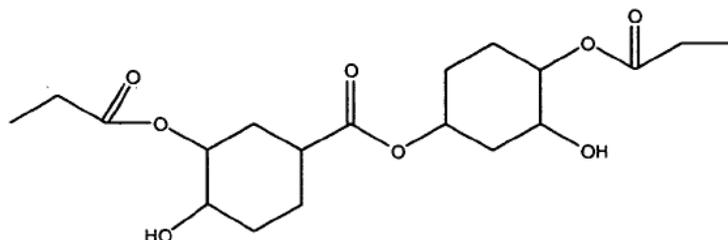
30 **[0246]** En un reactor tricol de doble envoltura dotado de una agitación mecánica y de ampollas de adición, se introducen 20 g del 3,4 epoxi ciclohexilo carboxilato de 3,4 epoxi cylohexano 1 metilo (es decir 0,079 mol / RN caso 2386 - 87 - 0). 12,09 g de ácido propiónico (0,165 mol) se añaden en 20 minutos a temperatura ambiente en condiciones de agitación y en atmósfera de nitrógeno. La reacción es exotérmica. La temperatura del medio de reacción se lleva a 100°C.

35 **[0247]** Tras 3 horas a 100°C se observa mediante análisis Infrarrojo que el compuesto epoxi se abre a más de 92% y que el diol esperado se obtiene efectivamente. Se deja en condiciones de agitación a 100°C durante 4 horas más y luego se deja enfriar el medio de reacción a temperatura ambiente y luego se mete en un frasco.

[0248] El producto se controla por infrarrojos:

- desaparición de las funciones epoxi (788,76 cm⁻¹).
- aparición de las funciones hidroxilo (3392,96 cm⁻¹)
- confirmación de la función éster carboxílico (1732,88 cm⁻¹).

40 **[0249]** Como la abertura de la función epoxi puede hacerse por ataque en el carbono 3 o el carbono 4, el producto final diol éster es una mezcla de estructuras de la cual una se representa a continuación.



Fase 2

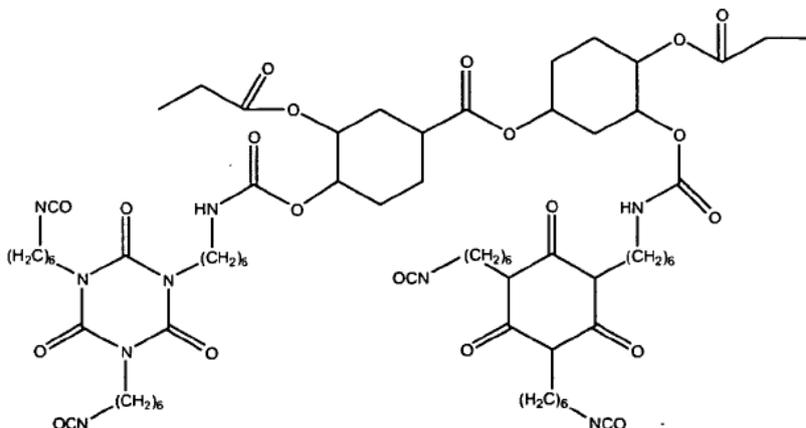
5 [0250] En un reactor tricol de doble envoltura, dotado de una agitación mecánica y de ampollas de adición se introducen 10,9 g (0,027 mol) del diol éster obtenido tras la fase 1 de masa molecular 400,47 y 303,8 g de poliisocianato isocianurato TOLONATO HDT LV2 de viscosidad a 25°C de 600 mPa.s y cuyo título NCO es de 0,543 mol de NCO por 100g.

10 [0251] El ratio másico diol éster / poliisocianato es de 4 %. Se añaden 15 microlitros de dibutil dilaurato de estaño. La temperatura del medio de reacción se lleva entonces a 110 °C y el medio de reacción se deja en condiciones de agitación durante 8H a esta temperatura. El título NCO pasa de 0,525 mol para 100 g a 0,492 moles de NCO para 100 g tras 8 H de reacción. El consumo de las funciones NCO representa 6,3 % al final de la reacción.

15 [0252] Tras la refrigeración, el producto se recoge en un frasco. La masa recuperada es de 314 g.

[0253] El título NCO de la formulación final de poliisocianatos es de 0,492 moles de NCO para 100 g. La viscosidad es de 5187 mPa.s a 25°C.

20 [0254] Al ser el TOLONATO HDT LV2 una formulación de poliisocianatos que comprende varias estructuras y siendo el producto proveniente de la fase 1 él también una mezcla de estructuras, el producto final obtenido es una formulación de poliisocianatos uretanos esteres de la cual una de las estructuras se representada a continuación.



Fase 3

25 [0255] En un reactor, se introducen sucesivamente 90 g del producto proveniente de la fase 2, 1,92 g de N, N di metilo ciclohexilamina, 4,04 g de tensioactivo RHODAFAC DV 6175 y 4,04g de tensioactivo RHODAFAC DV 6176. La mezcla se agita a 40°C durante 2 horas y luego se enfría a temperatura ambiente.

30 [0256] El título NCO de la formulación final de tipo endurecedor con base de poliisocianato hidrófilo es de 0,418 mol de NCO para 100 g, es decir 17,56 % en peso. El tamaño de partículas medida tras dispersión en el agua está centrado en 0,1 micras.

EJEMPLO COMPARATIVO 33

35 [0257] Este ejemplo describe la preparación de una formulación a partir de un TOLONATTE HDT LV2 no modificado, a título comparativo con las formulaciones obtenidas tras las fases 3 de los ejemplos 31 y 32.

40 [0258] Se introducen en un reactor 90 g de TOLONATO HDT LV2, 1,92 g de N, N di metilo ciclohexilamina, 4,04 g de tensioactivo RHODAFAC DV 6175 y 4,04 g de tensioactivo RHODAFAC DV 6176 y 30 g de acetato de metoxipropilo. La mezcla se agita a 40°C durante 2 horas y luego se enfría a temperatura ambiente.

[0259] El título NCO de la formulación final obtenida es de 0,36 mol para 100g.

EJEMPLO 34

5 [0260] Este ejemplo ilustra la utilización de composiciones endurecedoras comparativas y según la invención en aplicaciones de tipo barniz.

10 [0261] Se realiza una formulación de barniz utilizando como materias primas una dispersión de un polioliol acrílica cuyo tasa de funciones hidroxilo es de 4,8 % y las formulaciones obtenidas tras las fases 3 de los ejemplos 31 y 32 y la del ejemplo comparativo 33. El ratio molar NCO / OH utilizado en es de 1,2.

15 [0262] En un reactor se añaden sucesivamente 50 g de polioliol, 14,54 g de formulación del ejemplo 21 obtenida tras la fase 3, 3,91 g de agua y 0,012g de di butil di laurato de estaño (DBTL). La mezcla se agita 2 minutos en condiciones de agitación media. La formulación obtenida es homogénea y no se ve ningún agregado. No hay formación de espumas. La emulsión se deja en reposo durante 15 minutos antes de cualquier aplicación al soporte.

20 [0263] Se procede de la misma manera para la formulación de endurecedor poliisocianato hidrófilo del ejemplo 32 obtenidas tras la fase 3. En un reactor Se añaden sucesivamente 50 g de polioliol, 16,21 g de dicha formulación, 4,01 g de agua y 0,011 g de di butil di laurato de estaño (DBTL). La mezcla se agita 2 minutos en condiciones de agitación media. La formulación obtenida es homogénea y no se ve ningún agregado. No hay formación de espumas. La emulsión se deja en reposo durante 15 minutos antes de cualquier aplicación al soporte.

25 [0264] La formulación comparativa se prepara de la misma manera añadiendo en un reactor 50 g de polioliol, 18,77 g de formulación del ejemplo comparativo 23, 4,17 g de agua, y 0,014 g de DBTL. La emulsión se deja en reposo durante 15 minutos antes de cualquier aplicación al soporte.

30 [0265] Las formulaciones se aplican a continuación aplicadas a placas de vidrio. Para repartir el film, se utilizan una rasqueta de 150 mm de espesor y un tira-film. La rasqueta se deja sobre la placa, se rellena con la emulsión y se empuja con el tira-film a una velocidad de 24 mm/s.

35 [0266] Tras 15 minutos de evaporación a temperatura ambiente, las placas se sitúan en una estufa a 60°C durante 30 minutos. Acabada la cocción, las propiedades de los films se miden entonces tras 1, 3 y 24 horas de secado a temperatura ambiente.

[0267] Los resultados se presentan en la tabla 21 siguiente.

Tabla 21

| Endurecedor | Espesor de film en micras | Dureza 1H | Dureza 3H | Dureza 24H | Brillo |
|-------------------|---------------------------|-----------|-----------|------------|--------|
| Ej 31 | 33 | 68 | 108 | 315 | 92 |
| Ej 32 | 32 | 82 | 130 | 315 | 90 |
| Ej 33 comparativo | 29 | 27 | 54 | 305 | 92 |

40 [0268] Las formulaciones de endurecedoras poliisocianatos hidrófilos de la invención obtenidas a partir del TOLONATO HDT LV2 modificado por reacción con grupos cicloalifáticos presentan mejores propiedades de films que el mismo poliisocianato no modificado. Se destaca muy especialmente que la dureza inicial (dureza a 1 y 3 horas) es mucho más elevada.

REIVINDICACIONES

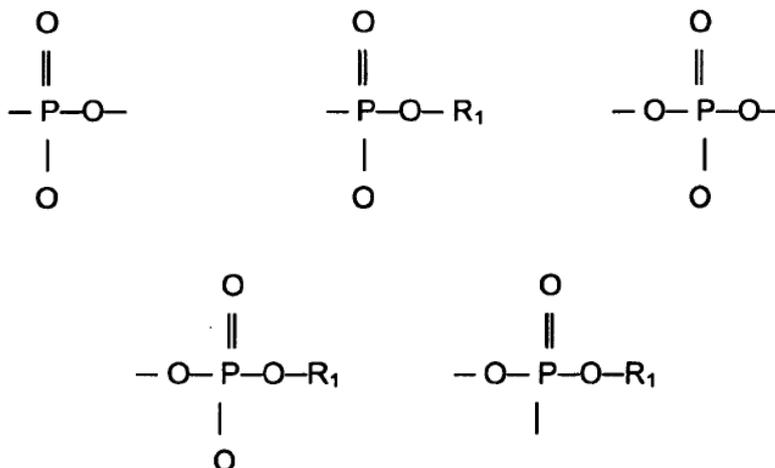
1. Compuesto con función isocianato, que presenta una media de grupos funcionales superior a 2, resultante de la reacción de un (poli)isocianato de media de grupos funcionales superior a 2 con al menos un compuesto X que comprende:

- o bien al menos una función $B(H)_n$ en la cual:

n es un número igual a 1 ó 2,

H es un hidrógeno lábil y

B designa O, S, N, siendo N un nitrógeno primario o secundario, $-C(=O)-O$, $-C(=O)-N$, o también los grupos



designando R_1 un radical alquilo o aralquilo, eventualmente ramificado, o una cadena alquilo interrumpida por un heteroátomo;

- o bien al menos una función $B'(H)_{n'}$ en la cual:

n' es un número igual a 1, 2 o 3,

H es un hidrógeno lábil y B' designa $-\text{SiR}_2\text{R}_3\text{R}_4$, representando R_2, R_3, R_4 el oxígeno, un radical alquilo que lleva una función reactiva con el (poli)isocianato, un radical aralquilo, arilo, $-\text{O}$ -alquilo o $-\text{O}$ -aralquilo, siendo el número de radicales R_2, R_3, R_4 tal que n' pueda verificar correctamente la condición de más arriba;

siendo X además un compuesto cicloalifático, aromático o heterocíclico que comprende al menos dos ciclos; al menos una función $B(H)_n$ o $B'(H)_{n'}$, preferentemente todas, están enlazadas directamente con un carbono del ciclo del compuesto X y con como condición

que la reacción precitada se lleva a cabo con una relación de ponderación compuesto X/[compuesto X + (poli)isocianato] de como máximo 50%.

2. Compuesto según la reivindicación 1, **caracterizado por el hecho de que** presenta un número de grupos funcionales de al menos 2,5, más especialmente de al menos 3,5.

3. Compuesto según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado por el hecho de que** es producto de una reacción con un compuesto X de estructura rígida.

4. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** es producto de una reacción con un compuesto X en el cual la función $B(H)_n$ es la función OH.

5. Compuesto según la reivindicación 4, **caracterizado por el hecho de que** es producto de una reacción con un compuesto X que se selecciona de entre:

- los bisfenoles, en especial A y F, sus derivados hidrogenados, sus derivados polifenólicos con puente éter y los derivados hidrogenados de estos;

- los derivados del dicitopentadieno y del triciclopentadieno;

- los derivados de la serie de los terpenos;

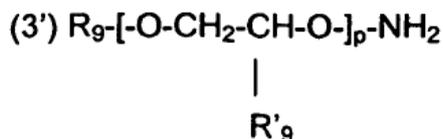
- los cicloalcanos con función OH.

6. Compuesto según la reivindicación 4, **caracterizado por el hecho de que** es producto de una reacción con un compuesto X que es el producto de la reacción de un ácido carboxílico con un compuesto con función hidroxilo enmascarada.

5 7. Compuesto según la reivindicación 4, **caracterizado por el hecho de que** es producto de una reacción con un compuesto X que es el producto de la reacción de un ácido carboxílico con un compuesto con función epoxi.

10 8. Compuesto según la reivindicación 4 **caracterizado por el hecho de que** el compuesto X es el producto de la reacción de un compuesto que comprende al menos una función epoxi con un fosfato de fórmula $(O)P(OR_6)(OR_7)(OR_8)$ en la cual R_6, R_7, R_8 , son idénticos o diferentes y designan el hidrógeno, un radical alquilo, lineal o ramificado, un radical cicloalifático, un radical aromático, un radical aralquilo, una cadena polioxialquileno cuyo número de motivos oxialquilenos lineales o ramificados está comprendido entre 1 y 25 y cuyo número de carbonos de la cadena alquileno está comprendido entre 2 y 6, pudiendo esta cadena polioxialquileno ser, preferentemente, sustituida en sus funciones terminales por una cadena alquilo, lineal o ramificada, o por una cadena aralquilo, eventualmente ramificada; y con como condición que al menos uno de entre R_6, R_7, R_8 sea un átomo de hidrógeno.

15 9. Compuesto según la reivindicación 4 **caracterizado por el hecho de que** el compuesto X es el producto de la reacción de un compuesto con función epoxi con un poliaminoéter de fórmula (3) R_9 -
20 $[-O-CH_2-CH_2-O-]_p-NH_2$ donde



25 o bien de fórmula (4) $R_9[-O-CH_2-CH_2-O-]_q-CH(CH)CH_2-NH_2$, siendo R_9 el hidrógeno, un radical alquilo, un radical $CH_2CH_2NH_2$ o $CH_2CH(CH_3)_nH_2$, siendo R'_9 un radical alquilo, siendo p y q números enteros comprendidos entre 2 y 10.

30 10. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** es producto de una reacción de un compuesto X con un (poli)isocianato que presenta al menos un ciclo isocianurato o un motivo biuret o una función alofanato o bien una función aciluro y que puede ser obtenido por homo o heterocondensación de monómeros escogidos entre los monómeros isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos, aromáticos y heterocíclicos.

35 11. Procedimiento de preparación de un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por el hecho de que** se hace reaccionar el (poli)isocianato precitado con el compuesto X precitado en una relación de ponderación compuesto X/
[compuesto X + (poli)isocianato] de como máximo 40%, más especialmente de como máximo 25%.

40 12. Procedimiento según la reivindicación 10, **caracterizado por el hecho de que** se hace reaccionar el (poli)isocianato precitado con el compuesto X precitado en cantidad de modo que la relación molar $B(H)_n/NCO$ esté comprendida entre 1 y 50 %.

45 13. Composición del tipo endurecedor, **caracterizada por el hecho de que** comprende al menos un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

50 14. Composición según la reivindicación 13, **caracterizada por el hecho de que** comprende un aditivo hidrófilo del tipo no reactivo.

55 15. Composición según la reivindicación 13, **caracterizada por el hecho de que** comprende un aditivo hidrófilo hibridado con el compuesto con función isocianato.

60 16. Composición según la reivindicación 13, **caracterizada por el hecho de que** comprende además un poliisocianato

65 17. Procedimiento de preparación de un revestimiento sobre un sustrato, **caracterizado por el hecho de que** se hace reaccionar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 con un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil escogida entre las funciones hidroxilo, amina primaria, amina secundaria y la función SH o con un compuesto que contiene funciones precursoras susceptibles de liberar funciones hidroxilo; luego se aplica la mezcla obtenida al sustrato.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado por el hecho de que** el compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil es un poliol escogido entre los polímeros acrílicos, poliéster o poliuretanos o híbridos de estos polímeros.
- 5 19. Utilización de un compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 como acelerador de secado en un procedimiento de preparación de un revestimiento en un sustrato en el cual se mezcla una composición que comprende dicho compuesto con un compuesto portador de al menos una función con hidrógeno móvil escogida entre las funciones hidroxilo, amina primaria, amina secundaria y la función SH y donde se deposita la mezcla así obtenida en el sustrato.