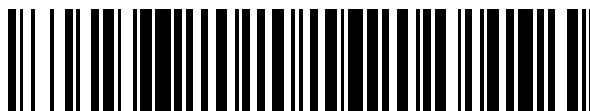


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 518 142**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2011 E 11748909 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014 EP 2596037**

54 Título: **Combinaciones de ligantes para revestimientos de tuberías de agua potable**

30 Prioridad:

20.07.2010 DE 102010031682

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

04.11.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)**

**Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

WAMPRECHT, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 518 142 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

Combinaciones de ligantes para revestimientos de tuberías de agua potable

La presente invención se refiere a sistemas de revestimiento para la fabricación de revestimientos estructurales de secado rápido basados en prepolímeros (ciclo)alifáticos y poliisocianatos (ciclo)alifáticos, así como ésteres de ácido poliaspártico amino funcionales, especiales como endurecedores.

Sistemas de revestimiento de dos componentes a base de poliuretano o de poliurea son conocidos, y ya se usan en la técnica. Normalmente contienen un componente poliisocianato líquido y un componente reactivo de isocianato líquido. Mediante la reacción de poliisocianatos con aminas como componente reactivo de isocianato, se producen revestimientos de poliurea altamente reticulados. Sin embargo, las aminas primarias y los isocianatos reaccionan entre sí en la mayoría de los casos muy rápidamente. Tiempos de vida útil o de gelificación alcanzan a menudo sólo de unos pocos segundos a unos pocos minutos. Por lo tanto tales revestimientos de poliurea no se pueden aplicar de forma manual, sino sólo con aparatos de pulverización especial. Sin embargo, tales revestimientos tienen excelentes propiedades físicas y mecánicas.

Un método conocido en la bibliografía para reducir esta alta reactividad es el uso de prepolímeros con bajo contenido en NCO. Mediante el uso de prepolímeros con grupos funcionales NCO, en combinación con aminas se pueden fabricar revestimientos de poliurea flexibles.

Los documentos US-A 3428610 y US-A 4463126 describen la preparación de elastómeros de poliuretano/poliurea mediante el curado de los prepolímeros con grupos funcionales NCO con diaminas aromáticas. Preferiblemente, estas diaminas aromáticas di-primarias, que tienen en la posición orto a cada grupo amino al menos un sustituyente alquilo con 2-3 átomos de carbono y, dado el caso, tienen además en otras posiciones orto a los grupos amino sustituyentes metilo, tales como dietil-tolueno-diamina (DETDA).

Los documentos US-A 3428610 y US-A 4463126 describen un procedimiento para la preparación de revestimientos elásticos exentos de disolvente, en el que prepolímeros de NCO, basados en diisocianato de isoforona (IPDI) y poliéterpolioles son curados a temperatura ambiente con diaminas aromáticas di-primarias estéricamente impedidas.

La desventaja de tales sistemas es que las diaminas aromáticas son severamente propensas al amarilleo.

Otra posibilidad de retrasar la reacción entre poliisocianatos y aminas, es el uso de aminas secundarias. Los documentos EP-A 0403921, US-A 5126170 y WO 2007/039133 divulgan la formación de revestimientos de poliurea por reacción de poliaspartatos con poliisocianatos. Ésteres de ácido poliaspártico tienen una baja viscosidad y una reactividad reducida frente a poliisocianatos, y por lo tanto se pueden usar para producir composiciones de revestimiento libres de disolventes, que tengan vida útil prolongada. Una ventaja adicional de los ésteres de ácido poliaspártico es que los productos son incoloros.

Prepolímeros de poliisocianato incoloros alifáticos, basados en poliéter polioles, sin embargo, son curados en cambio lentamente con ésteres de ácido poliaspártico, y los revestimientos a menudo tienen una superficie pegajosa. Aunque los prepolímeros de poliisocianato según WO 2007/039133 son curados más rápidamente, en efecto, con ésteres de ácido poliaspártico, pero propiedades físicas mecánicas aceptables se logran a menudo sólo después de periodos de varias horas a días. En particular, se necesita mejorar la resistencia a la tracción de los revestimientos.

El documento DE 10 2005 047 562 A1 divulga composiciones de revestimiento de dos componentes para la producción de revestimientos de poliurea, que tienen una vida útil suficientemente larga para permitir la aplicación manual, y con ellos se pueden fabricar revestimientos simultáneamente incoloros y flexibles, con buenos datos técnicos de aplicación, de elasticidad y dureza. Las composiciones descritas en los ejemplos 1-4 del documento DE 10 2005 047 562 A1, son obtenidas a partir de la reacción entre un prepolímero de isocianato y un éster de ácido poliaspártico. El prepolímero de isocianato se prepara a partir de diisocianato de hexametileno y el glicol de polipropileno.

Por consiguiente, la presente invención tiene el objeto de proporcionar composiciones de revestimiento de dos componentes para la producción de revestimientos de poliurea que tienen una vida suficientemente larga de la mezcla para permitir también una aplicación de dos componentes manual y con ellas poder fabricar revestimientos estructurales de auto-secado rápido, claros y de color tan brillante como sea posible, con buenos valores técnicos de aplicación, como elasticidad, dureza y resistencia a la tracción.

Este objeto se ha conseguido ahora por la combinación de poliisocianatos de alofanato especiales con ésteres de ácido poliaspártico.

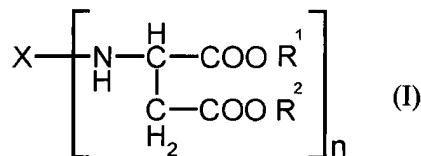
Son un objetivo de la invención, por lo tanto, sistemas de revestimiento, de dos componentes, que comprenden al menos

A) un componente de poliisocianato, que consta de

a. prepolímeros de isocianato (ciclo)alifáticos basados en poliisocianatos (ciclo)alifáticos y al menos un poliéter que contiene cargas a base de copolímeros de estireno-acrilonitrilo y/o poliureas

b. poliisocianatos (ciclo) alifáticos.

5 B) ésteres de ácido poliaspártico con grupos funcionales amino de la fórmula general (I)



en la que

X representa un residuo orgánico n-valente, el cual se obtiene (formalmente) mediante la eliminación de los grupos amino primarios de una poliamina n-valente,

10 R¹, R² representan grupos orgánicos idénticos o diferentes que son inertes bajo condiciones de reacción con respecto a los grupos isocianato y

n es un número entero de al menos 2.

Los prepolímeros de (ciclo)alifáticos usados en el componente A) se pueden obtener, por ejemplo, mediante reacción de

15 a1) uno o más poliisocianatos (ciclo)alifáticos con

a2) uno o más compuestos polihidroxilados, en donde al menos uno es un poliéter polioliol que contiene cargas,

para dar un prepolímero de poliuretano con grupos funcionales NCO.

Ejemplos de poliisocianatos adecuados en a1) son poliisocianatos basados en 1,4-butano-diisocianato, 1,5-pentano-diisocianato, 1,6-hexano-diisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocyanatometil-1,8-octano-diisocianato (trisisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos tales como 4,4'-metilen-bis(ciclohexil-isocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isofozona, IPDI), así como ω,ω'-1,3-dimetil-ciclohexano-diisocianato- dimetilciclohexano (H₆XDI).

25 Como compuestos polihidroxilados de componente a2), se pueden usar todos los compuestos polihidroxilados conocidos por el experto en la técnica, que tienen preferiblemente una funcionalidad media de OH de mayor que, o igual a, 1,5, y de los cuales al menos uno de los compuestos presentes en a2) debe ser un poliéter polioliol que contiene cargas.

30 Compuestos polihidroxilados adecuados para a2) son dioles de bajo peso molecular (por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,3- o 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (por ejemplo glicerol, trimetilolpropano) y tetraoles (por ejemplo, pentaeritritol), poliéter polioles, poliéster polioles, policarbonato de polioles, así como polioéter polioles. Preferentemente serán usados exclusivamente en a2) como compuestos polihidroxilados los del tipo mencionado anteriormente basado en poliéter.

35 Preferiblemente, los poliéter polioles que contiene cargas usados en a2) tienen-pesos moleculares medios numéricos de M_n de 1.000 a 20.000 g/mol, más preferiblemente de 2.000 a 12.000 g/mol, de modo particularmente preferible desde 3000 hasta 8000 g/mol. Los grupos funcionales OH de los poliéter polioles que contiene cargas usados, son de entre ≥ 1,95 y ≤ 6,00, preferiblemente entre ≥ 1,95 y ≤ 5,00, de modo especialmente preferido entre ≥1,95 y ≤ 4,00 y de modo muy especialmente preferido es 3,00.

Tales poliéter polioles están disponibles como tales, de forma conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas con catálisis básica o el uso de compuestos cianuro de metal doble (compuestos DMC).

40 Poliéter polioles particularmente adecuados de los componentes son los del tipo mencionado anteriormente con un contenido de grupos terminales insaturados inferior o igual a 0,02 miliequivalentes por gramo de polioliol (meq/g), preferiblemente menor que, o igual a 0,015 meq/g, de modo especialmente preferido menor que o igual a 0,01 meq / g (método de ensayo ASTM D2849-69).

Tales poliéter polioles se preparan de una manera conocida *per se* por alcoxilación de moléculas iniciadoras

adecuadas, especialmente con el uso de catalizadores de cianuro de metal doble (catalizadores DMC). Esto está descrito por ejemplo, en el documento US-A 5158922 (por ejemplo, el Ejemplo 30) y el documento EP-A-0654302 (página 5, línea 26 hasta la página 6, línea 32).

5 Moléculas iniciadoras adecuadas para la producción de poliéter polioles son, por ejemplo polioles de bajo peso molecular, agua, poliaminas orgánicas que tienen al menos dos enlaces N-H, o cualquier mezcla de tales moléculas iniciadoras. Óxidos de alquileo adecuados para la alcoxilación son especialmente óxido de etileno y/u óxido de propileno, que se pueden usar en cualquier orden o en una mezcla en la alcoxilación. Especialmente preferidos son poliéteres con un contenido de óxido de propileno de $\geq 75\%$. Muy especialmente preferidos son poliéteres basados en óxido de propileno.

10 Moléculas iniciadoras preferidas para la preparación de poliéter polioles mediante alcoxilación, especialmente según el procedimiento DMC, son especialmente polioles tales como etilenglicol, 1,2-propilenglicol y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2-etil-1,3-hexanodiol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, así como ésteres de bajo peso molecular con grupos hidroxilo de tales polioles con ácidos dicarboxílicos de los tipos mencionados a continuación, a modo de ejemplo, o productos de etoxilación o propoxilación de bajo peso molecular, de tales polioles simples o
15 mezclas cualesquiera de tales alcoholes modificados o no modificados

La característica especial de los poliéter polioles usados es que al menos se usa un poliéter poliol que contiene cargas que están finamente dispersas y que son estables a la sedimentación. Cargas adecuadas para estos poliéteres especiales son, por ejemplo, cargas orgánicas a base de copolímeros de estireno-acrilonitrilo o poliureas. Las cargas orgánicas se pueden obtener ventajosamente por reacción química, en presencia de los poliéteres esenciales sin las
20 cargas en ellos. Tal reacción puede ser por ejemplo, una copolimerización de acrilonitrilo con estireno en presencia del poliéter como medio de reacción. Otra reacción química adecuada es la reacción de diaminas y/o hidracina con diisocianatos para formar partículas finamente divididas de urea en presencia de los éteres esenciales sin cargas, como medio de reacción. Sin embargo, los materiales de carga también se pueden preparar por separado y ser incorporados a los éteres esenciales sin cargas, de una manera estable a la sedimentación con aparatos especiales de
25 dispersión con la aplicación de altas fuerzas de cizallamiento.

La preparación de los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato se consigue por reacción de los compuestos polihidroxilados de los componentes a2), con cantidades en exceso de poliisocianatos de a1). La reacción se lleva a cabo generalmente a temperaturas de 20 a 140 °C, preferiblemente a 40 a 120 °C, dado el caso, con el uso de catalizadores en sí mismos conocidos de la química de poliuretano, tales como compuestos de estaño, por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño o aminas terciarias tales como trietilamina o diazabiciclooctano. Sin embargo, se prefiere la
30 reacción de a1) y a2) sin el uso de catalizadores.

La relación molar de los grupos OH de los compuestos de componente a2) a los grupos NCO de los poliisocianatos de a1) es preferiblemente de 1 : 1,5 a 1 : 25, más preferiblemente de 1 : 4 a 1 : 22, de modo especialmente preferido 1 : 6 a 1 : 18.

35 Dado el caso, se pueden usar, antes, durante o después de la uretanización, aditivos estabilizantes. Éstos puede ser aditivos ácidos como ácidos de Lewis (compuestos con defecto de electrones) o ácidos de Brønsted (ácidos protónicos) o ser compuestos tales que liberan tales ácidos por reacción con agua.

Éstos pueden ser por ejemplo también ácidos inorgánicos u orgánicos, o también compuestos neutros, tales como haluros de ácido o ésteres, que reaccionan con agua para dar los ácidos correspondientes. Pueden ser mencionados
40 aquí especialmente ácido clorhídrico, ácido fosfórico, éster fosfórico, cloruro de benzoílo, dicloruro de isoftaloilo, ácido p-toluenosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido dicloroacético y ácido 2-cloropropiónico.

Los aditivos ácidos antes mencionados también pueden usarse para desactivar cualquier catalizador incorporado. También mejoran la estabilidad de los uretanos preparados de acuerdo con la invención, por ejemplo, bajo estrés
45 térmico durante cualquier destilación necesaria en película delgada o después de la producción, durante el almacenamiento de los productos.

Los aditivos ácidos se añaden generalmente al menos en una cantidad tal que la relación molar de los centros ácidos de los aditivos ácidos y del catalizador es al menos 1: 1. Preferiblemente, sin embargo, se añade un exceso del aditivo ácido, si es que se usa alguno.

50 En tanto que se utilicen siquiera aditivos ácidos, se usarán preferiblemente ácidos orgánicos tales como ácidos carboxílicos o haluros de ácido tales como cloruro de benzoílo o dicloruro de isoftaloílo. En particular, preferiblemente, no se usan aditivos ácidos.

En caso de que deba separarse el exceso de diisocianato, la destilación de película delgada es el procedimiento preferido y se lleva a cabo generalmente a temperaturas de 100 a 160 °C y una presión de 0,01 a 3 mbar. El contenido de monómero residual es entonces preferiblemente menos del 1 en peso - más preferiblemente menos del 0,5 % en

peso (diisocianato).

Las etapas generales del procedimiento pueden llevarse a cabo, dado el caso, en presencia de disolventes inertes. Los disolventes inertes adecuados se entiende que son aquellos que no reaccionan con los reactivos bajo las condiciones de reacción. Ejemplos son acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxi-propilo, metil-etil cetona, metil-isobutil cetona, tolueno, xileno, mezclas de hidrocarburos aromáticos o (ciclo)alifáticos, o mezclas de estos disolventes. Sin embargo, las reacciones según la invención se llevan a cabo, preferiblemente, en ausencia de disolvente.

La adición de los componentes implicados puede tener lugar antes, durante o después de la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato, en cualquier orden. Sin embargo, se prefiere la adición del poliéter poliol a2) al poliisocianato a1) previamente añadido.

Por componente poliisocianato b) se entiende poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos basados en di- o triisocianatos tales como butano-diisocianato, pentano-diisocianato, hexano-diisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianato-metiloctano-1,8-octano-diisocianato (triisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos, tales como 4,4'-metilén bis(ciclohexil-isocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), y ω -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H_6XDI).

En el componente de poliisocianato b) se usan preferiblemente poliisocianatos basados en hexano-diisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4,4'-metilén bis(ciclohexil-isocianato), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), y ω -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H_6XDI). Un poliisocianato especialmente preferido es HDI.

Como poliisocianatos adecuados para b) se pueden mencionar poliisocianatos disponibles comercialmente, es decir, principalmente los conocidos productos de modificación de los diisocianatos sencillos mencionados anteriormente que poseen grupos uretano, uretdiona, alofanato, biuret, isocianurato e iminooxadiazindiona.

A los poliisocianatos que contienen grupos uretano pertenecen, por ejemplo, los productos de reacción de 1-metil-2,4-y, dado el caso, 1-metil-2,6-diisocianato-ciclohexano con cantidades deficientes de trimetilolpropano o sus respectivas mezclas con dioles simples, tales como isómeros de propano o butanodiolos. La preparación de tales poliisocianatos que contienen uretano en forma prácticamente exenta de monómeros libres se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 1090196.

A los poliisocianatos que contienen grupos biuret pertenecen especialmente los basados en 1,6-diisocianato-hexano, cuya preparación, se describe por ejemplo en el documento EP-A-0003505, DE-A-1101394, US-A 3358010 o el documento US 3903127.

A los poliisocianatos que contienen grupos isocianurato pertenecen especialmente, los trímeros o trímeros mixtos de los diisocianatos anteriormente mencionados a modo de ejemplo, tales como los trímeros alifáticos o alifáticos-cicloalifáticos y trímeros mixtos basados en 1,6-diisocianato-hexano y/o diisocianato de isoforona, los cuales están disponibles por ejemplo, de acuerdo con el documento US 4324879, US 488586, DE-A 3100262, DE-A 3100263, DE-A 3 033 860 o DE-A 3144672.

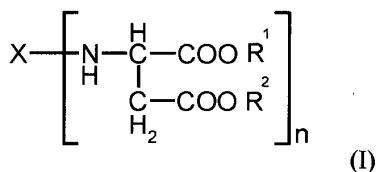
A los poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona pertenecen, especialmente, los trímeros o trímeros mixtos de los diisocianatos anteriormente mencionados a modo de ejemplo, tales como los trímeros alifáticos o alifáticos-cicloalifáticos y trímeros mixtos basados en 1,6-diisocianato-hexano, los cuales están disponibles por ejemplo, de acuerdo con el documento el EP-A 0962454 o EP-A 0896009.

Los poliisocianatos (ciclo)alifáticos usados de acuerdo con la invención tienen generalmente un contenido de isocianato del 5 al 25 % en peso, un contenido medio en grupos funcionales NCO de 2,0 a 5,0, preferiblemente 2,8 a 4,0 y un contenido residual de diisocianatos monoméricos, usados en su preparación, de menos del 2 % en peso, preferiblemente menos del 0,5 % en peso. Por supuesto, se pueden usar también cualesquiera mezclas de estos poliisocianatos mencionados a modo de ejemplo.

Los poliisocianatos de los componentes a1) y b) pueden ser iguales o diferentes. Preferiblemente, los poliisocianatos de los componentes a1) y b) son iguales.

Las mezclas de poliisocianatos de a) y b) usados según la presente invención en A) tienen normalmente viscosidades a 23 °C de 500 a 100.000 mPas, preferiblemente de 500 a 50.000 mPas, y de forma especialmente preferente de 750 a 20.000 mPas, forma muy especialmente preferente de 1.000 a 10.000 mPas.

Como compañeros de combinación y reactivos para las mezclas de poliisocianatos A) se pueden usar ésteres de ácido aspártico con grupos funcionales amino B) de la fórmula (I) siguiente.



El grupo X en la fórmula (I) del éster de ácido poliaspártico del componente B) se basa preferiblemente en una poliamina n-valente seleccionada del grupo que consiste en etilendiamina, 1,2-diamino-propano, 1,4-diamino-butano, 1,6-diaminohexano, 2, 5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diamino-hexano, 1,11-diamino-undecano, 1,12-diamino-dodecano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilendiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil-metano, 2,4,4'-triamino-5-metildiciclohexil-metano, y poliéter poliaminas con grupos amino primarios alifáticos unidos con un número de peso molecular medio M_n de 148 a 6000 g/mol.

De modo especialmente preferido, el grupo X se basa en 1,4-diamino-butano, 1,6-diamino-hexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diamino-hexano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 4,4'-diamino-diciclohexil-metano o 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil-metano .

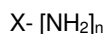
En relación con los radicales R^1 y R^2 , "inerte bajo las condiciones de reacción con respecto a los grupos isocianato" significa que estos radicales no tienen grupos con hidrógenos activos de Zerewitinoff (compuestos CH-ácidos; cf. Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart) como OH, o SH.

Preferiblemente, R^1 y R^2 son, independientemente, alquilo C_1 a C_{10} , más preferiblemente radicales metilo o etilo.

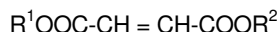
Para el caso de que X esté basado en 2,4,4'-triamino-5-metil-diciclohexil-metano, los preferidos son $R^1 = R^2 =$ etilo.

Preferiblemente n en la Fórmula (I) es un número entero de 2 a 6, de modo particularmente preferido, de 2 a 4.

La preparación de los ésteres de ácido poliaspártico con grupos funcionales amino B), se lleva a cabo de manera conocida, por reacción de las correspondientes poliaminas primarias de la Fórmula



con ésteres de ácido maléico o fumárico de fórmula general



Las poliaminas adecuadas son las diaminas anteriormente mencionadas como base para el grupo X.

Ejemplos de ésteres de ácido maléico o fumárico adecuados son maleato de dimetilo, maleato de dietilo, maleato de dibutilo y los ésteres de ácido fumárico correspondientes.

La preparación de los ésteres de ácido poliaspártico con grupos funcionales amino B) a partir de los materiales de partida anteriormente mencionados se lleva a cabo preferiblemente dentro del intervalo de temperatura de 0 a 100° C, de modo que los materiales de partida se usan en proporciones tales que por cada grupo amino primario está presente al menos uno, preferiblemente, exactamente, un doble enlace olefínico, de modo que cualquiera de los materiales de partida, si se usa en exceso, se puede eliminar por destilación. La reacción puede llevarse a cabo sin, o en, presencia de un disolvente adecuado tal como metanol, etanol, propanol, dioxano o mezclas de tales disolventes. En los sistemas de revestimiento de dos componentes de la invención, se pueden usar tanto un éster de ácido aspártico con grupos funcionales amino B), como mezclas de varios ésteres de ácido aspártico con grupos funcionales amino. Además, se pueden usar otros compuestos con grupos funcionales amino, como por ejemplo, poliéter poliaminas que tienen unidos alifáticamente de 2 a 4, preferiblemente 2 a 3 y con especial preferencia 2, grupos amino primarios y un número de peso molecular medio M_n de 148 a 12200, preferiblemente de 148 a 8.200, de modo especialmente preferido de 148 a 4.000 y de modo más especialmente preferido 148 a 2000 g/mol. Otros compuestos adecuados con grupos funcionales amino como agentes de reticulación B) son di- y tri-aminas alifáticas de bajo peso molecular o cicloalifáticas, como por ejemplo, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 2,5-diamino-2,5-dimetilhexano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-diaminohexano, 1,11-diaminoundecano, 1,12-diaminododecano, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilendiamino, 2,4 - y/o 4,4'-diamino-diciclohexil-metano, 3,3-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexil-metano, 2,4,4'-triamino-5-metildiciclohexilmetano y 136 PolyClear® (IPDA modificado, BASF AG, Ludwigshafen), así como, dado el caso, poliaminas alifáticas o cicloalifáticas bloqueadas, tales como cetiminas o aldiminas se usan hasta una cantidad del 50 % en peso, basado en la cantidad de éster de ácido aspártico, en el componente B), con lo cual se puede aumentar la dureza y la rigidez del revestimiento. Además, se pueden usar diaminas aromáticas y triaminas que tienen al menos un sustituyente alquilo, el cual tiene de 1 a 3 átomos de carbono en el anillo aromático, por ejemplo, 2,4-toluilendiamina, 2,6-toluilendiamina, 1-metil-3,5-dietil-

5 2,4-diaminobenceno, 1,3-dietil-2,4-diaminobenceno, 1-metil-3,5-dietil-2,6-diaminobenceno, 1,3,5-trietil-2,6-diaminobenceno, 3,5,3'5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1-etil-2,4-diaminobenceno, 1-etil-2,6-diaminobenceno, 2,6-dietilnaftilén-1,5-diamina en cantidades de hasta aproximadamente el 20 % en peso, preferiblemente hasta el 10 % en peso, y de modo especialmente preferido hasta el 5 % en peso, con relación a la cantidad de éster de ácido aspártico en el componente B), por lo cual igualmente, se puede aumentar la dureza, así como la rigidez del recubrimiento.

La relación de grupos amino libres y/o bloqueados frente a grupos NCO libres alcanza, en los sistemas de revestimiento de dos componentes de la invención, preferiblemente 0,5 : 1 a 1,5 : 1, con especial preferencia 1 : 1 a 1,5 : 1.

10 Para la preparación de los sistemas de revestimiento de dos componentes de la invención se mezclan entre sí los componentes individuales, con lo que también aditivos típicos tales como agentes de control de flujo, dispersantes, espesantes, y otros, así como pigmentos y cargas, como dióxido de titanio, tiza, barita, sulfato de bario, etc, se pueden mezclar con ellos.

15 Las composiciones de revestimiento anteriormente mencionadas pueden ser aplicadas con las técnicas conocidas tales como pulverización, inmersión, revestimiento por flujo, rodillo, cepillo o regado de las superficies. Después de evaporación de cualquier disolvente presente, los revestimientos se curan en condiciones ambientales o a temperaturas más altas, por ejemplo 40 a 200 °C.

20 Los agentes de recubrimiento pueden por ejemplo ser aplicadas a metales, plásticos, cerámica, vidrio, hormigón y materiales naturales, de modo que los sustratos mencionados pueden haber sido sometidos previamente a cualquier tratamiento necesario. Después del curado de los sistemas de revestimiento según la invención, se obtienen magníficos revestimientos estructurales sobre los sustratos debido a sus excelentes propiedades mecánicas.

Ejemplos:

La determinación del contenido de NCO se realizó mediante retro-valoración en presencia de exceso de di-n-butilamina con ácido clorhídrico. Las viscosidades se midieron con un viscosímetro rotacional (MCR 51) de Anton Paar a 23 °C.

25 Poliisocianatos alifáticos usados:

Desmodur® N 3400: poliisocianato alifático de Bayer Material Science AG basado en diisocianato de hexametileno con un contenido de NCO del 21,8 % en peso, y una funcionalidad de 3.

Desmodur® N 3600: poliisocianato alifático de Bayer Material Science AG basado en diisocianato de hexametileno con un contenido de NCO del 23,0 % en peso y una funcionalidad de 3.

30 Poliéter polioles usados como carga:

Desmophen® 7619W: poliéter poliol que contiene urea, de Bayer Material Science AG basado en óxido de propileno y óxido de etileno que tiene un número de OH de 28,5 mg de KOH/g y funcionalidad de 3

Desmophen® 3699R: poliéter poliol que contiene copolímero de estireno-acrilonitrilo de Bayer Material Science AG basado en óxido de propileno y óxido de etileno que tiene un número de OH de 29 mg KOH / g y funcionalidad de 3.

35 A menos que se indique lo contrario, todos los porcentajes son en peso.

Preparación de poliisocianato A1)

40 A un recipiente de reacción de 5 litros se añadieron 1230 g de Desmophen® 7619W bajo atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 60 °C. Mientras se agitaba, se añadieron a lo largo de 30 minutos 1,770 g de Desmodur® N 3400. La mezcla de reacción fue calentada entonces tanto tiempo a 60 ° C hasta conseguir un contenido de NCO de aproximadamente el 12 %. Después se enfrió a 30 °C y el producto se obtiene en un recipiente apropiado bajo un flujo de nitrógeno.

Se obtuvo un producto no transparente, de aspecto lechoso con un contenido de NCO del 12,1 % y una viscosidad de 1.740 mPas (23 °C).

Preparación de poliisocianato A2)

45 Se siguió el mismo procedimiento que para el poliisocianato A1), pero se usó como poliéter Desmophen® 3699R en lugar de Desmophen® 7619W.

Se obtuvo un producto no transparente, de aspecto lechoso con un contenido de NCO del 12,2 % y una viscosidad de

1.330 mPas (23 °C).

Preparación de poliisocianato A3)

Se siguió el mismo procedimiento que para el poliisocianato A1), pero en lugar de Desmodur® N 3400, se usó Desmodur® N 3600 y la reacción se realizó a una temperatura de 80 °C.

- 5 Se obtuvo un producto no transparente, de aspecto lechoso con un contenido de NCO del 12,5 % y una viscosidad de 5020 mPas (23 °C).

Preparación de poliisocianato A4)

Se siguió el mismo procedimiento que para el poliisocianato A2), pero en lugar de Desmodur® N 3400, se usó Desmodur® N 3600 y la reacción se realizó a una temperatura de 80 °C.

- 10 Se obtuvo un producto no transparente, de aspecto lechoso con un contenido de NCO del 12,6 % y una viscosidad de 3800 mPas (23 °C).

Preparación de éster de ácido poliaspártico B1)

- 15 344 g (2 moles) de maleato de dietilo se añadieron gota a gota a 50 °C bajo agitación, sobre 210 g (2 eq.) de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano. Después de completar la adición se dejó 90 horas a 60 °C, se agitó en atmósfera de N₂ y se eliminó el agua durante las últimas dos horas a 1 mbar. Se obtuvo un producto líquido que tiene un peso equivalente de 277 g.

Preparación de éster de ácido poliaspártico B2)

- 20 344 g (2 moles) de maleato de dietilo se añadieron gota a gota a 50 °C bajo agitación, sobre 238 g (2 eq.) de 4,4'-diamino-diciclohexil-metano. Después de completar la adición se dejó 90 horas a 60 °C, se agitó en atmósfera de N₂ y se eliminó el agua durante las últimas dos horas a 1 mbar. Se obtuvo un producto líquido que tiene un peso equivalente de 291 g.

Preparación de éster de ácido poliaspártico B3)

- 25 344 g (2 moles) de maleato de dietilo se añadieron gota a gota a 50 °C bajo agitación, sobre 116 g (2 eq.) de 2-metil-pentametileno-1,5-diamina. Después de completar la adición se dejó 90 horas a 60 °C, se agitó en atmósfera de N₂ y se eliminó el agua durante las últimas dos horas a 1 mbar. Se obtuvo un producto líquido que tiene un peso equivalente de 234 g.

Preparación de un prepolímero alifático con poliéter exento de cargas (comparación 1)

- 30 Se siguió el mismo procedimiento que para el poliisocianato A4), pero en lugar de Desmophen® 3699R, 1288 g de un poliéter sin carga correspondiente a base de óxido de propileno y óxido de etileno que tiene una funcionalidad de 3 y un índice de OH de 35 mg KOH / g usado y con 1.712 g de Desmodur® N 3600 a 80 °C.

Se obtuvo un producto transparente que tiene un contenido de NCO del 12,3 % y una viscosidad de 1.890 mPas (23 °C).

Preparación de un prepolímero alifático, sin cargas, que tiene grupos alofanato (Comparación 2)

- 35 A 2.520,7 g de 1,6-hexano se añadieron inicialmente 90 mg de dicloruro de isoftaloilo, a continuación, la mezcla se agitó bajo agitación a 100 °C. Después se añadieron a lo largo de 3 horas 1978,5 g de polipropilenglicol, que había sido previamente por medio de catálisis con DMC (libre de base) (contenido de grupos insaturados < 0,01 meq / g, peso molecular 2.000 g / mol, número de OH 56, funcionalidad teórica 2). La mezcla de reacción fue después calentada a 100 °C hasta que se alcanzó un contenido de NCO del 26,1 %. Después se redujo la temperatura a 90 °C y la mezcla de reacción se agitó después de la adición de 360 mg de cinc (II)-bis-(2-etilhexanoato) hasta que el contenido de NCO fue del 24,3 %. Después de la adición de 360 mg de dicloruro de isoftaloilo se eliminó el exceso de 1,6-hexano-diisocianato a 0,5 mbar y 140 °C por destilación de película delgada.

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

- 45 **Producción de revestimientos**

Los poliisocianatos A3) y A4) se mezclaron a temperatura ambiente con el éster de ácido poliaspártico B3 que contienen grupos funcionales amino, o bien con mezclas de ésteres de ácido poliaspártico que contienen grupos

funcionales amino, B2) y B3), tal que se obtuvo una relación NCO / NH de 1,1: 1. Con una cuchilla de médico de 150 μ m se aplicaron las películas correspondientes sobre una placa de vidrio. La composición y propiedades de los revestimientos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: ejemplos 1 a 4, Comparativo V1 y V2 – composiciones y propiedades de las películas

Ejemplos	1	2	3	4	V1	V2
Éster de ácido poliaspártico B2 [g]	-	-	50,0	50,0	50,0	50,0
Éster de ácido poliaspártico B3 [g]	100,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Poliisocianato A3 [g]	160,3		144,9	-	-	-
Poliisocianato A4 [g]	-	157,9	-	143,6	-	-
Prepolímero exento de cargas V1 [g]					147,1	-
Prepolímero que tiene alofanato V2						307,0
NH:NCO	1:1,1	1:1,1	1:1,1	1:1,1	1:1,1	1:1,1
Tiempo de vida útil	20 min	21 min	20 min	22 min	24 min	23 min
Dureza pendular (150 μ m película húmeda)						
Después de 7d	62''	62''	70''	68''	52''	50''
Dureza Shore D: DIN 53505						
Después de 7d	53	53	59	57	45	41
Resistencia a la tracción ISO EN 527:						
Fuerza de ruptura (MPa)	15,3	14,5	18,5	16,9	10,4	11,6
Desviación estándar	0,3	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4
Tensión de ruptura nominal (%)	81	47	52	19	82	78
Desviación estándar	6,5	5,2	3,7	4,8	4,5	3,8

5

Los poliisocianatos A3) y A4) basados en poliéteres que contienen cargas proporcionan, en combinación con ésteres de ácido poliaspártico que tienen grupos funcionales amino, sistemas de revestimiento, con suficiente tiempo de vida útil. Los revestimientos tienen alta dureza después del secado, una buena tensión de ruptura, y por lo tanto son especialmente adecuados para revestimientos estructurales. Con los poliisocianatos correspondientes exentos de cargas V1 y V2, no se pueden lograr estas buenas propiedades mecánicas. Igualmente es más reducida la dureza y la tensión de ruptura en los revestimientos sin carga.

10

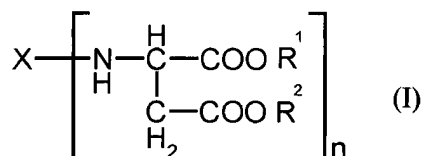
REIVINDICACIONES

1. Sistemas de revestimiento de dos componentes, que comprenden

A) un componente de poliisocianato, que consta de

- 5 a. prepolímeros de isocianato (ciclo)alifáticos basados en poliisocianatos (ciclo)alifáticos y al menos un poliéter que contiene cargas a base de copolímeros de estireno-acrilonitrilo y/o poliureas
b. poliisocianatos (ciclo) alifáticos.

B) ésteres de ácido poliaspártico con grupos funcionales amino de la fórmula general (I)



en la que

10 X representa un residuo orgánico n-valente, el cual se obtiene (formalmente) mediante la eliminación de los grupos amino primarios de una poliamina n-valente,

R¹, R² representan grupos orgánicos idénticos o diferentes que son inertes bajo condiciones de reacción con respecto a los grupos isocianato y

n es un número entero de al menos 2,

15 en los que hasta el 50 % en peso del éster de ácido poliaspártico que contiene grupos funcionales amino, de fórmula general (I), se puede sustituir con poliéteres con grupos funcionales amino, diaminas (ciclo)alifáticas de cadena corta y/o, dado el caso, poliaminas (ciclo)alifáticas bloqueadas, así como con di- y poliaminas aromáticas, en donde la porción de di- y poliaminas aromáticas es ≤ 20 % en peso respecto a la porción de éster de ácido poliaspártico

20 2. Sistemas de revestimiento de dos componentes según la reivindicación 1, **caracterizados por que** los poliisocianatos usados en A) son preparados por reacción de uno o más compuestos polihidroxicos, de los que al menos uno es un poliéter polioli que contiene cargas finamente dispersadas, con una cantidad en exceso de un poliisocianato (ciclo)alifático b) para dar un prepolímero de poliuretano a) que contiene grupos funcionales NCO y a continuación se tiene una mezcla de prepolímero de poliuretano a) que contiene grupos funcionales NCO, con cargas, y de componente poliisocianato b).

25 3. Sistemas de revestimiento de dos componentes según la reivindicación 2, **caracterizados por que** en la preparación de los prepolímeros de poliuretano a) que contienen grupos funcionales NCO, usados en A), se usaron poliéter polioles con cargas basadas en copolímeros de estireno y acrilonitrilo

30 4. Sistemas de revestimiento de dos componentes según la reivindicación 2, **caracterizados por que** en la preparación de los prepolímeros de poliuretano a) que contienen grupos funcionales NCO, usados en A), se usaron poliéter polioles con cargas basadas en productos de reacción de hidrazina y toluen-diisocianato que contienen urea.

5. Sistemas de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizados por que** en la preparación de los poliisocianatos b), usados en A), se usan poliisocianatos alifáticos.

6. Sistemas de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizados por que** en la preparación de los poliisocianatos b), usados en A), se usan poliisocianatos cicloalifáticos.

35 7. Sistemas de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizados por que** en la preparación de los poliisocianatos b), usados en A), se usan mezclas de poliisocianatos alifáticos y poliisocianatos cicloalifáticos.

8. Sistemas de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizados por que** como componente poliisocianato b), se usan poliisocianatos basados en hexametilén-diisocianato.

40 9. Revestimientos estructurales, obtenibles a partir de sistemas de revestimiento de dos componentes según una de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Sustratos revestidos con revestimientos de acuerdo con la reivindicación 9.