(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 629 261**

(51) Int. CI.:

C09D 201/00 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)
C07D 317/10 (2006.01)
C08G 77/38 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014 PCT/EP2014/064903**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2015 WO15010924**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014 E 14738825 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 3024901**

(54) Título: **Composiciones de recubrimiento que contienen un compuesto con al menos dos grupos de carbonato cíclicos y un grupo de siloxano**

(30) Prioridad:

22.07.2013 EP 13177411

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.08.2017

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

KLOPSCH, RAINER;
LANVER, ANDREAS;
HAAF-KLEINHUBBERT, CHRISTINA;
MORMUL, VERENA y
HICKMANN, VOLKER

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Composiciones de recubrimiento que contienen un compuesto con al menos dos grupos de carbonato cíclicos y un grupo de siloxano.

La invención se refiere a composiciones de recubrimiento que contienen un compuesto con al menos dos grupos de carbonato cíclicos y un grupo de siloxano, el cual se denomina en esta solicitud "compuesto de carbonato". La invención también se refiere a compuestos de carbonato especiales.

En composiciones de recubrimiento con frecuencia se usan sistemas aglutinantes reactivos. Los sistemas aglutinantes reactivos se componen en general de dos componentes. Los dos componentes son habitualmente líquidos a temperatura ambiente y pueden tratarse fácilmente. Los dos componentes reaccionan entre sí solo durante el uso que ocurre más tarde para formar un polímero o incluso un polímero reticulado el cual confiere las propiedades deseadas tales como dureza, elasticidad y resistencia a los disolventes o los productos químicos.

Sistemas aglutinantes reactivos, que se componen de compuestos con al menos dos grupos isocianato (abreviadamente poliisocianatos) y compuestos con al menos dos grupos hidroxilo (abreviadamente polioles) son conocidos desde hace tiempo.

También se conocen desde hace tiempo los sistemas aglutinantes reactivos hechos de compuestos con al menos dos grupos isocianato (abreviadamente poliisocianatos) y compuestos con al menos dos grupos amino primarios o secundarios (abreviadamente poliaminas). Los poliisocianatos y las poliaminas reaccionan al usarse para producir una poliurea.

Los poliisocianatos son muy reactivos y reaccionan fácilmente con agua. Debido a esta susceptibilidad a la humedad se debe prestar atención a excluir el agua durante el almacenamiento y el uso de poliisocianatos. Los poliisocianatos aromáticos pueden conducir a decoloraciones en composiciones de recubrimiento. Además, pueden existir reparos sanitarios frente a poliisocianatos especiales, fácilmente volátiles.

Por lo tanto, básicamente se desean sistemas aglutinantes alternativos que no contengan poliisocianatos.

En Macromolecules 1995, 27, 4076-4079 se describen compuestos con varios grupos carbonato y un grupo polisiloxano. Los compuestos se preparan mediante hidrosililación. Se menciona un posible uso de compuestos en condensadores y baterías.

Por las publicaciones WO 2011/157671, EP-A 837062 y Tetrahedron 65 (2009) 1889-1901 también se conocen compuestos con un grupo cíclico de carbonato y su preparación. Estos compuestos corresponden a los compuestos anteriores de la fórmula IV.

La publicación WO 2011/157671 describe el uso de estos compuestos como diluyentes reactivos en resinas epóxicas.

Según la solicitud de patente PCT/EP/2013/056716 (PF 73287), los compuestos de la fórmula IV se convierten en compuestos polimerizables con un grupo etilénicamente insaturado en el residuo R4. Los nuevos monómeros obtenidos son polimerizables por radicales libres. La publicación PCT/EP/2013/056716 describe la preparación de homo- y copolímeros mediante polimerización por radicales libres. Los polímeros obtenidos de esta manera también se usan en sistemas aglutinantes bicomponentes.

Fueron objeto de la presente invención las composiciones de recubrimiento que pueden usarse de modo alternativo a las composiciones de recubrimiento a base de poliisocianatos. Las composiciones de recubrimiento deben ser adecuadas para la preparación de recubrimientos con buenas propiedades balanceadas de aplicación industrial. Los recubrimientos deben presentar una alta dureza simultáneamente con una buena elasticidad. También deben mostrar una buena resistencia frente a los disolventes productos químicos.

Por consiguiente, han sido encontradas las composiciones de recubrimiento definidas antes. También han sido encontrados compuestos especiales con al menos dos grupos cíclicos de carbonato y un grupo de siloxano (compuestos de carbonato) que son muy bien adecuados para composiciones de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento contienen el compuesto de carbonato antes definido. Por el término compuesto de carbonato también se entienden mezclas de diferentes compuestos de carbonato, siempre que en lo sucesivo no se infiera algo diferente del contexto.

Compuesto de carbonato:

Los grupos cíclicos de carbonato del compuesto de carbonato son preferiblemente anillos de 5 miembros que se forman a partir de 3 átomos de C y 2 átomos de oxígeno. El átomo de C entre los dos átomos de oxígeno se encuentra sustituido por oxígeno (grupo carbonato); el anillo de 5 miembros se cierra mediante un grupo etileno entre los dos

átomos de oxígeno; el grupo etileno puede estar sustituido en ambos átomos de C. El grupo carbonato está unido al compuesto mediante uno de los dos átomos de C del grupo etileno.

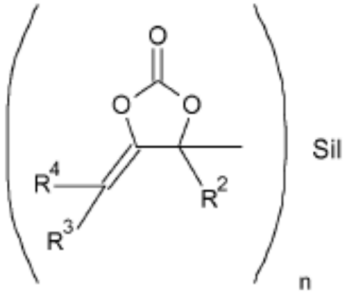
De preferencia, el compuesto de carbonato contiene 2 a 50, principalmente 2 a 30 grupos cíclicos de carbonato y de modo particularmente preferible 2 a 20 grupos cíclicos de carbonato.

El compuesto de carbonato contiene además un grupo siloxano. En los grupos siloxano, los átomos de silicio no están unidos directamente sino por medio de átomos de oxígeno. Los grupos siloxano pueden ser lineales o ramificados. El grupo siloxano contiene preferiblemente 2 a 100 átomos de Si, principalmente 2 a 70 átomos de Si y de manera particularmente preferida 2 a 50 átomos de Si, principalmente por ejemplo también 2 a 20 átomos de Si. Los átomos de Si están sustituidos por oxígeno o por grupos orgánicos, siempre cuando no estén unidos a átomos de oxígeno o a los grupos de carbonato. Los grupos orgánicos precedentes son principalmente grupos de hidrocarburos y de modo particularmente preferido grupos alquilo C1 a C10, principalmente alquilo C1 a C4. En una forma particular de realización, los átomos de Si tienen sólo pequeñas cantidades de hidrógeno como sustituyente. Principalmente menos de 30 % molar, principalmente menos de 20 % molar, de modo particularmente preferido menos de 10 % molar de los sustituyentes en los átomos de Si son hidrógeno. En una forma de realización particular, menos de 5%, principalmente menos de 1 % molar de los sustituyentes en los átomos de Si son hidrógeno.

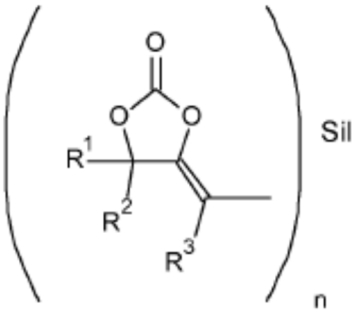
En una forma particular de realización, los grupos siloxano están unidos a los grupos de carbonato cíclicos mediante grupos orgánicos, principalmente grupos alquileno; como grupos alquileno se consideran, por ejemplo, grupos alquileno de C_2 a C_{10}, principalmente grupos alquileno de C_2 a C_4 y de modo particularmente preferido un grupo etileno como miembro de enlace entre el grupo siloxano y el grupo de carbonato cíclico.

Como compuestos de carbonato de este tipo se toman en consideración, por ejemplo, los compuestos descritos en Macromolecules 1994, 27, 4076-4079 que tienen grupos de carbonato cíclicos y un grupo siloxano.

En una forma preferida de realización, el compuesto de carbonato antes descrito es un compuesto de la fórmula I



o un compuesto de la fórmula II



En las fórmulas I y II Sil representa respectivamente un residuo n-valente con un grupo siloxano de 2 a 100 átomos de Si, de preferencia de 2 a 70, principalmente de 2 a 50 átomos de C. En una forma particularmente preferida de realización, Sil representa respectivamente un residuo n-valente con un grupo siloxano de 2 a 20 y principalmente de 2 a 10 átomos de Si. El grupo Sil también puede contener, además del grupo siloxano, grupos orgánicos de puente para enlazar el grupo siloxano al grupo carbonato. Los grupos puente son de preferencia grupos alquileno, principalmente grupos alquileno de C2 a C10, de modo particularmente preferido grupos alquileno de C2 a C5 y principalmente un grupo alquileno de C2. Sil representa principalmente un residuo n-valente que se compone de un grupo siloxano, tal como se ha explicado antes, y n grupos de puente de acuerdo con n grupos de carbonato enlazados.

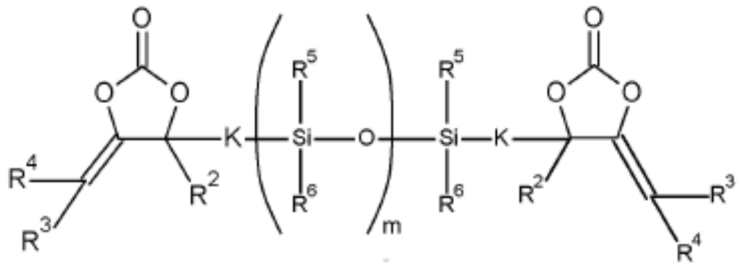
La variable n y la cantidad de los grupos de carbonato. De manera correspondiente a las explicaciones anteriores, n representa un número entero de 2 a 50, principalmente un número entero de 2 a 30 y de preferencia un número entero de 2 a 20. En una forma particularmente preferida de realización n representa un número entero de 2 a 5. Por ejemplo, de modo muy particularmente preferido n representa 2 o 3.

Los residuos R^1 a R^4 (residuos R^2 a R^4 en la fórmula I y R^1 a R^3 en la fórmula II) representan respectivamente, independientemente uno de otro, hidrógeno o un grupo orgánico con 1 a 10 átomos de C. El grupo orgánico anterior es preferiblemente un grupo de hidrocarburo, principalmente un grupo alquilo. Los residuos R^1 a R^4 representan preferiblemente en cada caso, de manera independiente unos de otros, hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C10, de modo principalmente independiente unos de otros representan un hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C4.

En una forma particular de realización, los residuos R^1 y R^2 (en la fórmula I solamente el residuo R^2) representan un grupo alquilo de C1- C4, principalmente un grupo metilo y R^3 y R^4 (en la fórmula II solamente R^3) representan respectivamente un hidrógeno.

Particularmente se prefiere el compuesto de carbonato de la fórmula I.

Un compuesto de carbonato particularmente preferido de la fórmula I es, por ejemplo, el compuesto de la fórmula III



en la cual R^2 y R^4 tienen el significado anterior, K representa un grupo orgánico bivalente con 2 a 10 átomos de C, R^5 y R^6 representan independientemente entre sí un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico con 1 a 10 átomos de C y m representa un número entero de 1 a 99.

R^2 a R^4 tienen por lo demás los anteriores significados preferidos. Los significados preferidos de m corresponden a la cantidad anterior de los átomos preferidos de silicio del grupo siloxano, m representa preferiblemente un número entero de 1 a 69, de modo particularmente preferido de 1 a 49 y principalmente de 1 a 19.

Para R^5 y R^6 se aplican todo lo enunciado sobre los sustituyentes preferidos en los átomos de silicio. Por consiguiente, R^5 y R^6 son de manera muy particularmente preferida grupos alquilo de C1 a C4 o hidrógeno, en cuyo caso de preferencia menos de 30 % molar, principalmente menos de 20 % molar, de modo particularmente preferido menos de 10 % molar de los sustituyentes en los átomos de Si son hidrógeno; en una forma particular de realización, menos de 5%, principalmente menos de 1 % molar de los sustituyentes en los átomos de Si son hidrógeno.

Preparación del compuesto de carbonato

Los compuestos de carbonato pueden obtenerse mediante hidrosililación. Para este propósito, puede hacerse reaccionar un carbonato cíclico que está sustituido en uno de los átomos del anillo por un grupo etilénicamente insaturado (enlace doble o triple, de preferencia enlace doble, particularmente se prefiere un grupo vinilo) (en lo sucesivo llamado abreviadamente "carbonato etilénicamente insaturado") con un siloxano que contiene átomos de hidrógeno enlazados al silicio, es decir átomos de hidrógeno reactivos.

Durante la reacción, un átomo de hidrógeno reactivos se adiciona a un átomo de C del grupo etilénicamente insaturado y el grupo siloxano restante se adiciona al otro átomo de C del grupo etilénicamente insaturado. A manera de ejemplo se representa el esquema de reacción en el ejemplo de preparación 2.

Una preparación correspondiente de compuestos de carbonato con dos grupos cíclicos de carbonato y un grupo siloxano por medio de hidrosililación se describe, por ejemplo, en Macromolecules 1995, 27, 4076-4079.

En la hidrosililación, tanto el carbonato etilénicamente insaturado, como también el siloxano puede emplearse en exceso. Por ejemplo, puede seleccionarse un siloxano que presente la cantidad deseada de átomos de hidrógeno enlazados a silicio y de manera correspondiente puede determinarse la cantidad deseada de carbonato etilénicamente insaturado. En el caso de una cantidad de estimular del carbonato etilénicamente insaturado, a una conversión completa todos los átomos de hidrógeno enlazados al silicio se reemplazan por un sustituyente con el grupo carbonato. Si se hace reaccionar menos de la cantidad equimolares de carbonato etilénicamente insaturado, el compuesto obtenido también contiene, además de los grupos carbonato, hidrógenos enlazados al silicio. En una forma preferida

de realización, el carbonato etilénicamente insaturado se emplea en cantidad equimolares o en exceso. De esta manera, el compuesto obtenido no contiene, o contiene solamente unos pocos átomos de hidrógeno enlazados al silicio.

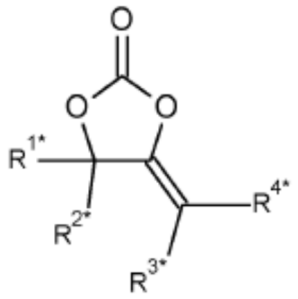
La reacción puede efectuarse en presencia buena ausencia de disolventes. En términos generales, las sustancias de partida usadas (carbonato etilénicamente insaturado y siloxano) son líquidas de modo que no se necesite disolvente.

La hidrosililación se realiza de preferencia en presencia de un catalizador. Catalizadores adecuados son, por ejemplo, metales o sales de metales del grupo de platino. De preferencia se trata de catalizadores soportados, en los cuales los metales se aplican sobre un soporte, por ejemplo óxido de aluminio o dióxido de zirconio.

La reacción se efectúa en términos generales a presión normal y temperaturas de 20 a 100°C. La reacción es exotérmica, por lo tanto se enfría en la medida que sea necesario con el fin de mantener la temperatura en el intervalo deseado.

El compuesto de carbonato obtenido con frecuencia es sólido en condiciones normales (20°C, 1 bar temperatura ambiente). Después de finalizar la reacción, el sólido obtenido puede purificarse disolviéndose en un disolvente adecuado, por ejemplo un hidrocarburo aromático o alifático y mediante recristalización.

Los compuestos preferidos de carbonato de las fórmulas I o II pueden obtenerse de modo correspondiente mediante hidrosililación de un compuesto de la fórmula IV



En la fórmula IV, los residuos R^{1*} a R^{4*} tienen el significado enunciado antes para los residuos correspondientes R^1 a R^4 en las fórmulas I y II, aunque uno de los residuos R^{1*} a R^{4*} tiene que contener un grupo etilénicamente insaturado.

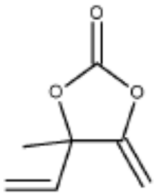
La preparación de compuestos de la fórmula IV es conocida y se encuentra descrita, por ejemplo, en Tetrahedron 65 (2009) 1889-1901.

El compuesto de la fórmula IV se hace reaccionar con un siloxano el cual contiene la cantidad deseada de átomos de Si y átomos de hidrógeno enlazados al silicio, aunque al menos dos hidrógenos enlazados al silicio.

En caso de los compuestos de carbonato de la fórmula I, en la hidrosililación se emplea un compuesto de la fórmula IV en la cual los residuos R1* a R4* tienen el significado anterior de los residuos correspondientes R^1 a R^4 en las fórmulas I y II, aunque al menos uno de los residuos R^{1*} o R^{2*} contiene un grupo etilénicamente insaturado, de preferencia un grupo etilénicamente insaturado terminal.

De modo particularmente preferido el compuesto de la fórmula IV es un compuesto en el cual R^{1*} representa un grupo alquenilo de C2 a C10 o un grupo alquinilo de C2 a C10, R^{2*}representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C10, y R^{3*} y R^{4*}, independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C10. R^{1*} representa principalmente un grupo alquenilo de C2 a C10, principalmente un grupo alquenilo con enlace doble terminal. En una forma de realización muy particularmente preferida, R^{1*} representa un grupo vinilo.

En el caso de compuestos de carbonato particularmente preferidos de la fórmula I durante la hidrosililación se emplea, por lo tanto, principalmente un compuesto de la fórmula IV en el cual R^{1*} representa un grupo vinilo, R^{2*} representa un grupo alquilo de C1 a C4 y R^{3*} y R^{4*} representan un átomo de H. Como ejemplo de un compuesto de este tipo de la fórmula IV, puede mencionarse el siguiente compuesto de la fórmula V:



Composiciones de recubrimiento

Las composiciones de recubrimiento contienen como componente esencial un aglutinante que forma el recubrimiento relacionado y confiere al recubrimiento su resistencia mecánica. Las composiciones de recubrimiento con frecuencia se componen exclusivamente del aglutinante. Aunque también pueden contener aditivos, por ejemplo pigmentos, colorantes, estabilizantes, etc., que producen propiedades adicionales del recubrimiento tales como el color, la estabilidad frente al envejecimiento y a la descoloración.

Las composiciones de recubrimiento contienen los compuestos de carbonato anteriores en calidad de componente del aglutinante.

Debido a los grupos de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona presentes en ellos, los compuestos de carbonato pueden reaccionar con numerosos grupos nucleofílicos con la formación de enlaces. Ejemplos de tales grupos nucleofílicos son, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos amino primarios y secundarios, grupos fosfina, grupos fosfinato, grupos fosfonato, grupos fosfonato y grupos mercapto.

El aglutinante de las composiciones de recubrimiento contiene, por lo tanto, además de los compuestos de carbonato preferiblemente un compuesto que puede reaccionar con los compuestos de carbonato, de modo que se forma un sistema de polímero de alto peso molecular y/o reticulado y, unido a este, un recubrimiento con buenas propiedades mecánicas. Por lo tanto, de manera preferida, las composiciones de recubrimiento contienen, además de los compuestos de carbonato, un compuesto con al menos dos grupos reactivos seleccionados de grupos hidroxilo, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos mercapto; compuestos de este tipo se llaman en lo sucesivo "compuesto reactivo".

De manera particularmente preferida, los compuestos reactivos son compuestos con al menos dos grupos hidroxilo o al menos dos grupos amino, primarios o secundarios. En una forma preferida de realización, los grupos hidroxilo, por los grupos amino primarios o secundarios están unidos respectivamente por un grupo alifático, y por lo tanto se trata de los llamados grupos hidroxilo alifáticos o grupos amino primarios o secundarios alifáticos.

Compuestos con dos o más grupos hidroxilo se llaman en lo sucesivo "polioles". Compuestos con al menos dos grupos amino primarios o secundarios se llaman en lo sucesivo poliaminas.

Por lo tanto, de manera particularmente preferida, además del compuesto de carbonato las composiciones de recubrimiento contienen polioles, poliaminas o sus mezclas.

Como componente de las composiciones de recubrimiento se toman en consideración polioles o poliaminas tanto de bajo peso molecular como también de alto peso molecular.

Los polioles de bajo peso molecular son, por ejemplo, polioles alifáticos o polioles alifáticos que contienen grupos de éter con 2 a 5 grupos hidroxilo tales como 1,4-butandiol, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol, 1,3-propandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, glicerina, diglicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, alcoholes de azúcar tales como sorbitol y manitol.

Las poliaminas con bajo peso molecular son, por ejemplo, poliaminas alifáticas con 2 a 5 grupos amino primarios o secundarios tales como etilendiamina, 1,2- y 1,3-propandiamina, neopentandiamina, hexametilendiamina, dietilendiamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, trimetilhexametilendiamina, 1,2-diaminaociclohexano, o isoforondiamina.

Los polioles o poliaminas de bajo peso molecular tienen principalmente un peso molecular de 60 a 499 g/mol.

Los polioles o poliaminas de alto peso molecular son principalmente poliéster-polioles, poliéter-polioles, poliéster-amida-polioles, policarbonato-polioles, poliacrilato-polioles, poliéter-aminas, poliamido-aminas o sus mezclas.

Los anteriores polioles y poliaminas se conocen desde hace tiempo y hasta ahora se han usado, entre otros, para composiciones de recubrimiento que contienen poliisocianatos. Pueden obtenerse principalmente mediante reacción de polioles de bajo peso molecular con ácidos dicarboxílicos (poliéster-polioles), con ácidos dicarboxílicos y/o dicarboxamidas (poliéster-amida-polioles), con carbonatos (policarbonato-polioles), mediante alcoxilación de polioles

de bajo peso molecular (poliéter-polioles) o mediante aminación de los polioles anteriores, principalmente de los poliéter-polioles para obtener poliaminas (poliéter-aminas).

Las poliamido-aminas pueden obtenerse mediante reacción de ácidos grasos diméricos (por ejemplo, ácido linoleico dimérico) con poliaminas de bajo peso molecular.

Poliacrilato-polioles pueden obtenerse mediante polimerización por radicales libres de (met)acrilatos, en cuyo caso se emplean (met)acrilatos hidroxi-funcionales en calidad de monómeros.

Los polioles y poliaminas de alto peso molecular tienen preferiblemente un peso molecular medio en número de 500 a 10.000 g/mol, principalmente 800 a 5.000 g/mol (determinado mediante cromatografía de permeación en gel).

Las composiciones de recubrimiento contienen los compuestos de carbonato y los compuestos reactivos principalmente en una cantidad tal que la proporción molar de los grupos carbonato cíclicos a los grupos reactivos con estos (principalmente grupos hidroxilo, grupos amino primarios y secundarios) se encuentra en el intervalo de 1 : 10 a 10 : 1, principalmente en el intervalo de 5 : 1 a 1 : 5 y de modo particularmente preferido en el intervalo de 1 : 2 a 2 : 1. En una forma particular de realización, la proporción molar anterior es de 1 : 1,5 a 1,5 : 1, principalmente de 1 : 1,2 a 1,2 : 1.

Las composiciones de recubrimiento pueden contener, además de los compuestos de carbonato y los compuestos reactivos, otros componentes.

Se toman en consideración, por ejemplo, catalizadores que se usan principalmente en el caso de polioles como compuesto reactivo y catalizan la reacción de los grupos hidroxilo con los grupos carbonato cíclicos. Catalizadores de este tipo son principalmente compuestos con átomos de nitrógeno, principalmente compuestos de amina o aza-compuestos tales como DBU (1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno). El contenido de catalizadores de este tipo puede ser, por ejemplo, de 0,01 a 10 partes en peso, principalmente 0,1 a 5 partes en peso sobre 100 partes en peso, con base en la suma total del peso de los compuestos de carbonato y polioles.

Como otro componente, las composiciones de recubrimiento pueden contener disolventes. Los disolventes son principalmente agua y compuestos orgánicos que son líquidos a 20 °C (1 bar), los cuales no reaccionan con componentes del aglutinante se retiran durante la formación posterior del recubrimiento. El uso conjunto de disolventes puede tomarse en consideración principalmente en el caso de compuestos sólidos de carbonato. Éstos pueden disolverse en el disolvente, por ejemplo acetato de butilo, y en forma de solución mezclarse fácilmente con los otros componentes de la composición de recubrimiento. Los disolventes también disminuyen la viscosidad de la composición de recubrimiento y facilitan la operación de recubrimiento.

En calidad de ti solvente se toman en consideración de solventes polares o apolares. Como disolventes apolares pueden mencionarse hidrocarburos alifáticos o aromáticos. Disolventes preferidos son disolventes orgánicos polares, principalmente cetonas, ésteres o ésteres.

Las composiciones de recubrimiento también pueden contener principalmente, además de los compuestos de carbonato y los compuestos reactivos con estos, otros aglutinantes o componentes de aglutinante, por ejemplo otros polímeros que forman un recubrimiento o compuestos de bajo peso molecular, por ejemplo diluyentes reactivos que se unen a los otros polímeros o contribuyen a la formación de recubrimiento mediante el curado.

En una forma preferida de realización, los compuestos de carbonato y los compuestos reactivos con estos son el componente mayoritario y esencial de las composiciones de recubrimiento o del aglutinante de las composiciones de recubrimiento.

De preferencia, al menos 50 % en peso, de modo particularmente preferido al menos 70 % en peso, de modo muy particularmente preferido al menos 90 % en peso y en una forma de realización particular al menos 95% en peso o el 100 % en peso de todos los componentes del aglutinante de la composición de recubrimiento son compuestos de carbonato y los compuestos que son reactivos con estos.

Otros componentes de la composición de recubrimiento pueden ser, por ejemplo, sustancias auxiliares tales como son útiles o habituales para el uso concreto de la composición de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento pueden ser, por ejemplo, pegamentos o barnices.

Sustancias auxiliares habituales en el caso de los pegamentos son, por ejemplo, resinas que hacen los adhesivos más pegajosos (tackifier).

Otras sustancias auxiliares para pegamentos o barnices son, por ejemplo, materiales de carga inorgánicos u orgánicos en forma de pequeñas partículas o resinas, tales como carbonatos de calcio, silicatos, fibras de vidrio o fibras de carbono.

En calidad de sustancias auxiliares también se toman en consideración, por ejemplo, antioxidantes, absorbentes de UV/estabilizantes de luz, desactivadores de metal, agentes antiestáticos, sustancias de refuerzo, materiales de carga, agentes antiempañantes, propelentes, biocidas, suavizantes, lubricantes, emulsionantes, colorantes, pigmentos, agentes de reología, mejoradores de impacto, abrillantadores ópticos, agentes ignífugos.

Las composiciones de recubrimiento contienen preferiblemente 0,1 a 50 % en peso, de modo particularmente preferible 1 a 50 % en peso, principalmente 5 a 50 % en peso de compuestos de carbonato, respecto de toda la composición de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento contienen preferiblemente compuestos de carbonato y compuestos reactivos en una cantidad total de al menos 10 % en peso, de modo particularmente preferido de al menos 30 % en peso, principalmente de al menos 50 % en peso, y en una forma particular de realización de al menos 70 % en peso. Las composiciones de recubrimiento pueden componerse, por ejemplo, en 50 a 100 % en peso y principalmente en 70 a 100 % en peso de los compuestos de carbonato y los compuestos reactivos.

Las composiciones de recubrimiento pueden ser composiciones de recubrimiento mono- o bi-componentes. Las composiciones de recubrimiento mono-componentes contienen los compuestos de carbonato y el compuesto reactivo ya durante el almacenamiento hasta su uso posterior. En el caso de las composiciones de recubrimiento bicomponentes, los compuestos reactivos entre sí, aquí el compuesto de carbonato y el compuesto reactivo, primero se almacenan por separado y sólo brevemente antes de su uso se juntan para formar la composición de recubrimiento completa. De preferencia, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento bi-componente, en la cual el compuesto de carbonato y el compuesto reactivo se juntan brevemente antes del uso y se mezclan opcionalmente con otros componentes para obtener una composición homogénea de recubrimiento.

Las composiciones de recubrimiento pueden ser pegamentos, por ejemplo. Como pegamentos pueden mencionarse principalmente pegamentos estructurales bi-componentes. Los pegamentos estructurales sirven para la unión duradera entre sí de piezas moldeadas. Las piezas moldeadas pueden ser de cualquier material; se toman en consideración materiales de plástico, metal, madera, cuero, cerámica, etc. También pueden ser pegamentos de pisos. Las composiciones también son adecuadas como pegamentos para la preparación de circuitos impresos (electronic circuits), principalmente también de acuerdo con el método SMT (surface mounted technology o tecnología de montaje superficial).

Las composiciones de recubrimiento son principalmente barnices, por los cuales se entienden aquí composiciones de recubrimiento para la preparación de recubrimientos para la protección de efectos externos (por ejemplo, protección de la corrosión, protección ante daño mecánico, ante la luz del sol o influencias ambientales, etc.) o composiciones de recubrimiento para propósitos decorativos (barnices de brillo, etc.). Los barnices pueden aplicarse mediante métodos habituales de aplicación tales como, por ejemplo, barnizado con pistola, aplicación con rasqueta, con brocha, vertiendo, sumergiendo o laminando. De preferencia se aplican métodos de aplicación de barnizado con pistola, tales como por ejemplo aspersión con aire presurizado, aspersión sin aire, rotación de alta velocidad, aplicación electrostática de spray (ESTA), opcionalmente asociados con aplicación de spray caliente tal como, por ejemplo, aspersión con aire caliente.

También puede tratarse de barnices de base o barnices de cubierta de sistemas de barnices de varias capas.

Con los barnices pueden recubrirse sustratos habituales o superficies habituales, por ejemplo sustratos o superficies de metal, plástico, madera, cerámica, piedra, textil, cuero, vidrio así como materiales composite de fibras, fibras de vidrio, láminas de vidrio y de piedra, materiales minerales y de construcción tales como tableros de yeso, tableros de cemento o tejas.

Las composiciones de recubrimiento se aplican, por ejemplo como pegamento o barniz, primero sobre los sustratos a recubrir, de preferencia después se efectúa la reacción del compuesto de carbonato con el compuesto reactivo (curado).

El curado de la composición de recubrimiento puede efectuarse térmicamente por medio de calentamiento. Al mismo tiempo se retira el disolvente usado conjuntamente de manera opcional mediante un calentamiento.

La temperatura de curado puede ser, por ejemplo, de 20 a 200°C, principalmente de 50 a 200°C, de modo particularmente preferido de 70 a 150°C. El curado también puede efectuarse a temperaturas más bajas por un lapso correspondientemente más largo.

Los recubrimientos obtenidos con las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención tienen muy buenas propiedades de aplicación industrial. Principalmente tienen una buena dureza simultáneamente con buenas propiedades elásticas.

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden tratarse fácilmente. Son muy reactivas de modo que pueden curar fácilmente en condiciones moderadas, pero por otra parte tienen un tiempo de empleo útil

suficientemente largo que facilita la preparación de la composición de recubrimiento mezclando los componentes y la operación de recubrimiento.

Ejemplos

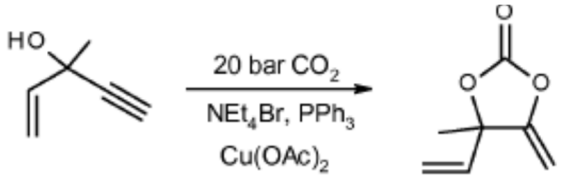
Ejemplos de preparación

Ejemplo de preparación 1

Preparación de 4-metil-4-vinil-5-metilen-1,3-dioxolan-2-ona

(compuesto de la fórmula IV, abreviadamente: exoVCA)

Esquema de reacción:



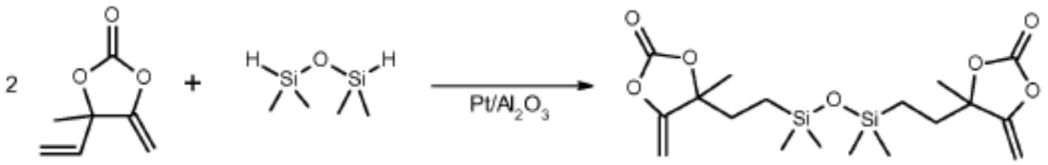
En una autoclave de 300 ml se cargan inicialmente 3-metil-pent-1-en-4-in-3-ol (100,00 g, 1,04 mol), trifenilfosfano (2 g, 8 mmol), bromuro de tetraetilamonio (2 g, 8 mmol) y acetato de cobre (II) (0,5 g, 2,8 mmol). Luego la mezcla se calienta a 75 °C y se inyectan 20 bares de CO_2. Se agita durante 15 horas a 75 °C, luego se enfría a temperatura ambiente y se despresuriza hasta presión normal. Este procedimiento se realiza en total nueve veces y las descargas de reacción unidas se destilan conjuntamente (condiciones: 10 mbares, temperatura del baño 100°C, columna Vigreux de 20 cm. El producto pasa a una temperatura de aproximadamente 68°C). Se obtienen 1042 g (79 %) de producto con una pureza de 98.5 % (CG % de área). Análisis de RMN: corresponde al análisis que se indique en la bibliografía (por ejemplo, en Tetrahedron 65 (2009) 1889-1901).

Ejemplo de preparación 2

Preparación de un compuesto de acuerdo con la fórmula I a partir de tetrametildisiloxano y exoVCA

(abreviadamente: Si-V1)

Esquema de reacción:



En un matraz de tres bocas de 500 ml, bajo una atmósfera de argón, se cargan previamente 4-metil-4-vinil-5-metilen-1,3-dioxolan-2-ona (210,6 g, 1,5 mol) y Pt/Al_2O_3 (5 % de Pt sobre Al_2O_3, 5,0 g, 1,3 mmol). La mezcla se calienta a 60°C y luego se adiciona por porciones 1,1,3,3-tetrametildisiloxano (95,06 g, 0,71 mol) en el transcurso de una hora. En este caso se observa una reacción isotérmica con una ligera emisión de gas (la temperatura interna se incrementa a 68°C). Después de finalizar la adición, primero se agita la mezcla por 16 horas a 70 °C, y a continuación se agita por 5 horas más a 85-90°C. Después de enfriar a temperatura ambiente, la descarga de reacción que se ha vuelto sólida se disuelve en 300 ml de tolueno a 60 °C y se filtra caliente del catalizador. El tolueno se retira al vacío (50°C, 20 mbares) y el residuo se disuelve en 1500 ml de n-hexano a 70°C, luego se enfría a 10°C. La sustancia sólida incolora se retira por filtración y se lava con n-hexano (200 ml) y se seca. El producto se obtiene como un sólido incoloro (222 g, 73 %). Pureza mediante cromatografía de gases: 99.6 % de área; punto de fusión: 80-82°C.

RMN 1H (CDCl3, 500,1 MHz) = 4.81 (d, br, 2H), 4.27(d, br, 2H), 1.81-1.87 (m, 2H), 1.64-1.70 (m, 2H), 1.58 (s, 6H), 0.48-0.61 (m, 4H), 0.07 (s, 12H).

RMN 13C (CD2Cl2, 125,8 MHz) = 157.8, 151.8, 88.5, 85.7, 34.9, 26.0, 11.2, 0.1.

RMN 29Si (CDCl3, 99.4 MHz) = 8.1.

Además del uso aquí descrito de Pt/Al2O3 como catalizador, también pueden emplearse otros catalizadores de Pt: Pt/C y PtO2.

Ejemplo de preparación 3

Preparación de un compuesto de acuerdo con la fórmula 1 a partir de un reticulador V58 y exoVCA

(abreviadamente: Si-V 2)

En una autoclave bajo una atmósfera de gas protector de carga inicialmente 4-metil-4-vinil-5-metilen-1,3-dioxolan-2-ona (10,00 g, 0,07 mol), Pt/Al2O3 (5% de Pt sobre Al2O3, 0,5 g, mmol) y reticulador V58 de Wacker® (46 g). El reticulador V58 de la compañía Wacker es polisiloxano con una gran cantidad de átomos de hidrógeno enlazados al silicio. La mezcla se calienta a 75 °C y a esta temperatura se agita durante 10 horas. Luego se enfría a temperatura ambiente y se adiciona 1-hexeno (100 ml). La mezcla se agita durante 10 horas a 100 °C. Después de filtrar y concentrar la solución al vacío (25 mbar, 50°C) se obtiene el producto con una consistencia viscosa (55 g). Se emplea en la síntesis del polímero sin más purificación y caracterización.

Caracterización: la reacción fue monitoreada por medio de espectroscopia de RMN 1H, hasta que hubo desaparecido la señal del grupo vinilo que es característica para el producto de partida.

Ejemplo de preparación 4

Preparación de un compuesto de acuerdo con la fórmula 1 a partir del reticulador V90 y exoVCA (abreviadamente: Si-V 3)

En un matraz de tres bocas en una atmósfera de gas protector se cargan previamente 4-metil-4-vinil-5-metilen-1,3-dioxolan-2-ona (10,0 g, 0,07 mol), Pt/Al2O3 (5% Pt sobre Al2O3, 0,5 g, mmol) y reticulador Wacker® V90 (46 g). El reticulador V90 de la compañía Wacker es polisiloxano con una gran cantidad de átomos de hidrógeno enlazados al silicio. La mezcla se calienta a 85 °C y se agita a esta temperatura durante 6 horas. Luego se enfría a temperatura ambiente y se adiciona 1-hexeno (59 g). La mezcla se agita durante 4 horas a 50°C. Después de filtrar y concentrar la solución al vacío (25 mbares, 50°C) se obtiene el producto (49 g) con consistencia viscosa. Éste se emplea en la síntesis del polímero sin más purificación y caracterización.

Ejemplos de aplicación

1.) Composición de recubrimiento a partir de Si-V 1 y poliol.

Se combinaron 10 g de Joncryl 500 (poliacrilatol), 4,14 g de Si-V 1 y 0,141 g de DBU (1,8-diazabiciclo-[5.4.0]undec-7-eno, catalizador) en 6 ml de acetato de butilo y se mezclaron a temperatura ambiente hasta que surgió una mezcla uniforme.

Joncryl® 500 es poliacrilatol comercialmente disponible con una temperatura de transición vítrea Tg de -7°C, un índice de OH de 140 mg de KOH/g y un peso equivalente de OH de 400 (es decir: 1 mol OH por 400 g del poliacrilatol).

Joncryl 500 se presenta como una solución al 80% en peso en MAK.

La mezcla obtenida se aplicó con un grosor de capa húmeda de 250 µm al respectivo sustrato (video para determinar la dureza y una chapa de Bonder (Gardobond®) para determinar la elasticidad y la adhesividad (corte de reja)), se deja airear por 15 minutos a temperatura ambiente y luego se deja curando en la estufa de secado 30 minutos a la temperatura indicada (véase tabla 1). Para el reticulado subsiguiente, la película curada fue almacenada por una noche en una habitación climatizada, y a continuación se determinaron los parámetros típicos para un barniz.

La determinación del ahuecamiento por Erichsen se efectuó de manera análoga a la DIN 53156 mediante impresión de una esfera metálica en el lado no recubierto de la chapa. Valores altos significan alta flexibilidad. El valor determinado es el valor al cual el recubrimiento muestra el primer desgarro.

El amortiguamiento de péndulo fue determinado de acuerdo con DIN 53157 sobre vidrio. Altos valores significan alta dureza.

Con el ensayo de corte de reja (abreviadamente G) se verifica la adhesión. El ensayo se efectuó también sobre una chapa de adhesivo. En el ensayo de corte de reja, la superficie del barniz endurecido es clavada con una reja y se observa si el barniz se desprende en los bordes de corte. El desprendimiento se evalúa visualmente con las notas 0 (sin desprendimiento) hasta 5 (desprendimiento ostensible). Cuanto más baja sea la nota, mejor es la adherencia.

Los resultados de los ensayos de aplicación industrial se encuentran en la tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Dureza por péndulo [s]	Ahuecamiento por Erichsen [mm]	Aspecto	G	Curado a [°C/min]
1	18	>9,5	Transparente, manchas	0	100°C
2	18	>9,5	Transparente, manchas	0	120°C
3	18	>9,5	Transparente, manchas	0	140°C

2.) Composición de recubrimiento a partir de Si-V 3 y poliol.

Joncryl® 945 es un poliacrilatol disponible en el comercio con una temperatura de transición vítrea Tg de 17°C, un índice de OH de 180 mg de KOH/g y un peso equivalente de OH de 310 (es decir: 1 mol de OH por 310 g del poliacrilatol)

Joncryl 945 se presenta como una solución al 76% en peso en acetato de n-butilo.

Sovermol 8151® es un poliol comercialmente disponible de base biológica, con un peso equivalente de OH de 260.

Desmophen 650 MPA® es un poliéster ramificado, disponible en el comercio por la compañía Bayer MaterialScience con un contenido de sólidos de 65% en peso en MPA (acetato de 1-metoxipropilo). El contenido de grupos hidroxilo se indica en 5,3 % en peso.

Para determinar el tiempo de vida útil se mezcló Si-V 3, el poliol respectivo (tabla 2) y DBU como catalizador en las cantidades indicadas y se determinó el tiempo después del cual se presentó un ostensible incremento de viscosidad y la mezcla ya no fue capaz de fluir.

Tabla 2: Tiempos de vida útil

Ejemplo	Poliol tipo y cantidad	Si-V3 [g]	Catalizador DBU [g]	Tiempo de vida útil [min]
4	Joncryl 500; 2,5g	4,0	0,035	20
5	Joncryl 945; 2,0g	4,0	0,035	20
6	Joncryl 500; 1,25g	2,0	0,00875	45
7	Joncryl 945; 1,0g	2,0	0,00875	35
8	Desmophen 650 MPA; 0,8g	2,0	0,00875	>120
9	Sovermol 815; 0,65g	2,0	0,00875	30
10	Joncryl 500; 1,25g	2,0	0,00583	>120
11	Joncryl 945; 1,0g	2,0	0,00583	>120
12	Desmophen 650 MPA; 0,8g	2,0	0,00583	>120
13	Sovermol 815; 0,65g	2,0	0,00583	>120

3.) Composición de recubrimiento a partir de Si-V 2 y aminas

Se mezclaron 4,61 g de Si-V 2 con 0,2 g de isoforondiamina (IPDA) y 0,28 g de Jeffamine D 230® hasta que se obtuvo una mezcla uniforme. No se usó conjuntamente un catalizador.

Para la determinación de las propiedades de aplicación industrial, la mezcla obtenida se aplicó sobre vidrio o chapa de adhesivo con un grosor de capa húmeda de 250 µm, se dejó airear por 15 minutos a temperatura ambiente y luego se dejó curando a 100 °C en la estufa de secado durante 2 x 60 min. Para la reticulación posterior se almacenó la película curada por una noche en la habitación climatizada, a continuación se determinaron los parámetros típicos para un barniz.

Jeffamine D 230® es una poliéter-amina comercialmente disponible de la compañía Huntsman, en forma de diamina. (El fabricante indica un peso molar medio en peso de 230 y una cantidad media de 2,5 unidades de repetición de propilenglicol para la Jeffamine D 230).

Con respecto a los ensayos de aplicación industrial se aplica lo lo que se ha enunciado antes. Adicionalmente se ensayó la resistencia frente a productos químicos.

El ensayo de la resistencia frente al efecto de productos químicos se realizó de conformidad con DIN 68861-1 con una mezcla de etanol : acetato de etilo de 1:1 y un tiempo de exposición de 10 segundos. El daño de la superficie del barniz se evaluó visualmente con las notas 0 (sin daño) hasta 5 (el barniz se desprende y se deja quitar). Cuanto más baja sea la nota, tanto mejor es la resistencia frente a los productos químicos.

Los resultados de los ensayos de aplicación industrial se encuentran en la tabla 3.

Ejemplo	Ensayo de productos químicos	Dureza por péndulo [sec]	Ahuecamiento por Erichsen [mm]	Aspecto, comentarios	G
14	0	32	7,8	Liso, 53 µm de grosor de capa	0

Si-V 2 fue mezclado con diversas aminas y se determinaron los tiempos de vida útil tal como se ha descrito antes.

Las aminas usadas son m-xilendiamina (MXDA), isoforondiamina (IPDA), Jeffamine D 230 o sus mezclas. Las aminas se emplearon en diferentes proporciones molares al Si-V 2.

Los resultados se encuentran en la tabla 4.

Tabla 4: Tiempos de vida útil

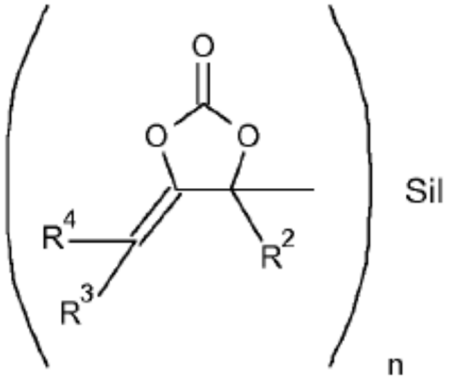
Ejemplo	Aminas tipo y cantidad	Si-V2 [g]	Tiempo de vida útil [min]
15	IPDA; 0,34g	3,09	<5
16	MXDA; 0,28g	3,20	0
17	Jeffamine D 230; 0,48g	3,19	20
18	IPDA; 0,23g	2,63	<5
19	MXDA; 0,12g	2,76	0
20	Jeffamine D 230; 0,38g	3,07	15
21	IPDA; 0,20; Jeffamine D 230; 0,28g	4,61	5

REIVINDICACIONES

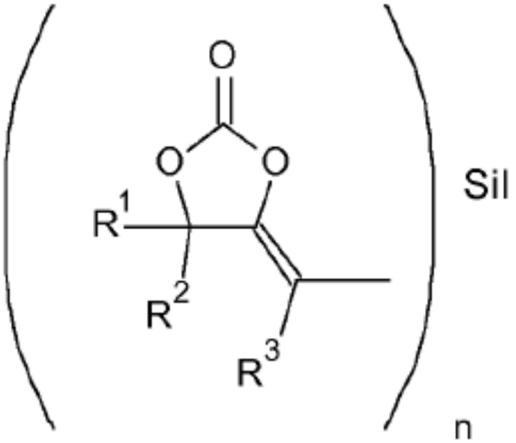
1. Composiciones de recubrimiento que contienen un compuesto con al menos dos grupos de carbonatos cíclicos y un grupo siloxano (llamado "compuesto de carbonatos").

2. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el compuesto de carbonato contiene dos a 50 grupos cíclicos de carbonato y un grupo siloxano con 2 a 100 átomos de silicio.

3. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque el compuesto de carbonato es un compuesto de la fórmula I

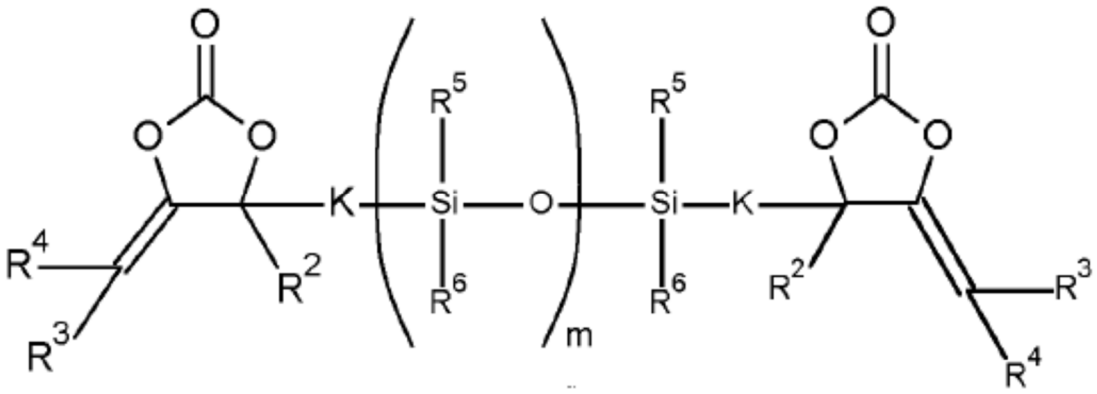


o un compuesto de la fórmula II



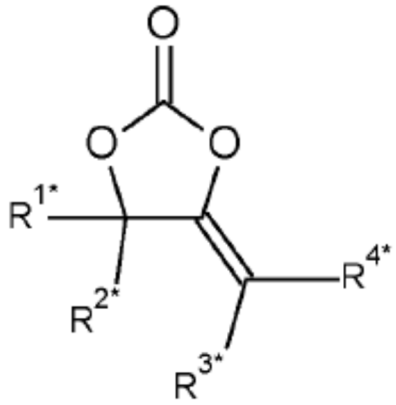
en cuyo caso Sil representa respectivamente un residuo n-valente con un grupo siloxano de 2 a 100 átomos de Si y los residuos R^1 a R^4 representan respectivamente, independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo orgánico con 1 a 10 átomos de C y n significa un número entero de 2 a 50.

4. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el compuesto de carbonato es un compuesto de la fórmula III,



en la cual R^2 a R^4 tienen el significado anterior, K representa un grupo orgánico bivalente con 2 a 10 átomos de C, R^5 y R^6, independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico con 1 a 10 átomos de C y m representa un número entero de 1 a 99.

5. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque el compuesto de carbonato puede obtenerse mediante hidrosililación de un compuesto de la fórmula IV



en la cual los residuos R^{1*} a R^{4*} tienen el significado anterior de los residuos correspondientes R^1 a R^4, aunque al menos uno de los residuos R^{1*} a R^{4*} contiene un grupo etilénicamente insaturado, con un siloxano que contiene al menos dos átomos de hidrógeno enlazados al silicio.

6. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizadas porque el compuesto de la fórmula IV es un compuesto en el cual R^{1*}representa un grupo alquenilo de C2 a C10 o un grupo alquinilo de C2 a C10, R^{2*}representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C10, y R^{3*} y R^{4*}, independientemente entre sí, representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de C1 a C10.

7. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, caracterizadas porque R^{1*}en la fórmula IV representa un grupo vinilo.

8. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizadas porque el compuesto de la fórmula IV es un compuesto en el cual R^{1*} representa un grupo vinilo, R^{2*} representa un grupo alquilo de C1 a C4 y R^{3*} y R^{4*}, independientemente entre sí, representan un átomo de H.

9. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque contienen 0,1 a 50% en peso del compuesto de carbonato.

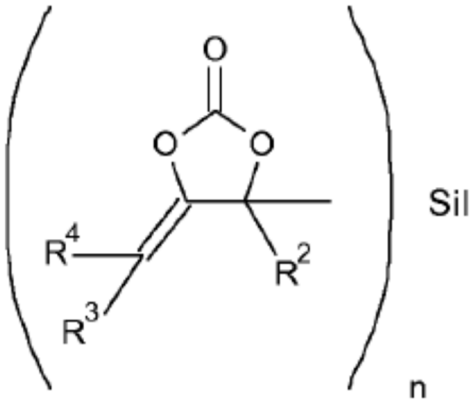
10. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque las composiciones de recubrimiento contienen un compuesto con al menos dos grupos reactivos seleccionados de grupos hidroxilo, grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos mercapto (llamados "compuesto reactivos").

11. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizadas porque el compuesto reactivo son poliéster-polioles, poliéter-polioles, poliéster-amido-polioles, policarbonato-polioles, poliacrilato-polioles, poliéter-aminas, poliamido-aminas o sus mezclas.

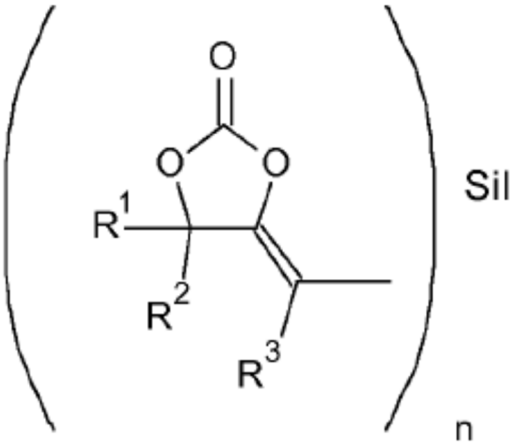
12. Uso del compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 en composiciones de recubrimiento.

13. Procedimiento para la preparación de sustratos recubiertos, caracterizado porque las composiciones de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11 se aplican sobre sustratos y después el compuesto de carbonato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 se hace reaccionar con el compuesto reactivo (curado).

14. Compuesto de la fórmula I



o compuesto de la fórmula II



donde Sil representa respectivamente un residuo n-valente con un grupo siloxano de 2 a 100 átomos de Si y los residuos R^1 a R^4 representan, independientemente entre sí, oxígeno o un grupo orgánico con 1 a 10 átomos de C y n significa un número entero de 2 a 50.