

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 550 610**

51 Int. Cl.:

C08G 77/458 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2008** **E 08846890 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.09.2015** **EP 2209838**

54 Título: **Poliisocianatos modificados con polisiloxano**

30 Prioridad:

08.11.2007 EP 07021691

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

11.11.2015

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

NENNEMANN, ARNO;
MECHTEL, MARKUS;
KLIMMASCH, THOMAS y
NIESTEN, MEIKE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 550 610 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).

En A) pueden usarse en principio todos los compuestos NCO-funcionales en sí conocidos por el experto con más de un grupo NCO por molécula. Éstos presentan preferentemente funcionalidades NCO de 2,3 a 4,5, contenidos en grupos NCO del 11,0 al 24,0 % en peso y contenidos en diisocianatos monoméricos de preferentemente menos del 1 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 0,5 % en peso.

5 Tales poliisocianatos puede obtenerse mediante modificación de diisocianatos simples alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos y pueden presentar estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona. Además, tales poliisocianatos pueden usarse como prepolímeros que contienen grupos NCO. Los poliisocianatos de este tipo se describen por ejemplo en Laas y col. (1994), J. prakt. Chem. 336, 185-200 o en Bock (1999), Polyuretane für Lacke und Beschichtungen, Vincentz Verlag, Hannover, S. 21-27.

Diisocianatos adecuados para la producción de tales poliisocianatos son cualquier diisocianato que puede obtenerse mediante fogenación o según procedimientos libres de fosgeno, por ejemplo mediante escisión de uretano térmica, del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, tal como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatododecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianatometilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o cualquier mezcla de tales diisocianatos.

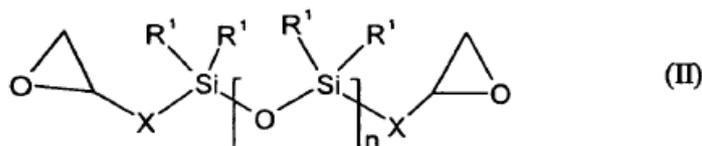
Preferentemente se usan en A) poliisocianatos del tipo mencionado anteriormente a base de IPDI, MDI, TDI, HDI o mezclas de los mismos. De manera especialmente preferente se usan poliisocianatos alifáticos a base de HDI e IPDI.

Preferentemente los siloxanos que contiene grupos hidroxilo B) de fórmula general (I) presentan pesos moleculares promedio en número de 250 a 2250 g/mol, de manera especialmente preferente de 350 a 1500 g/mol.

Los siloxanos que contienen grupos hidroxilo B) de fórmula general (I) pueden obtenerse haciéndose reaccionar poliorganosiloxanos epoxifuncionales correspondientes con aminas hidroxialquilfuncionales, preferentemente en una relación estequiométrica de grupo epoxi con respecto a función amino.

Los siloxanos epoxifuncionales usados para ello presentan preferentemente de 1 a 4, de manera especialmente preferente 2 grupos epoxi por molécula. Así mismo, tienen pesos moleculares promedio en número de 150 a 2000 g/mol, preferentemente de 250 a 1500 g/mol, de manera muy especialmente preferente de 250 a 1250 g/mol.

Siloxanos epoxifuncionales preferidos son α,ω -epoxisiloxanos de manera correspondiente a la fórmula (II),



en la que

35 X es un resto C₁ a C₁₀ alifático, dado el caso ramificado, preferentemente resto metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, de manera especialmente preferente resto metilo o

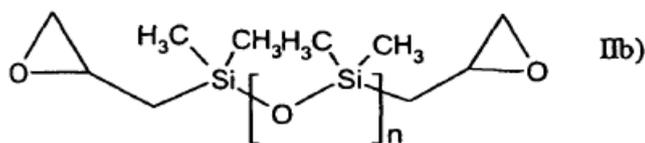
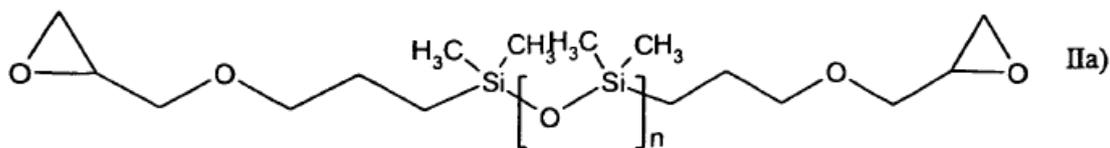
es una unidad [-CH₂-O-(CH₂)_r]- Si con r = 1 a 4, preferentemente con r = 3,

R¹ puede ser igual o distinto y es hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁ a C₁₀ que contiene dado el caso heteroátomo y

40 n es de 1 a 40.

R¹ en las fórmulas (I) y (II) es preferentemente grupos fenilo, alquilo, aralquilo, fluoroalquilo, óxido de alquiletilencopropileno o hidrógeno, prefiriéndose especialmente grupos fenilo o metilo. De manera muy especialmente preferente R¹ es un grupo metilo.

Compuestos adecuados de manera correspondiente a la fórmula (II) son por ejemplo aquellos de fórmulas IIa) y IIb):

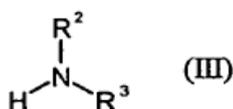


en las que

n es un número entero de 4 a 12, preferentemente de 6 a 9.

- 5 Ejemplos de productos que pueden obtenerse comercialmente de esta serie son por ejemplo CoatOsil[®] 2810 (Momentive Performance Materials, Leverkusen, Alemania) o Tegomer[®] E-Si2330 (Tego Chemie Service GmbH, Essen, Alemania).

Aminas hidroxialquilfuncionales adecuadas de manera correspondiente a la fórmula general (III)



10 en la que

R² puede ser un H, un resto metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, ciclohexilo, un resto 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo y

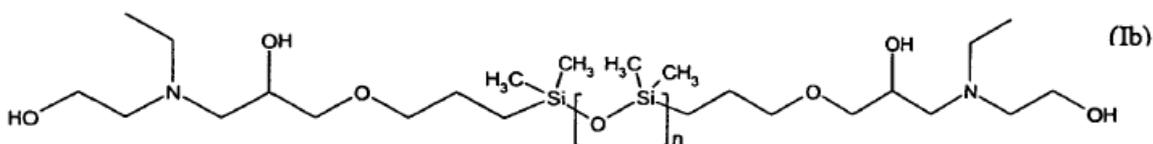
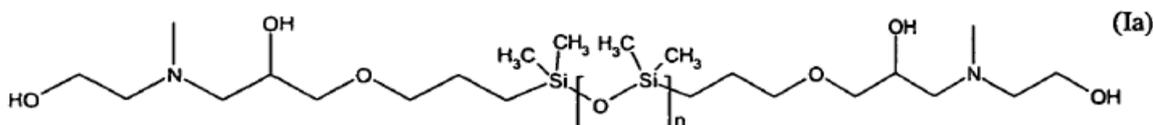
R³ un resto 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo.

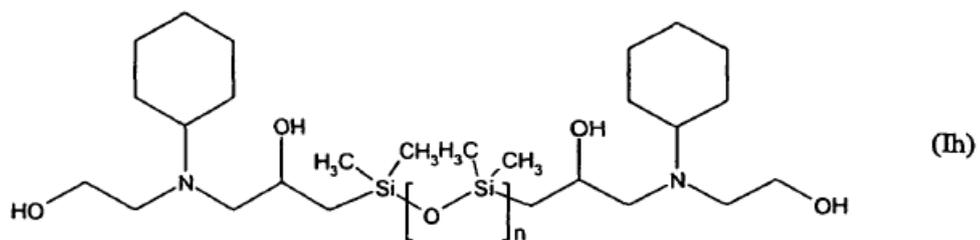
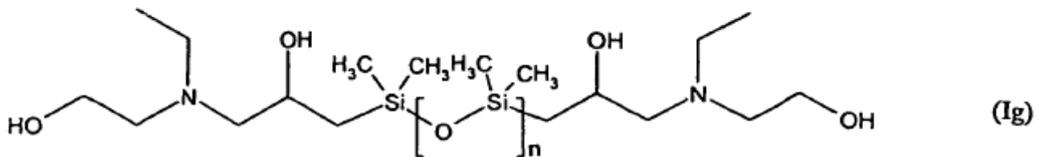
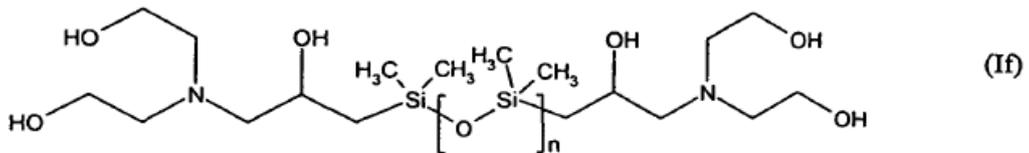
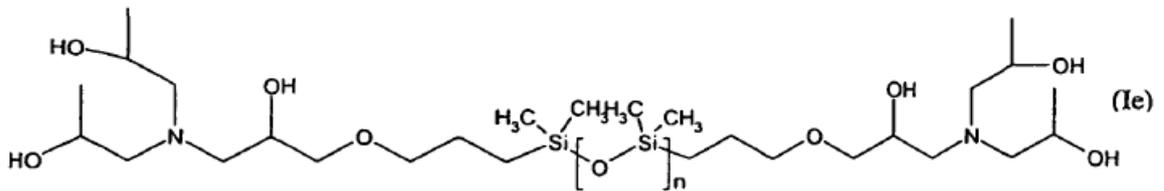
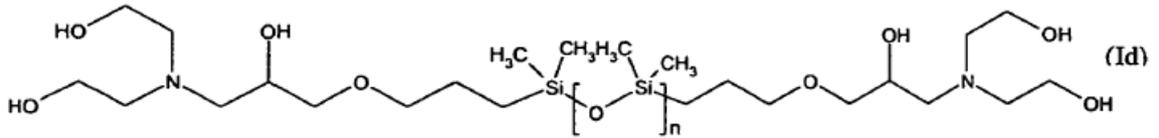
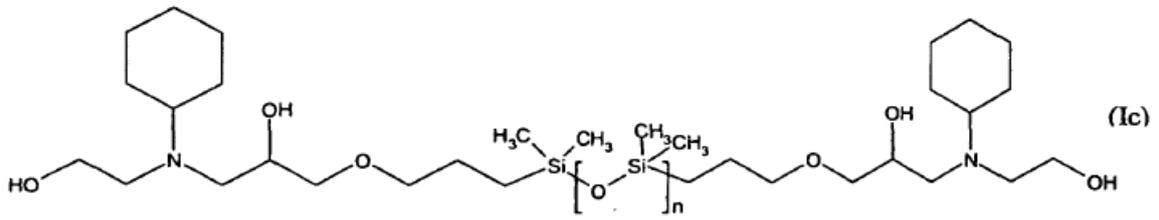
- 15 Hidroxialquilaminas preferidas son etanolamina, propanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, metiletanolamina, etiletanolamina, propiletanolamina y ciclohexil-etanolamina. Se prefieren especialmente dietanolamina, diisopropanolamina o ciclohexiletanolamina. Se prefiere muy especialmente dietanolamina.

20 Para la producción del componente B) se dispone el siloxano epoxifuncional de fórmula general (II) dado el caso en un disolvente y entonces se hace reaccionar con la cantidad necesaria de la hidroxialquilamina (III)] o una mezcla de varias hidroxialquilaminas (III). La temperatura de reacción ascienden normalmente a de 20 a 150 °C y se continúa hasta que ya no puede detectarse ningún grupo epoxi libre.

De manera especialmente preferente se usan siloxanos hidroxialquilfuncionales B) de fórmula (I), que se obtuvieron mediante la reacción expuesta anteriormente de poliorganosiloxanos epoxifuncionales con hidroxialquilaminas.

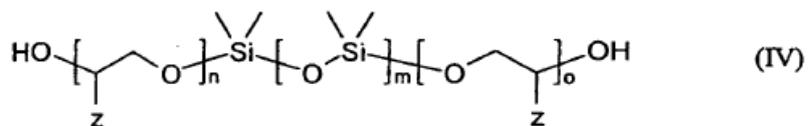
Poliorganosiloxanos especialmente preferidos B) son por ejemplo aquellos de fórmulas Ia) a Ih):





en las que n = 4 a 12, preferentemente 6 a 9.

- 5 Así mismo, son adecuados como componente B por ejemplo siloxanos hidroxialquilfuncionales (α,ω -carbinoles) de manera correspondiente a la fórmula (IV),



en la que

m es 5 a 15,

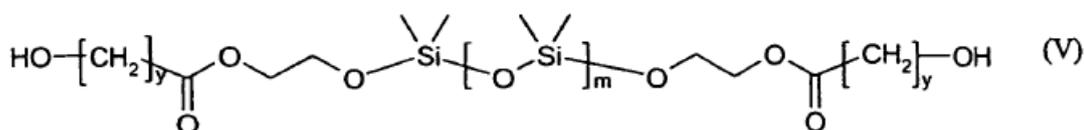
- 10 Z es H o metilo, preferentemente H y

n, o es 1 a 12, preferentemente de 1 a 5.

Los siloxanos hidroxialquilfuncionales (α, ω -carbinoles) de fórmula (IV) tienen preferentemente pesos moleculares promedio en número de 250 a 2250 g/mol, de manera especialmente preferente de 250 a 1500 g/mol, de manera muy especialmente preferente de 250 a 1250 g/mol. Ejemplos de siloxanos hidroxialquilfuncionales que pueden obtenerse comercialmente del tipo mencionado son Baysilone[®] OF-OH 502 al 3 y 6 % (empresa GE-Bayer Silicones, Leverkusen, Alemania).

Una vía adicional para la producción de poliorganosiloxanos hidroxifuncionales adecuados de manera correspondiente al componente B) es la reacción de los siloxanos hidroxialquilfuncionales mencionados anteriormente del tipo u, ω -carbinol de fórmula (IV) con lactonas cíclicas. Lactonas cíclicas adecuadas son por ejemplo ϵ -caprolactona, γ -butirolactona o valerolactona.

Esto se produce en una relación de grupos OH con respecto a funciones lactona de 1:2 a 2:1, preferentemente en una relación estequiométrica de grupos OH con respecto a funciones lactona. Se prefieren los siloxanos hidroxialquilfuncionales así obtenidos B). A modo de ejemplo para un compuesto de este tipo son poliorganosiloxanos B) de fórmula general (V)

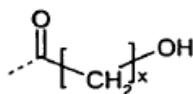


en la que puede ser

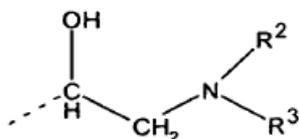
$m = 5$ a 15 e

$y = 2$ a 5, preferentemente puede ser.

Preferentemente R en la fórmula (I) es un éster de ácido carboxílico hidroxifuncional de fórmula



en la que $x = 3$ a 5, preferentemente es 5, o un grupo amino hidroxialquilfuncional de fórmula



en la que

R^2 es un resto hidroxialquilo alifático lineal, ramificado o cíclico
 R^3 es hidrógeno o de manera correspondiente a la definición del resto R^2 .

De manera especialmente preferente R en la fórmula (I) es grupo amino hidroxialquilfuncional del tipo mencionado al principio.

R^1 en las fórmulas (I) y (II) es preferentemente fenilo, alquilo, aralquilo, fluoroalquilo, óxido de alquiletilencopropileno o hidrógeno, prefiriéndose especialmente fenilo y metilo. A este respecto es irrelevante si en el caso de los restos R^1 se trata de grupos iguales o distintos.

De manera muy especialmente preferente R^1 es un grupo metilo, de modo que se trata de unidades de dimetilsililo puras.

Preferentemente, los siloxanos que contienen grupos hidroxilo descritos anteriormente del componente B) tienen pesos moleculares promedio en número de 250 a 2250 g/mol, de manera especialmente preferente de 250 a 1500 g/mol.

En la modificación, la relación de grupos NCO libres del isocianato que va a modificarse con respecto a los grupos OH NCO-reactivos del siloxano que contiene grupos hidroxilo de fórmula (I) asciende preferentemente a de 1 : 0,001

a 1 : 0,4, de manera especialmente preferente de 1 : 0,01 a 1 : 0,2.

A continuación de la modificación de siloxano pueden modificarse los grupos NCO libres de los poliisocianatos así modificados aún adicionalmente. Esto puede ser por ejemplo un bloqueo parcial o completo de los grupos NCO libres con agentes de bloqueo en sí conocidos por el experto (para el bloqueo de grupos isocianato véanse los documentos DE-A 10226927, EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 0 159 117, US-A 4 482 721, WO 97/12924 o EP-A 0 744 423). Por ejemplo pueden mencionarse butanonoxima, ϵ -caprolactama, metil-etil-ketoxima, éster de ácido malónico, aminas secundarias así como derivados de triazol y pirazol.

Un bloqueo de los grupos NCO tiene la ventaja de que los poliisocianatos modificados con siloxano basados en esto tienen una estabilidad tendencialmente mejor contra la gelificación que productos análogos, que tienen aún grupos NCO libres. Esto se produce en particular en relaciones de reacción de NCO : OH de 1 : 0,1 a 1 : 0,4.

La reacción de polidimetilsiloxano hidroxifuncional y poliisocianato tiene lugar a 0-100 °C, preferentemente a 10 - 90 °C, de manera especialmente preferente a 15 - 80 °C. Dado el caso pueden usarse catalizadores corrientes, que catalizan la reacción de R-OH con NCO.

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden añadirse en principio en cualquier instante los disolventes inertes con respecto a grupos NCO en sí conocidos por el experto. Por ejemplo éstos son disolventes tales como acetato de butilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetato de etilo, tolueno, xileno, nafta disolvente así como sus mezclas.

Sistemas de poliuretano que pueden contener los poliisocianatos modificados descritos tal como anteriormente en función de si están bloqueados con los grupos NCO, se formulan como sistemas de PUR de 1 o 2 componentes.

Además de los poliisocianatos modificados con polisiloxano de acuerdo con la invención, los sistemas de poliuretano de la presente invención contienen compuestos de polihidroxilo y/o poliamina para la reticulación. Además, pueden estar contenidos aún otros poliisocianatos distintos de los poliisocianatos de acuerdo con la invención así como sustancias auxiliares y aditivos.

Los compuestos de polihidroxilo adecuados son por ejemplo alcoholes tri- y/o tetrafuncionales y/o los polieterpolioles, poliesterpolioles y/o poliacrilatopolioles en sí habituales en la tecnología de revestimiento.

Así mismo, pueden usarse para la reticulación también poliuretanos o poliureas, que pueden reticularse con poliisocianatos debido a los átomos de hidrógeno activos presentes en los grupos uretano o urea.

Igualmente es posible el uso de poliaminas, cuyos grupos amino pueden estar bloqueados, tal como poliketiminas, polialdiminas u oxazolanos.

Preferentemente, se usan para la reticulación de los poliisocianatos de acuerdo con la invención poliacrilatopolioles y poliesterpolioles.

Como sustancias auxiliares y aditivos pueden usarse disolventes tal como acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, 2-butanona, xileno, 1,4-dioxano, diacetonalcohol, N-metilpirrolidona, dimetilacetamida, dimetilformamida, dimetilsulfóxido o cualquier mezcla de tales disolventes. Disolventes preferidos son acetato de butilo, 2-acetato de etilo y diacetonalcohol.

Así mismo pueden estar contenidos como sustancias auxiliares y aditivos pigmentos inorgánicos u orgánicos, agentes fotoprotectores, aditivos para barnices, tal como agentes de dispersión, de nivelación, espesantes, antiespumantes y otros agentes auxiliares, agentes adherentes, fungicidas, bactericidas, estabilizadores o inhibidores y catalizadores.

La aplicación de los sistemas de poliuretano de acuerdo con la invención sobre sustratos tiene lugar de acuerdo con los procedimientos de aplicación habituales en la tecnología de revestimiento, tal como, por ejemplo, inyección, inundación, inmersión, centrifugación o aplicación con rasqueta.

Los poliisocianatos modificados con polisiloxano de acuerdo con la invención así como los sistemas de poliuretano basados en los mismos son adecuados para la producción de adhesivos de poliuretano, barnices de poliuretano y revestimientos de poliuretano.

Ejemplos

Desmophen® A 870 poliacrilatopoliol, 70 % en acetato de butilo, índice de OH 97, contenido en OH 2,95 %, viscosidad a 23 °C aproximadamente 3500 mPas, producto comercial de BayerMaterialScience AG, Leverkusen, DE

Desmodur® N 3300: hexametilendiisocianato trimerisato; contenido en NCO 21,8 +/- 0,3 % en peso, viscosidad a 23 °C aproximadamente 3000 mPas, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

Desmodur® VP LS 2253: poliisocianato bloqueado con 3,5-dimetilpirazol (trimerizado) a base de HDI; 75 % en SN 100/MPA (17:8), viscosidad a 23 °C aproximadamente 3600 mPas, contenido bloqueado en NCO 10,5 %, peso equivalente 400, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE

5 Baysilone OF/OH 502 al 6 %: polidimetilsiloxano organofuncional, contenido en OH del 5,5 al 6,5 %, GE-Bayer Silicones (Momentive), Leverkusen, DE.

Coatosil® 2810: líquido de silicona modificado con epoxi, contenido en epoxi 11,4 % en peso, Momentive Performance Materials, Leverkusen, DE

La determinación del índice de hidroxilo (índice de OH) tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN 53240-2.

10 La determinación de la viscosidad tuvo lugar por medio de viscosímetro de rotación "RotoVisco 1" de la empresa Haake, Alemania, de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219.

La determinación del índice de acidez tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114.

La determinación del índice colorimétrico (APHA) tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN EN 1557.

La determinación del contenido en NCO tuvo lugar de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909.

Amortiguación de péndulo (König) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1522 "Pendeldämpfungsprüfung"

15 Resistencia al rayado instalación de lavado de laboratorio (arañazos en húmedo) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 20566 "Sustancias de revestimiento – examen de la resistencia al rayado de un sistema de revestimiento con una instalación de lavado de laboratorio"

Determinación de la resistencia a disolventes

20 Con este ensayo se estableció la capacidad de resistencia de una película de barniz endurecida contra distintos disolventes. Para ello se dejan actuar los disolventes durante un tiempo determinado sobre la superficie del barniz. A continuación se evalúa visualmente y mediante exploración con la mano, si y qué variaciones se han producido sobre la superficie de ensayo. La película de barniz se encuentra, por regla general, sobre una placa de vidrio, otros sustratos son así mismo posibles. El soporte de tubos de ensayo con los disolventes xileno, acetato de 1-metoxipropilo-2, acetato de etilo y acetona (véase a continuación) se coloca sobre la superficie de barniz, de modo que las aberturas de los tubos de ensayo con los tapones de algodón se apoyan sobre la película. Es importante la humectación generada de esta manera de la superficie de barniz a través del disolvente. Después del tiempo de acción establecido del disolvente de 1 minuto y 5 minutos se retira el soporte de tubos de ensayo de la superficie del barniz. A continuación se retiran los restos de disolvente inmediatamente por medio de un papel absorbente o tejido textil. Se evalúa ahora inmediatamente de la superficie de ensayo después de arañar con precaución con la uña con visualmente en cuanto a las modificaciones. Se diferencian los siguientes niveles:

0 = inalterado

1 = muy poco alterado sólo cambio visible

2 = poco alterado, ablandamiento detectable ligeramente con la uña

3 = notablemente alterado, ablandamiento detectable fuertemente con la uña

35 4 = muy alterado, con la uña hasta el sustrato

5 = destruido, sin acción exterior superficie del barniz destruida

Los niveles de evaluación encontrados para los disolventes indicados anteriormente se documentan en el siguiente orden:

Ejemplo 0000 (sin alteración)

40 Ejemplo 0001 (alteración visible sólo en el caso de acetona)

A este respecto el orden numérico describe el orden de los disolventes sometidos a ensayo (xileno, acetato de metoxipropilo, acetato de etilo, acetona)

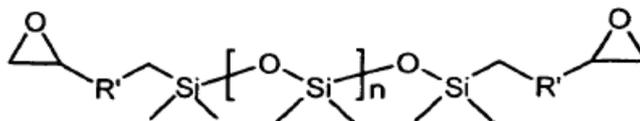
Determinación de la resistencia al rayado por medio de prueba de martillo (arañazo en seco)

45 El arañazo se lleva a cabo con un martillo (peso: 800 g sin mango), en cuyo lado plano se fijan lana de acero o papel de lija. Para ello se apoya el martillo con cuidado en ángulo recto sobre la superficie revestida y se conduce sin ladearse y sin fuerza corporal adicional en una pista a lo largo del revestimiento. Se llevan a cabo 10 recorridos dobles. Después de la carga con el medio de arañazo se limpia la superficie de ensayo con un paño suave y a

continuación se mide el brillo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2813 en transversal a la dirección de arañazo. Deben medirse sólo zonas homogéneas.

Ejemplo 1a: Polidimetilsiloxano hidroxifuncional

5 De manera correspondiente al documento WO 2007025670 se dispusieron 770 g del polidimetilsiloxano epoxifuncional Coatosil[®] 2810 de fórmula



10 se calentó previamente hasta 80 °C y se mezcló con 231 g de dietanolamina (relación de epóxido / amina 1:1). Esta mezcla se agitó a continuación durante 2 horas a 100 °C. El producto tenía un contenido en epóxido < 0,01 %, un índice de OH de aproximadamente 365 mg de KOH/g (11,1 %) y una viscosidad a 23 °C de aproximadamente 2900 mPas.

Ejemplo 1b - 1c

De manera análoga al Ejemplo 2a se llevó a cabo la reacción del bisepóxido con distintas aminas. Los contenidos en epóxido después de extinguirse la reacción era de < 0,01 %. En parte se llevó a cabo la síntesis en presencia de acetato de butilo.

Ejemplo	Amina	Acetato de butilo [%]	Índice de OH [mg de KOH/g]
1a	Dietanolamina	-	365
1b	2-Etilaminoetanol	-	249
1c	Ciclohexilaminoetanol	25	116

15

Ejemplo 1d

438 g (2 val) del bishidróxido de PDMS Tegomer H-Si2111 (contenido en OH del 3,9 %, peso molecular 876 g/mol; Degussa AG, Essen, DE) se mezclaron con 57 g de caprolactona (1 val) y 0,05 % p/p de DBTL y se agitó a 150 °C durante 6 h. Se obtuvo un producto transparente con un índice de OH de 113 mg de KOH/g.

20 Ejemplo 2a: Poliisocianato modificado con polisiloxano, de acuerdo con la invención

En aparato agitador convencional se dispusieron 321,1 g (1 val) de Desmodur[®] N3300 en 250 g de acetato de butilo a 80 °C y se pasó 2 l/h de nitrógeno. A continuación se añadieron 51,28 g (0,2 val) del copoliol de bloque de siloxano del Ejemplo 1 a 80 °C y se mantuvo la temperatura durante 4 h. El contenido en NCO teóricamente esperado se examinó por valoración y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente así como se agregaron 250 g de acetato de butilo. Después de examinar el contenido en NCO teórico se enfrió hasta TA y en aproximadamente 15 min se agregaron 127,59 g (0,8 val) del agente de bloqueo 3,5-gimetilpirrazol (DMP) con regulación de la temperatura a como máximo 40 °C. La temperatura se mantuvo a 40 °C hasta que hubo desaparecido el pico de NCO en el espectrómetro IR.

30 Se obtuvo un poliisocianato bloqueado claro con los siguientes parámetros: contenido en sólidos 49,6 % en peso así como 6,5 % de contenido en NCO bloqueado con respecto a DMP. La estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente era de > 3 meses.

Ejemplo 2b: Poliisocianato modificado con polisiloxano, de acuerdo con la invención

35 En un aparato agitador convencional se dispusieron 492,1 g (1 val) de Desmodur[®] N3300 en 250 g de acetato de butilo a 80 °C y se pasó 2 l/h de nitrógeno. A continuación se añadieron 7,86 g (0,02 val) del copoliol de bloque de siloxano del Ejemplo 2a a 80 °C y se mantuvo la temperatura durante 4 h. El contenido en NCO teóricamente esperado se examinó por valoración y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente así como se añadieron 250 g de acetato de butilo.

40 Se obtuvo un poliisocianato modificado con polisiloxano claro con los siguientes parámetros: contenido en sólidos del 50,3 % en peso así como el 10,4 % de contenido en NCO. La estabilidad en almacenamiento a temperatura ambiente era de > 3 meses.

Ejemplo 2c: Ejemplo comparativo, poliisocianato modificado con polisiloxano

En un aparato agitador convencional se dispusieron 295,8 g (1 val) de Desmodur[®] N3300 en 250 g de acetato de butilo a 80 °C y se pasó 2 l/h de nitrógeno. A continuación se añadieron 86,6 g (0,2 val) de Baysilone OF/OH 502

(contenido en OH 6 %) a 80 °C y se mantuvo la temperatura durante 4 h. El contenido en NCO teóricamente esperado se examinó por valoración y entonces se enfrió hasta temperatura ambiente así como se agregaron 250 g de acetato de butilo. Después de examinarse el contenido en NCO teórico se enfrió hasta TA y en aproximadamente 15 min se agregaron 117,6 g (0,8 val) del agente de bloqueo 3,5-dimetilpirrazol (DMP) con la regulación de la temperatura a como máximo 40 °C. La temperatura se mantuvo a 40 °C hasta que hubo desaparecido el pico de NCO en el espectrómetro IR.

Se obtuvo un poliisocianato bloqueado, modificado con polisiloxano, claro, con los siguientes parámetros: contenido en sólidos del 48,6 % en peso así como el 6,14 % de contenido en NCO bloqueado con respecto a DMP.

Ejemplo 3a: Ejemplo comparativo, polioli modificado con siloxano

En un aparato agitador convencional se añadieron a 496,5 g de Desmophen A 870BA 3,5 g del copolioli de bloque de siloxano del Ejemplo 2a a 80 °C, hasta que se hubo disuelto adecuadamente. Se obtuvo un polioli incoloro, estable en almacenamiento (> 3 meses) con un contenido en OH del 3,1 %, un contenido en copolioli de bloque de siloxano del 1 % sólido sobre sólido y un contenido en sólidos del 70,9 %.

Ejemplo 3b: Ejemplo comparativo, polioli modificado con siloxano

En un aparato agitador convencional se añadieron a 482,2 g de Desmophen A 870BA 17,8 g del copolioli de bloque de siloxano del Ejemplo 2a a 80 °C, hasta que se hubo disuelto adecuadamente. Se obtuvo un polioli estable en almacenamiento, incoloro (> 3 meses) con un contenido en OH del 3,4 %, un contenido en copolioli de bloque de siloxano del 5 % sólido sobre sólido y un contenido en sólidos del 71,7 %.

Ensayo técnico de aplicación de los poliisocianatos modificados con siloxano, de acuerdo con la invención:

Los poliisocianatos de acuerdo con la invención del Ejemplo 2a y 2b se mezclaron con Desmophen® A870 BA en las relaciones de NCO/OH de 1,0 así como el 0,1 % de Baysilone OL 17 (sólido/aglutinante sólido al 10 % solución en MPA), 2,0 % de BYK 070 (en la forma suministrada/aglutinante sólido), 1,0 % de Tinuvin 123 (en la forma suministrada/aglutinante sólido), 1,5 % de Tinuvin 384-2 (en la forma suministrada/aglutinante sólido) y 0,5 % de DBTL (sólido/aglutinante sólido, solución al 10 % en MPA) como aditivos de barniz y se agitó adecuadamente. Los sólidos del barniz eran de entre el 40 y el 50 % y se ajustaron dado el caso con una mezcla de disolventes de MPA/SN 1:1. Hasta el procesamiento se desaireó el barniz durante 10 min más. El barniz se aplicó entonces con una pistola de gravedad en 1,5 trayectos cruzados sobre el sustrato previamente preparado (presión del aire 0,30-0,35 MPa (3,0-3,5 bar), boquilla: 1,4-1,5 mm Ø, distancia boquilla-sustrato: aproximadamente 20-30 cm). Después de un tiempo de ventilación de 15 min se calcinó el barniz a 140 °C durante 30 min. El grosor de capa seca ascendió en cada caso a 40-50 µm.

Para la comparación se formuló y se aplicó de manera análoga un sistema de barniz convencional de Desmophen® A 870 y Desmodur® VP LS 2253 así como sistemas de barniz que contenían polioli modificado con siloxano de los ejemplos comparativos 3a y 3b.

Los resultados del poliisocianato que contiene siloxano, de acuerdo con la invención del Ejemplo 2a así como de la comparación están representados en la Tabla 1.

Tabla 1 Comparación de las propiedades tecnológicas de barniz

	16	8	10
Poliisocianato	Desmodur VP LS 2253	Ejemplo 2a	Ejemplo 2c
Polioli	A 870 BA	A 870 BA	A 870 BA
Evaluación visual de la película de barniz	satisfactorio	satisfactorio	Problemas de humectación
Amortiguación de péndulo según König [s]	174	165	95
Resistencia a disolvente (X/MPA/EA/Ac)[Nota]¹⁾ después de 5 min	3344	2244	4455
Resistencia al rayado (Ensayo de martillo + lana de acero)			
Brillo inicial 20°			
Brillo residual relativo tras reflujos, 2 h a 60 °C [%]	88,0 45,8	87,1 83,1	86,7 66,4

Mientras que los poliisocianatos modificados con polisiloxano, de acuerdo con la invención del Ejemplo 2a y 2b formaron películas con una nivelación adecuada, los poliisocianatos modificados con elementos estructurales de polisiloxano que contienen OH convencionales mostraron grandes problemas de humectación. Además, el poliisocianato modificado con polisiloxano de acuerdo con la invención mostró una resistencia a disolventes mejorada así como resistencia al rayado (brillo residual relativo tras reflujos). Los poliisocianatos modificados con

elementos estructurales de polisiloxano convencionales mostraron un claro empeoramiento de la dureza al péndulo así como de la resistencia a disolventes, también con respecto al estado.

Comparación de las propiedades tecnológicas del barniz con el documento WO2007025671

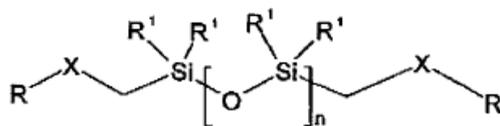
- 5 En el Ejemplo 3a y 3b se mezclaron los polidimetilsiloxanos hidroxialquifuncionales de funcionalidad superior de manera análoga al documento WO2007025671 por adelantado con el polioliol, éstos se mezclaron entonces antes de la aplicación con el poliisocianato y entonces se pulverizaron y no se aplicaron con rasqueta, tal como se describe en el documento WO 2007/025671. A diferencia del documento WO 2007/025671 se obtuvieron después de la aplicación por inyección películas con grandes fallos de humectación (no caracterizable). Por el contrario, el polisiloxanopoliol de acuerdo con la invención se hizo reaccionar previamente con el poliisocianato ("mezcla madre de prepolímero"), de modo que pudo llevarse a cabo una aplicación por inyección adecuada que llevó a propiedades de película mejoradas (véase la Tabla 1).
- 10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos modificados con siloxano, en el que

A) se hacen reaccionar poliisocianatos con

B) siloxanos que contienen grupos hidroxilo con pesos moleculares promedio en número de 200 a 3000 g/mol y una funcionalidad OH media superior o igual a 1,8 de acuerdo con la fórmula (I)



(I)

X es un resto C₁ a C₂₀ alifático, dado el caso ramificado, que contiene dado el caso grupos éter,

R es un resto hidroxifuncional,

R¹ es hidrógeno o un resto hidrocarburo C₁ a C₂₀ que contiene dado el caso heteroátomos y

n es de 1 a 40 y

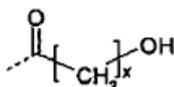
C) dado el caso agentes de bloqueo

y la reacción de A) con B) se lleva a cabo en ausencia de compuestos que sobrepasan de B) con 2 o más grupos hidroxilo.

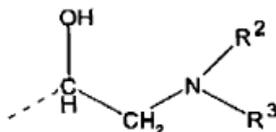
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en A) se usan poliisocianatos con estructuras de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en A) se usan poliisocianatos a base de IPDI, MDI, TDI, HDI o mezclas de los mismos.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la fórmula (I) R es un éster de ácido carboxílico hidroxifuncional de fórmula



en la que x = 3 a 5, preferentemente es 5, o un grupo amino hidroxialquilfuncional de fórmula



en la que

R² es un resto hidroxialquilo alifático lineal, ramificado o cíclico

R³ es hidrógeno o de manera correspondiente a la definición del resto R².

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** R¹ en la fórmula (I) es un grupo fenilo o metilo.

6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la relación de grupos NCO libres del poliisocianato que va a modificarse con respecto a los grupos OH reactivos con NCO del siloxano que contiene grupos hidroxilo de fórmula (I) asciende a de 1 : 0,001 a 1 : 0,4.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los grupos NCO aún libres se bloquean en la etapa C).

8. Poliisocianatos que contienen grupos siloxano que pueden obtenerse de acuerdo con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Sistemas de poliuretano que comprenden poliisocianatos que contienen grupos siloxano de acuerdo con la reivindicación 8.

10. Sistemas de poliuretano de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizados porque** contienen para la reticulación compuestos de polihidroxilo y/o de poliamina así como dado el caso sustancias auxiliares y aditivos.

11. Adhesivos de poliuretano, barnices de poliuretano y revestimientos de poliuretano que pueden obtenerse con el uso de poliisocianatos que contienen grupos siloxano de acuerdo con la reivindicación 8.