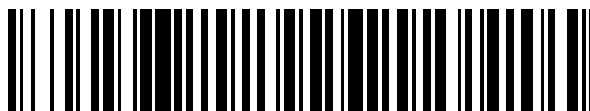


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 166**

51 Int. Cl.:

C01F 7/00 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2004** **E 04821623 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014** **EP 1732965**

54 Título: **Estabilidad del color mejorada de isocianatos**

30 Prioridad:

14.07.2003 US 487177 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.03.2014

73 Titular/es:

VENCOREX US, INC. (100.0%)
6213 E Highway 332
Freeport, TX 77541, US

72 Inventor/es:

ROSEN, RICHARD;
BERNARD, JEAN-MARIE;
WO, SHIMING y
VARRON, CORINNE

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 450 166 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

Estabilidad del color mejorada de isocianatos

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a composiciones de estabilización del color, y más en particular a composiciones de estabilización del color útiles para estabilizar el color de isocianatos, en particular oligómeros y prepolímeros de poliisocianato, para su uso en la preparación de recubrimientos de poliuretano, y películas a partir de los mismos.

10 Los poliisocianatos también se pueden usar para formar adhesivos, sellantes y elastómeros.

Antecedentes de la invención

15 Los poliuretanos termoendurecibles de dos componentes se usan de forma generalizada en recubrimientos o películas protectoras en un amplio espectro de aplicaciones, tales como por ejemplo, recubrimientos para maquinaria automotriz, equipos, y otras superficies que necesiten de una cubierta protectora. Estos poliuretanos curables a temperatura ambiente se preparan a partir de poliisocianatos y de un componente que contiene un compuesto activo de hidrógeno, tal como un poliol o una amina.

20 Los sistemas de recubrimiento de poliuretano de dos componentes incluyen un componente poliisocianato que reacciona con un componente poliol que comprende, por ejemplo, un poliol acrílico o un poliéster poliol, para formar películas útiles. El sistema también incluye disolventes orgánicos, y una variedad de componentes auxiliares, por ejemplo, agentes de superficie activa, pigmentos, dispersantes, diluyentes, y agentes de relleno. Este tipo de recubrimiento es uno de los mejores recubrimientos que se pueden producir sin la aplicación de calor u otra fuente

25 externa de energía. Son muy útiles para objetos que no se pueden curar térmicamente, tales como maquinaria pesada, aviones, barcos y vehículos.

En algunas realizaciones, las composiciones de poliuretano de dos componentes se curan a temperatura elevada. Se reconoce que dichos sistemas tienden a descomponerse a temperaturas elevadas y se han desarrollado

30 métodos de la técnica anterior para estabilizar el color de dichos sistemas de poliuretano. El enfoque de estos métodos es la purificación o la estabilización del poliisocianato. Por ejemplo, el documento de Estados Unidos 4.297.472 enseña la adición de una pequeña cantidad de dioles vecinales a la formulación para mejorar la estabilidad del color de los poliuretanos. El documento de Estados Unidos 4.065.362 enseña un proceso de purificación del isocianato orgánico, el documento de Estados Unidos 3.715.381 enseña la incorporación de 2,4-di(t-butil)-p-cresol (BHT) a la formulación, y el documento de Estados Unidos 2.957.903 enseña la incorporación de una

35 cantidad de triaril fosfito a un poliisocianato. El documento de Estados Unidos 4.677.154 se refiere a la eliminación de la decoloración en poliuretanos, en particular poliuretanos termoplásticos, mediante la adición a la mezcla de reacción de entre el 0,01 y el 1 % en peso, en base al componente isocianato, de un paquete estabilizador caracterizado como BHT y un compuesto seleccionado entre un grupo específico de compuestos que incluye

40 tris(nonilfenil)fosfito, diestearil tioldipropionato, triisododecil fosfito, trilauril tritiofosfito, y sus mezclas.

El documento EP 0 425 710 desvela un proceso de producción de un poliisocianato orgánico modificado que tiene un anillo isocianurato. El documento EP 0 210 859 se refiere a composiciones curables para su uso como adhesivos, recubrimientos y sellantes. El documento WO 98/14492 desvela un proceso de producción de molduras de poliuretano elastomérico flexibles o semi-flexibles, micro-celulares o no celulares y estables frente a la luz. El

45 documento de Estados Unidos 5.719.229 se refiere a poliuretanos elastoméricos sólidos. El documento de Estados Unidos 6.043.332 se refiere a un proceso de producción de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona. El documento EP 0 735 027 desvela un proceso para la preparación de uretdionas (ciclo)alifáticas. El documento GB 1102387 se refiere a soluciones estabilizadas de isocianato-éter. El documento de Estados Unidos 2002115782 desvela una composición de moldeo termoplástica que comprende un elastómero de poliuretano. El documento DE

50 1802659 se refiere a polímeros de fluoruro de vinilo. El documento de Estados Unidos 3.069.369 se refiere a compuestos de polietileno estabilizados para el color. El documento GB 923190 se refiere a composiciones antioxidantes. El documento de Estados Unidos 3.115.465 desvela composiciones que comprenden ésteres de fosfito y un metilen bisfenol. El documento de Estados Unidos 4.305.839 desvela la estabilización de hidroxibenzofenonas impuras mediante la adición de un fosfito orgánico o un fosfonito orgánico. El documento WO

55 94/19385 desvela un proceso para la polimerización de ciclo-olefinas.

Otros sistemas de poliuretano de dos componentes se pueden curar a temperaturas relativamente suaves en presencia de un catalizador para promover la reacción del poliisocianato con el poliol. En una realización de dichos

60 sistemas de recubrimiento de poliuretano de dos componentes de curación a baja temperatura, el catalizador se incluye en el componente poliisocianato del sistema para formar un componente "endurecedor" que posteriormente se combina con el componente poliol para formar una composición de recubrimiento curable. No obstante, se ha comprobado que la inclusión del catalizador en el componente poliisocianato de dichos sistemas incrementa notablemente la posibilidad de una decoloración no deseable del poliisocianato y del recubrimiento relacionado, y a

65 pesar de los métodos de estabilización del color conocidos, se ha comprobado que existe la necesidad de un estabilizante que estabilice eficazmente el color de una solución de un isocianato en presencia de un catalizador

para la reacción del isocianato con un compuesto activo de hidrógeno.

Sumario de la invención

5 De acuerdo con esta invención se ha descubierto que el color de los isocianatos se puede estabilizar mezclando con el isocianato una cantidad eficaz de estabilización del color de un estabilizante constituido de un componente de trialquil fosfito, cada grupo alquilo de dicho componente trialquil fosfito que tiene menos de 10 átomos de carbono. Normalmente, el estabilizante es un sistema que también comprende además un componente antioxidante fenólico (por ejemplo, un hidroxitolueno terc-butilado seleccionado del grupo que consiste en 2,6-di-t-butil hidroxitolueno y 2-t-butil hidroxitolueno).

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una composición endurecedora para su uso como primer componente de una composición de recubrimiento de poliuretano de dos componentes, que comprende:

15 uno o más oligómeros alifáticos de poliisocianato seleccionados entre un dímero de poliisocianato, un trímero de poliisocianato, un producto de condensación de dos o más dímeros de poliisocianato, un producto de condensación de dos o más trímeros de poliisocianato, o un producto de condensación de dímeros con trímeros, derivados de isofofon diisocianato, etilen diisocianato, tetrametilen diisocianato, hexametilen diisocianato, dexametilen diisocianato, o norbornen diisocianato,
20 un catalizador para promover la reacción del poliisocianato con un compuesto reactivo de hidrógeno,

un primer antioxidante que comprende uno o más antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos y antioxidantes de arilamina secundaria, y
un segundo antioxidante que comprende uno o más antioxidantes de organofosfito de acuerdo con la fórmula:

25 $(RO)_3P$

donde cada R es independientemente alquilo o arilo.

30 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una formulación de poliisocianato adecuada para su uso en la preparación de poliuretanos a partir de ella, en la que la cantidad eficaz de estabilización del color del sistema estabilizante del componente trialquil fosfito, con cada grupo alquilo de dicho componente trialquil fosfito que tiene menos de 10 átomos de carbono, comprende entre el 0,1 y el 2,0 % en peso en base al peso total de la formulación de poliisocianato.

35 En un tercer aspecto, la presente invención proporciona una composición de isocianato estabilizada para el color para su uso en una formulación para la preparación de poliuretanos a partir de ella, la composición de isocianato estabilizada para el color que comprende:

40 (a) un antioxidante fenólico, por ejemplo, un hidroxitolueno t-butilado seleccionado del grupo que consiste en 2,6-di-t-butil hidroxitolueno y 2-t-butil hidroxitolueno,

(b) un componente trialquil fosfito, cada grupo alquilo de dicho componente trialquil fosfito que tiene menos de 10 átomos de carbono y

45 (c) al menos un isocianato.

En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un método de preparación de una composición endurecedora estabilizada para el color para su uso como componente de una composición de recubrimiento de poliuretano, que comprende la combinación de un poliisocianato, un catalizador para promover la reacción del poliisocianato con un compuesto reactivo de hidrógeno, y uno o más antioxidantes seleccionados entre:

un primer antioxidante que comprende uno o más antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos y antioxidantes de arilamina secundaria, y
55 un segundo antioxidante que comprende uno o más antioxidantes de organofosfito.

En un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un método de estabilización del color de una composición endurecedora para su uso como componente de una composición de recubrimiento de poliuretano, dicha composición endurecedora que comprende un poliisocianato y un catalizador para promover la reacción del poliisocianato con un compuesto reactivo de hidrógeno, que comprende la adición a la composición endurecedora de una cantidad estabilizante del color de uno o más antioxidantes seleccionados entre:

un primer antioxidante que comprende uno o más antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos y antioxidantes de arilamina secundaria, y
65 un segundo antioxidante que comprende uno o más antioxidantes de organofosfito.

Mediante esta invención, se mejora la vida útil del isocianato.

Descripción detallada de la invención

5 Los antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos adecuados incluyen aquellos fenoles impedidos que están disponibles en el mercado como antioxidantes, por ejemplo, con los nombres comerciales IONOL o IONOX de Laporte Performance Chemicals, Southampton, RU, tales como 2,4-dimetil-6-butilfenol, 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butilfenol), y 2,6-di-terc-butil-N,N'-dimetilamino-p-cresol, hidroxianisol butilado, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,4,6-tri-terc-butilfenol, 2-terc-butilfenol, 2,6-diisopropilfenol, 2-metil-6-terc-butilfenol, 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, 4-(N,N-dimetilaminometil)-2,8-di-terc-butilfenol, 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol.

Los antioxidantes de arilamina secundaria adecuados incluyen aquellas aminas secundarias conocidas para su uso como antioxidantes, tales como, por ejemplo, difenilamina, alquil difenilaminas, fenilnaftilaminas, y alquilfenilnaftilaminas.

15 En una realización, el primer antioxidante comprende 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, también conocido como hidroxitolueno butilado o "BHT".

Los antioxidantes de organofosfito adecuados incluyen aquellos organofosfitos conocidos para su uso como antioxidantes. En una realización, el organofosfito comprende uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula:



25 donde cada R es independientemente alquilo o arilo.

Como se usa en este documento, el término "alquilo" se refiere a un radical de un grupo alifático saturado, que incluye grupos alquilo de cadena lineal, grupos alquilo de cadena ramificada, y grupos cicloalquilo, donde cada uno de dichos grupos alquilo de cadena lineal y ramificada puede estar opcionalmente sustituido con cicloalquilo, dichos grupos cicloalquilo que opcionalmente pueden estar sustituidos con alquilo de cadena lineal o ramificada, y cada uno de dichos grupos alquilo de cadena lineal, alquilo de cadena ramificada, y cicloalquilo que opcionalmente puede estar sustituido con arilo, e incluye, por ejemplo, metilo, etilo, isopropilo, t-butilo, isodecilo, estearilo, icosilo, ciclohexilo, y fenilmetilo.

35 Como se usa en este documento, el término "arilo" como se usa aquí significa un compuesto que contiene uno o más anillos hidrocarbonados insaturados de 6 miembros, donde la insaturación puede estar representada formalmente por tres dobles enlaces conjugados y que opcionalmente pueden estar sustituidos en uno o más átomos de carbono de dichos anillos mediante grupos alquilo seleccionados independientemente, e incluye, por ejemplo, fenilo, naftilo, metilfenilo, dimetoxifenilo, 5-isopropil-2-metilfenilo, metilfenilo, t-butilfenilo, y nonilfenilo.

40 En una realización, cada R es independientemente alquilo C₁-C₃₀ o arilo C₁-C₃₀. Como se usa en este documento en referencia a un grupo orgánico, la notación "C_n-C_m" donde n y m son cada uno números enteros positivos, significa que el grupo contiene entre n átomos de carbono y m átomos de carbono por grupo.

45 En una realización, cada R es independientemente alquilo C₅-C₃₀, más habitualmente alquilo C₁₀-C₃₀, o alquilo C₁-C₃₀.

En una realización, cada R es independientemente alquilo C₁-C₉, más habitualmente alquilo C₁-C₄.

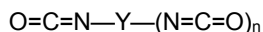
50 Los organofosfitos adecuados incluyen, por ejemplo, tris(butil)fosfito, tris(octil)fosfito, tris(fenil)fosfito, tris(nonilfenil)fosfito, tris(butiltripentil)fosfito, y tris(2,4-di-t-butil)fosfito.

En una realización, el antioxidante de organofosfito comprende un trialquil fosfito que preferentemente es uno donde cada grupo alquilo de dicho componente trialquil fosfito tiene menos de 9 átomos de carbono, más preferentemente entre 3 (por ejemplo, tri-n-propilo o tri-isopropilo) y 5 (por ejemplo, tri-n-pentilo, tri-sec-pentilo, o tri-neo-pentilo) átomos de carbono, y lo más preferentemente es un tributil fosfito seleccionado del grupo que consiste en n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, y terc-butilo. Cada uno de los tres grupos alquilo en una molécula determinada puede ser igual o diferente, siempre que cada uno tenga menos de 10, más preferentemente menos de 9 e incluso más preferentemente menos de 8 átomos de carbono, es decir, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 7 átomos de carbono. Cada grupo alquilo puede ser de cadena lineal o ramificada.

60 El primer antioxidante y el segundo antioxidante se incluyen en una cantidad eficaz para estabilizar el color de la composición endurecedora, normalmente durante un período de tiempo superior o igual a un mes aproximadamente, más habitualmente superior o igual a un año, a 25 °C aproximadamente. Una cantidad eficaz de estabilización del color normalmente está entre el 0,01 y el 3,0, preferentemente entre el 0,1 y el 2,0, y lo más preferentemente entre el 0,2 y el 1,0 en porcentaje en peso total combinado del primer antioxidante y del segundo antioxidante, en base al peso total de la composición de poliisocianato en la que se mezclan.

La relación ponderal del primer compuesto antioxidante al segundo antioxidante empleada en la composición estabilizada para el color y en el proceso de esta invención, cuando se incluyen ambos, normalmente es aproximadamente igual en base al peso, pero puede variar ampliamente, por ejemplo, entre 10:1 y 1:10, más habitualmente en el intervalo de 2:1 a 1:2, incluso más habitualmente entre 1,5:1 y 1:1,5 y lo más habitualmente a 1:1 aproximadamente.

Los componentes de estabilización del color de esta invención se pueden emplear en cualquier poliisocianato adecuado a utilizar para producir poliuretanos a partir del mismo. Dichos poliisocianatos pueden ser poliisocianatos monoméricos u oligómeros o prepolímeros de poliisocianato con algunos grupos NCO colgantes. Los isocianatos polifuncionales tienen la fórmula general:



donde Y es un grupo aromático, alifático o cicloalifático polivalente y n es 0 o 1 o superior. Los ejemplos de isocianatos adecuados son isoforon diisocianato, 1,3- y 1,4-ciclohexan diisocianato, 1,2-etilen diisocianato, 1,4-tetrametilen diisocianato, 1,6-hexametilen diisocianato, 2,2,4 y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilen diisocianato, 1,12-dodecan diisocianato, alfa,alfa'-diisocianatodipropil éter, 1,3-ciclobutan diisocianato, 2,2- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 2,5 y 3,5-bis(isocianatometil)-8-metil-1,4-metano-decahidronaftaleno, 1,5-, 2,5-, 1,6- y 2,6-bis(isocianatometil)-4,7-metanolhexahidroindano, 1,5-, 2,5- y 2,6-bis(isocianato)-4,7-metanolhexahidroindano, 2,4'- y 4,4'-diciclohexil diisocianato, 2,4- y 2,6-hexahidrotolilen diisocianato, perhidro-2,4'- y 4,4'-difenilmetan diisocianato, alfa,alfa'-diisocianato-1,4-diethylbenceno, 1,3- y 1,4-fenilen diisocianato, 4,4'-diisocianatobifenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-diclorobifenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetoxibifenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetilbifenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-difenilbifenilo, 2,4'- y 4,4'-diisocianato difenilmetano, naftilen 1,5-diisocianato, 2,4- y 2,6-tolilen diisocianato, N,N'-(4,4'-dimetil-3,3'-diisocianatodifenil)uretdiona, m-xililen diisocianato, diciclohexilmetan diisocianato, tetrametilxililen diisocianato, 2,4,4'-triisocianatodifenil éter, 4,4',4"-triisocianatotrifenilmetano, y similares, y sus mezclas.

Los oligómeros de poliisocianato adecuados son compuestos que comprenden dos o más unidades monoméricas de repetición isocianato funcionales por molécula, incluyendo dímeros de poliisocianato, trímeros de poliisocianato, productos de condensación de dos o más dímeros de poliisocianato, tales como bis-dímeros, productos de condensación de dos o más trímeros de poliisocianato, tales como bis-trímeros, así como diversos productos de condensación de dímeros con trímeros, y normalmente se obtienen mediante la condensación de monómeros de isocianato. Los ejemplos de oligómeros de poliisocianato adecuados incluyen 2,4,6-trioxa-hexahidro-1,3,5-triazina, 6-imino-5-oxa-1,3-diazin-2,4-diona, 6-imino-1,3,5-triazin-2,4-diona, 5-oxa-1,3-diazin-2,4,6-triona, uretidin-2,4-diona, 4-imino-2-oxo-1,3-diazetidina, así como uretanos o ésteres del ácido carbámico, alofonato, urea, biuret, y carbodiimida. Como ejemplos adicionales de dichos oligómeros de poliisocianato, se pueden mencionar los trímeros de hexametilen diisocianato (trímeros de HDI) tales como Tolonate HDT de Rhodia, Inc. Los ejemplos de otros oligómeros de poliisocianato adecuados son oligómeros de poliisocianato alifáticos tales como aquellos derivados de isoforon diisocianato, trímeros de hexametilen diisocianato que constan de derivados de hexametilen diisocianato de alta o baja viscosidad, y biurets y trímeros de norbornen diisocianato. El isocianato por lo general estará sin bloquear, es decir, tendrá funciones isocianato libres, en las composiciones de esta invención.

En una realización, el poliisocianato comprende, de media, desde más de 1 a 20, más habitualmente de 2 a 20, incluso más habitualmente de 2,5 a 10 grupos isocianato por molécula del poliisocianato.

Los componentes estabilizantes del color de esta invención son particularmente eficaces en la estabilización del color para soluciones de oligómeros de poliisocianato sustancialmente anhidras, tales como soluciones disolventes de dichos oligómeros de poliisocianato que contienen entre el 35 y el 90 % en peso de sólidos.

Los compuestos de estabilización del color de esta invención se pueden añadir puros a los poliisocianatos o en cualquier disolvente orgánico adecuado compatible con los compuestos estabilizantes del color y los oligómeros de poliisocianato, tales como disolventes apróticos, por ejemplo, hidrocarburos oxigenados (por ejemplo, cetonas, ésteres, éteres, ésteres de glicol, ésteres de glicoléter), hidrocarburos halogenados, e hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, y sus mezclas. Un disolvente oxigenado típico es el acetato de butilo y un hidrocarburo de alquilarilo típico es una mezcla de isómeros de xileno. Normalmente, el disolvente será una mezcla de una cantidad principal de hidrocarburos oxigenados y una cantidad menor de hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, por ejemplo, en una relación ponderal entre 4:1 y 1,5:1. La cantidad de disolvente en las composiciones de isocianato normalmente supondrá entre el 65 % y el 10 %, más habitualmente entre el 50 % y el 20 % en peso de la composición.

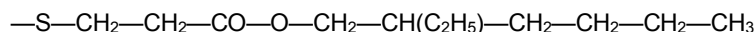
Se ha comprobado que la composición de estabilización del color es eficaz incluso cuando la composición de isocianato también contiene un catalizador para la reacción del isocianato y un compuesto reactivo de hidrógeno.

Los ejemplos de dichos catalizadores son aminas o amidinas terciarias y compuestos organometálicos y sus mezclas. Las aminas adecuadas son tanto compuestos acíclicos como, en particular, compuestos cíclicos, tales como trietilendiamina, tetrametil butanodiamina, 1,4-diazabicyclooctano (DABCO), 1,8-diazabicyclo-(5.4.0)-undeceno, N,N-dimetilciclohexil amina, y N,N-dimetil etanolamina, y sus mezclas. Los compuestos organometálicos adecuados incluyen compuestos de organoestaño, organocinc, organobismuto, y organocirconio, y sus mezclas.

Los catalizadores usados preferentemente son en particular compuestos de organoestaño. Los compuestos de organoestaño son compuestos que contienen tanto estaño como un componente orgánico, más en particular compuestos que contienen uno o más enlaces Sn-C. Los compuestos orgánicos en el sentido más amplio también incluyen, por ejemplo, sales tales como octoato de estaño (II) y estearato de estaño (II). Los compuestos de estaño en el sentido más restringido incluyen, sobre todo, compuestos de estaño tetravalente correspondientes a la fórmula general $R_{n+1}SnX_{3-n}$, donde n es un número de 0 a 2, R^1 es un grupo alquilo, arilo, alquilarilo y/o aralquilo y por último X es un compuesto de oxígeno, azufre y nitrógeno. Los grupos R^1 o X incluso pueden estar unidos entre sí y, en ese caso, formar un anillo junto con el estaño. Dichos compuestos se describen en los documentos EP 491 268, EP 490 277 y EP 423 643. R^1 contiene más preferentemente al menos 4 átomos de carbono y, más en particular, al menos 8 átomos de carbono. El límite superior por lo general es de 12 átomos de carbono. En una realización preferida, n = 0 o 1 y una mezcla de 1 y 0. X es preferentemente un compuesto de oxígeno, es decir, un óxido, hidróxido, alcoholato, compuesto beta-dicarbonílico, carboxilato o éster de un ácido inorgánico de organoestaño. No obstante, X también puede ser un compuesto de azufre, es decir, un sulfuro, tiolato o tioácido de organoestaño. Entre los compuestos Sn-S, los ésteres tioglicólicos, por ejemplo compuestos que contienen los siguientes grupos:



o



son de interés particular. Compuestos como estos cumplen otros criterios, en concreto: el peso molecular del compuesto de organoestaño preferentemente debe estar por encima de 400 y, más en particular, por encima de 250, más preferentemente por encima de 600.

Una clase preferida de compuestos son los carboxilatos de dialquilestaño (IV) ($X=O-CO-R^1$). Los ácidos carboxílicos contienen 2, preferentemente al menos 10 y más preferentemente de 14 a 32 átomos de carbono. En una realización, el catalizador comprende un dicarboxilato de dialquilestaño, donde los grupos alquilo del dicarboxilato de dialquilestaño están seleccionados cada uno independientemente entre grupos alquilo que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono por grupo y los grupos carboxilato del dicarboxilato de dialquilestaño son cada uno grupos carboxilato seleccionados independientemente que contienen entre 2 y 32 átomos de carbono por grupo. También se pueden usar ácidos dicarboxílicos. Los siguientes se mencionan específicamente como ácidos: ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, ácido pimélico, ácido tereftálico, ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido acético, ácido propiónico y, en particular, el ácido 2-etilhexanoico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico y ácido esteárico. Carboxilatos de dialquilestaño específicos incluyen diacetato de dibutilestaño, diacetato de dioctilestaño, maleato de dibutilestaño, bis-(2-etilhexoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño; acetato de tributilestaño, dilaurato de bis-(beta-metoxycarboniletil)-estaño y dilaurato de bis-(beta-acetiletil)-estaño.

También se pueden usar óxidos y sulfóxidos de estaño, además de tiolatos. Los compuestos específicos son óxido de bis-(tributilestaño), óxido de bis-(trioctil estaño), bis-(2-etilhexiltiolato) de dibutil y de dioctil estaño, didodecil tiolato de dibutil y de dioctil estaño, didodecil tiolato de bis-(beta-metoxycarbonil etil)-estaño, bis-(2-etilhexiltiolato) de bis-(beta-acetil etil)-estaño, didodecil tiolato de dibutil y dioctil estaño, tris-(ácido tioglicólico-2-etilhexoato) de butil y octil estaño, bis-(ácido tioglicólico-2-etilhexoato) de dibutil y dioctil estaño, (ácido tioglicólico-2-etilhexoato) de tributil y trioctil estaño y tris-(tioetilen glicol-2-etilhexoato) de butil y octil estaño, bis-(tioetilen glicol-2-etilhexoato) de dibutil y dioctil estaño, y (tioetilen glicol-2-etilhexoato) de tributil y trioctil estaño con la fórmula general



donde R es un grupo alquilo C_4-C_8 , bis-(tioetilen glicol-2-etilhexoato) y bis-(ácido tioglicólico-2-etilhexoato) de bis-(beta-metoxycarbonil etil)-estaño y bis-(tioetilen glicol-2-etilhexoato) y bis-(ácido tioglicólico-2-etilhexoato) de bis-(beta-acetil etil)-estaño.

Los otros grupos de los compuestos de estaño mencionados incluyen hidróxido de tributilestaño, dietilato de dibutilestaño, dibutilato de dibutilestaño, dihexilato de dihexilestaño, diacetil acetato de dibutilestaño, dietil acetil acetato de dibutilestaño, óxido de bis-(butil dicloroestaño), sulfuro de bis-(dibutil cloroestaño), dicloruro de dibutil y dioctil estaño, ditioacetato de dibutil y dioctil estaño.

En una realización, la composición endurecedora comprende una cantidad catalíticamente eficaz de catalizador. El término "cantidad catalíticamente eficaz" significa una cantidad subestequiométrica de catalizador con respecto a un reactivo. Como se usa en este documento, una cantidad catalíticamente eficaz normalmente es de entre 10 y 5000 partes en peso ("pep") de catalizador por 1.000.000 de pep de poliisocianato, más habitualmente entre 100 y 2500 pep de catalizador por 1.000.000 de pep de poliisocianato.

La composición endurecedora de la presente invención se usa mediante la combinación del endurecedor con un compuesto reactivo de hidrógeno, por ejemplo, un poliol, para formar una composición de recubrimiento reactiva.

Los polioles adecuados son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, poliéster polioles y polioles acrílicos.

La invención se ilustra, pero no está limitada, por los siguientes ejemplos realizados con Tolonate HDT (trímero de hexametilén diisocianato)

5

Ejemplos

10 Se prepararon muestras de composiciones endurecedoras que contienen Tolonate HDT, BHT, tributil fosfito (TBP) y triisooctil fosfito (TIOP) y dilaurato de dibutilestano (DBTDL) en las cantidades relativas expuestas a continuación en la Tabla I en una mezcla 1:1:0,5 en peso de acetato de butilo/metil amil cetona/xileno. Estas muestras se prepararon utilizando una serie de diseños experimentales de detección variando el % de sólidos, la concentración de catalizador, el BHT y la concentración de fosfito. La concentración de catalizador se basa en el % de sólidos.

15 Las muestras se envejecieron en un horno a 60 °C durante períodos respectivos de 1, 2 y 4 semanas. Se obtuvieron los valores de APHA de las muestras envejecidas usando un colorímetro Minolta CT-310 equipado con una célula con un camino óptico de 10 mm. Los valores de APHA se introdujeron en el programa de diseño estadístico JMP y se analizaron los datos. Se generó un modelo con un R cuadrático ajustado a = 0,84 usando los valores de APHA a las 4 semanas.

20 A continuación se dan los resultados basados en el modelo a una concentración de catalizador de 1000 ppm:

Tabla I

% de Sólidos	Fosfito	Fenol	Concentración de Fosfito	Concentración de Fenol	APHA
50	TBP	BHT	0,1	0,1	66
75	TBP	BHT	0,1	0,1	115
75	TIOP	BHT	0,1	0,1	128
50	TBP	BHT	0,5	0,5	15
50	TIOP	BHT	0,5	0,5	28
75	TBP	BHT	0,5	0,5	63
75	TIOP	BHT	0,5	0,5	76
50	TBP	BHT	0,3	0,3	40
75	TBP	CHT	0,3	0,3	88

REIVINDICACIONES

1. Una composición endurecedora para su uso como primer componente de una composición de recubrimiento de poliuretano de dos componentes, donde la composición endurecedora comprende:

uno o más oligómeros alifáticos de poliisocianato seleccionados entre un dímero de poliisocianato, un trímero de poliisocianato, un producto de condensación de dos o más dímeros de poliisocianato, un producto de condensación de dos o más trímeros de poliisocianato, o un producto de condensación de dímeros con trímeros, derivados de isoforon diisocianato, etilen diisocianato, tetrametilen diisocianato, hexametilen diisocianato, decametilen diisocianato, o norbornen diisocianato,
un catalizador para promover la reacción del poliisocianato con un compuesto reactivo de hidrógeno,
un primer antioxidante que comprende uno o más antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos y antioxidantes de arilamina secundaria, y
un segundo antioxidante que comprende uno o más antioxidantes de organofosfito de acuerdo con la fórmula:



donde cada R es independientemente alquilo o arilo.

2. El endurecedor de la reivindicación 1, donde el catalizador comprende una amina terciaria, una amidina, un compuesto organometálico, o una de sus mezclas.

3. El endurecedor de la reivindicación 1, donde el catalizador comprende un carboxilato de dialquilestaño, donde los grupos alquilo del dicarboxilato de dialquilestaño están seleccionados cada uno independientemente entre grupos alquilo que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono por grupo y los grupos carboxilato del dicarboxilato de dialquilestaño son cada uno grupos carboxilato seleccionados independientemente que contienen entre 2 y 32 átomos de carbono por grupo.

4. El endurecedor de la reivindicación 1, donde el primer antioxidante comprende uno o más fenoles estéricamente impedidos seleccionados entre 2,4-dimetil-6-butilfenol, 4,4'-metilen-bis(2,6-di-terc-butilfenol), y 2,6-di-terc-butil-N,N'-dimetilamino-p-cresol, hidroxianisol butilado, 2,6-di-terc-butilfenol, 2,4,6-tri-terc-butilfenol, 2-terc-butilfenol, 2,6-diisopropilfenol, 2-metil-6-terc-butilfenol, 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol, 4-(N,N-dimetilaminometil)-2,8-di-terc-butilfenol, y 4-etil-2,6-di-terc-butilfenol.

5. El endurecedor de la reivindicación 1, donde el organofosfito comprende uno o más organofosfitos seleccionados entre tris(butil)fosfito, tris(octil)fosfito, tris(fenil)fosfito, tris(nonilfenil)fosfito, tris(butiltripentil)fosfito, y tris(2,4-di-t-butil)fosfito.

6. El endurecedor de la reivindicación 1, donde el endurecedor además comprende un disolvente orgánico.

7. Una composición estable de isocianato útil en una reacción catalizada con un compuesto activo de hidrógeno, que comprende uno o más oligómeros alifáticos de poliisocianato como se define en la reivindicación 1; un estabilizante que comprende un componente de trialquil fosfito, cada grupo alquilo de dicho componente de trialquil fosfito que tiene menos de 10 átomos de carbono; y un antioxidante fenólico.

8. Uso de una combinación de un componente antioxidante fenólico y un componente de trialquil fosfito, donde cada grupo alquilo de dicho componente de trialquil fosfito tiene menos de 10 átomos de carbono, para estabilizar el color de un isocianato.

9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, donde dicho antioxidante fenólico es un hidroxitolueno butilado.

10. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, donde dicho antioxidante fenólico es un hidroxianisol butilado.

11. Un método de preparación de una composición endurecedora estabilizada para el color para su uso como componente de una composición de recubrimiento de poliuretano, que comprende la combinación de un oligómero de poliisocianato como se define en la reivindicación 1, un catalizador para promover la reacción del poliisocianato con un compuesto reactivo de hidrógeno, un primer antioxidante que comprende un fenol estéricamente impedido o una arilamina secundaria o una de sus mezclas, y en segundo antioxidante que comprende uno o más organofosfitos como se define en la reivindicación 1.

12. Un método de estabilización del color de una composición endurecedora para su uso como componente de una composición de recubrimiento de poliuretano, dicha composición endurecedora que comprende un poliisocianato como se define en la reivindicación 1 y un catalizador para promover la reacción del poliisocianato con un compuesto reactivo de hidrógeno, que comprende la adición a la composición endurecedora de una cantidad de estabilización del color de

un primer antioxidante que comprende uno o más antioxidantes fenólicos estéricamente impedidos y antioxidantes de arilamina secundaria, y
un segundo antioxidante que comprende uno o más antioxidantes de organofosfito, como se define en la reivindicación 1.