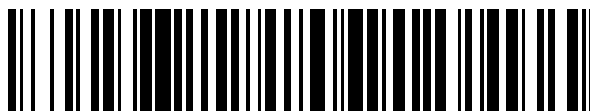


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 851**

51 Int. Cl.:

**C07C 229/24** (2006.01)

**C09D 175/02** (2006.01)

**C08G 18/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2014** **E 14182763 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 2990398**

54 Título: **Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.06.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LAAS, HANS-JOSEF;**  
**GRAHL, MICHAEL;**  
**FLECK, OLAF;**  
**MEIER-WESTHUES, HANS-ULRICH y**  
**LA FAILLE, MICHÈL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 715 851 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

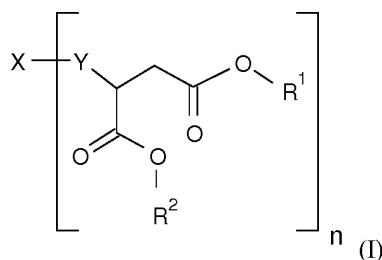
## Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos

La invención se refiere a ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos, mezclas, soluciones o dispersiones de los mismos así como a las poliuretanoideas que se pueden obtener a partir de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos. Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de un agente de revestimiento a partir de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos. Además son otros objetos de la invención un sistema de dos componentes que contiene los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos, su uso para la preparación de un revestimiento sobre un sustrato y los sustratos revestidos con el mismo.

Los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos del tipo que se ha descrito al principio se divulgan en el documento EP-A 1 616 889. Esta publicación describe productos de reacción de diaminas con ésteres de ácido maleico especiales que contienen grupos éter como componente de aglutinante para sistemas de barniz acuosos. A causa de las condiciones de reacción drásticas necesarias para la preparación, los correspondientes ésteres de ácido maleico así como los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos que se pueden obtener a partir de los mismos presentan un intenso color propio lo que hace que sean inadecuados para la mayoría de las aplicaciones de barniz.

Por tanto era objetivo de la presente invención poner a disposición ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos con índices de color de Hazen medidos mediante espectrofotometría según la norma DIN EN 1557 que se pudiesen disolver o dispersar de forma excelente en agua y a partir de los cuales se pudiesen producir revestimientos incoloros en particular mediante reacción con poliisocianatos hidrófilos.

Este objetivo se resuelve mediante los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención que se pueden obtener mediante reacción de al menos un componente de poliamina A), que comprende un compuesto de amina de la Fórmula (I),



en la que

X es un resto orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o aromático que está sustituido o no sustituido y/o que presenta heteroátomos en la cadena,

Y es un grupo amino secundario unido a dos átomos de carbono,

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí restos orgánicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o aromáticos con 1 a 18 átomos de carbono que están sustituidos o no sustituidos y/o que presentan heteroátomos en la cadena y

n es un número natural de 1 a 4,

con al menos un componente de poliisocianato B), que comprende un poliisocianato que contiene al menos un alcohol de poliéter de poli(óxido de alquileno) unido químicamente, encontrándose la cantidad de los grupos amino secundarios Y con respecto a la cantidad de los grupos isocianato del poliisocianato en una relación de 250:1 a 3:1.

De acuerdo con una primera forma de realización preferente de la invención, la cantidad de los grupos amino secundarios Y en la Fórmula (I) con respecto a la cantidad de los grupos isocianato del poliisocianato se encuentra en una relación de 200:1 a 5:1, preferentemente de 150:1 a 6:1 y de forma particularmente preferente de 120:1 a 8:1.

Para conseguir una solubilidad mejorada en disolventes polares, el poliisocianato presenta al menos un alcohol de poliéter de poli(óxido de alquileno) unido químicamente.

Estos alcoholes de poliéter de poli(óxido de alquileno) pueden contener alcoholes de poliéter de poli(óxido de etileno) mono-, di- o polifuncionales, preferentemente mono- o difuncionales y de forma particularmente preferente monofuncionales, tal como se pueden obtener por ejemplo mediante reacción de moléculas iniciadoras adecuadas con al menos un óxido de alquileno. Como óxidos de alquileno son adecuados por ejemplo óxido de etileno y óxido de propileno. Las moléculas iniciadoras pueden ser alcoholes mono-, di- o polifuncionales discretos del intervalo de peso molecular 32 a 300, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol,

5 sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos, hidroximetilciclohexano, 3-metil-3-hidroximetiloxetano, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isoméricos, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletiliden)-bis-ciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetilolefano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol, 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-isocianurato o mezclas discretivas de estos alcoholes. Son alcoholes de poliéter de poli(óxido de alquileo) muy particularmente preferentes aquellos que se han preparado mediante el uso de los monoalcoholes que se han mencionado anteriormente del intervalo del peso molecular de 32 a 150 como moléculas iniciadoras.

10 De acuerdo con otra forma de realización preferente, el alcohol de poliéter de poli(óxido de alquileo) comprende al menos una unidad de poliéter de poli(óxido de alquileo) que está compuesto en  $\geq 40$  % en mol, preferentemente  $\geq 50$  % en mol y de forma particularmente preferente  $\geq 70$  % en mol de unidades de óxido de etileno y/o comprende como medida estadística de 5 a 80, preferentemente de 5 a 50 y de forma particularmente preferente de 5 a 30 unidades de óxido de etileno. Por ello se puede conseguir una solubilidad o capacidad de dispersión muy buena de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos en disolventes polares, preferentemente en agua. Para esta forma de realización preferente, los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención debido a la excelente capacidad de dispersión a pesar de contenidos en óxido de etileno comparativamente reducidos ofrecen una ventaja particular, ya que mediante el uso de los mismos de este modo se pueden obtener revestimientos que presentan en particular una excelente resistencia al agua, a causa del reducido contenido en grupos hidrófilos.

20 En una forma de realización particularmente preferente, la unidad de poliéter de poli(óxido de alquileo) contiene alcoholes de éter de monometilo de polietilenglicol que presentan como media estadística de 5 a 80, preferentemente de 5 a 50 y de forma particularmente preferente de 5 a 30 unidades de óxido de etileno. Por ello se mejora aún más la solubilidad o la capacidad de dispersión de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención.

25 En un perfeccionamiento de la invención está previsto que el poliisocianato pueda ser al menos un poliisocianato alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, preferentemente al menos uno alifático o cicloalifático.

30 En este sentido se prefiere además que el poliisocianato pueda contener, aparte de al menos un grupo hidrófilo no iónico unido químicamente, como otro componente estructural uno o varios diisocianatos del intervalo del peso molecular de 140 a 400. Son diisocianatos preferentes 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforonadiisocianato; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (H12-MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI), carbonato de bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenilo), 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato (TDI) así como mezclas discretivas de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato (MDI) y naftilen-1,5-diisocianato (NDI). Otros diisocianatos asimismo adecuados se encuentran además por ejemplo en Justus Liebig's Annalen der Chemie tomo 562 (1949) pág. 75 - 136.

45 Son diisocianatos particularmente preferentes 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforonadiisocianato; IPDI), y/o 2,4'- y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (H12-MDI).

50 En otra forma de realización preferente, en el caso del empleo de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos pueden estar contenidos asimismo diisocianatos con grupos isocianato unidos de forma aromática en una cantidad molar por defecto con respecto a la cantidad total de grupos isocianato libres. Tales poliisocianatos alifáticos/aromáticos mixtos ya se conocen y se pueden obtener por ejemplo de acuerdo con el documento EP-A 0 680 983 mediante reacción de poliéteres de poli(óxido de etileno) con mezclas de poliisocianatos pobres en monómeros a base de HDI y aquéllos a base de 2,4(6)-diisocianatotolueno (toluendiisocianato, TDI).

De acuerdo con otra forma de realización preferente, el poliisocianato contiene grupos alofanato y presenta dado el caso hasta el 10 % en mol, preferentemente hasta el 5 % en mol de grupos isocianurato y/o uretdiona con respecto a la cantidad total de estructuras de alofanato, isocianurato y uretdiona.

55 En otra forma de realización particularmente preferente, el poliisocianato presenta una funcionalidad isocianato media de 1,0 a 3,0, preferentemente de 1,5 a 2,5 y de forma particularmente preferente de 1,8 a 2,2, un contenido en grupos isocianato del 3 al 25 % en peso, preferentemente del 4 al 20 % en peso y de forma particularmente preferente del 5 a 15 % en peso, así como en unidades de óxido de etileno unidas en el interior de unidades de poliéter de poli(óxido de etileno) del 5 al 80 % en peso, preferentemente del 5 al 75 % en peso y de forma

particularmente preferente del 10 al 70 % en peso, presentando las unidades de poliéter de poli(óxido de etileno) como media estadística de 5 a 80, preferentemente de 5 a 50 y de forma particularmente preferente de 5 a 30 unidades de óxido de etileno.

5 Con respecto al compuesto de amina de la Fórmula (I) está previsto en otra forma de realización preferente que n en la Fórmula (I) sea un número natural de 1 a 3, preferentemente 1 o 2 y de forma particularmente preferente 2.

Asimismo se prefiere que X en la Fórmula (I) sea un resto orgánico con un peso molecular de 28 g/mol a 6000 g/mol, preferentemente de 45 g/mol a 5000 g/mol y de forma particularmente preferente de 84 g/mol a 500 g/mol.

10 De acuerdo con otra forma de realización preferente, X en la Fórmula (I) está seleccionado de un grupo de restos orgánicos que se obtiene cuando se retiran los grupos amino de los compuestos con un peso molecular de 60 a 238 g/mol, tales como por ejemplo etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,5-diamino-2-metilpentano (Ditek® A de la empresa DuPont), 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-aminometilciclohexano (IPDA), 1,3-diamino-2- y/o -4-metilciclohexano, isopropil-2,4- y/o 2,6-diaminociclohexano, 1,3-bis-(aminometil)-ciclohexano, 2,4'- y/o 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano (Laromin® C 260; 15 BASF SE, Ludwigshafen, DE), los diaminodiciclohexilmetanos isoméricos que presentan un grupo metilo como sustituyentes de núcleo (C-monometil-diaminodiciclohexilmetanos), 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina y 1,3-bis-(aminometil)-benceno, y n se refiere al número natural 2.

20 En otra forma de realización preferente, X en la Fórmula (I) está seleccionado de un grupo de restos orgánicos que se obtiene cuando se retiran los grupos amino de compuestos que contienen al menos un grupo distinto de grupos amino y reactivo en el intervalo de temperatura de 20 a 200 °C frente a grupos isocianato y n se refiere al número natural 1 o 2. En este caso se puede tratar por ejemplo de aminoalcoholes, tales como por ejemplo 2-aminoetanol, los aminopropanoles y -butanoles isoméricos, 3-amino-1,2-propanodiol y 1,3-diamino-2-propanol.

25 En el caso de que n en la Fórmula (I) se refiera al número natural 3 o 4, X se puede seleccionar por ejemplo de un grupo de restos orgánicos que se obtiene cuando se retiran los grupos amino de los compuestos 4-aminometil-1,8-octanodiamina, 2,2',2''-triaminotrietilamina, 1,3,5-tris-(aminometil)-2,4,6-trietilbenceno, tris-1,1,1-aminoetiletano, 1,2,3-triaminopropano, tris-(3-aminopropil)-amina y N,N,N',N'-tetrakis-(2-aminoetil)-etilendiamina. También son compuestos en principio adecuados en este caso polieterpoliaminas de bajo peso molecular con grupos amino primarios unidos de forma alifática, tal como se comercializan por ejemplo con la denominación Jeffamin® (Huntsman Performance Products, The Woodlands, Texas, EE.UU.).

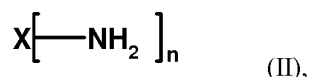
30 De forma particularmente preferente, X en la Fórmula (I) está seleccionado de un grupo de restos orgánicos que se obtiene cuando se retiran los grupos amino de los compuestos 1,5-diamino-2-metilpentano (Dytek® A de la empresa DuPont), 2,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano (Laromin® C 260; BASF SE, Ludwigshafen, DE) o polipropilenglicol-diaminas del intervalo de peso molecular 200 a 500 g/mol y n es el número natural 2. Son propilenglicol-diaminas adecuadas en este contexto 35 por ejemplo mezclas de Jeffamin® D-230 y Jeffamin® D-400 (Huntsman Performance Products, The Woodlands, Texas, EE.UU.).

En otra forma de realización preferente, R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> en la Fórmula (I) son independientemente entre sí restos orgánicos alifáticos con 1 a 9 átomos de carbono, con preferencia independientemente entre sí restos metilo, etilo, n-butilo y/o 2-etilhexilo y de forma particularmente preferente restos etilo.

40 De acuerdo con otra forma de realización preferente, la mezcla de ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención contiene compuestos que presentan grupos amino secundarios y/o grupos urea, presentando la mezcla una relación de la cantidad de los grupos amino secundarios con respecto a la cantidad de los grupos urea de 249:1 a 2:1, preferentemente de 199:1 a 4:1, de forma particularmente preferente de 149:1 a 5:1 y de forma muy particularmente preferente de 119:1 a 7:1.

45 Los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención se pueden describir también con el término de color claro, estando definido el término color claro en el marco de la presente invención por el intervalo que se ha indicado anteriormente del índice de color de Hazen.

50 La preparación general de compuestos de amina de la Fórmula (I) se puede realizar por ejemplo, tal como se describe en los documentos EP-A 0 403 921, EP-A 0 689 881 o EP-A 0 816 326, mediante reacción de un compuesto que contiene grupos amino primarios de la Fórmula (II)



en la que X y n se corresponden con la definición indicada en la Fórmula (I), con ésteres de ácido fumárico y/o ésteres de ácido maleico de la Fórmula (III)



en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se corresponden con la definición indicada en la Fórmula (I).

En general, los compuestos mencionados de la Fórmula (II) se pueden emplear tanto en solitario como en forma de mezclas discrecionales entre sí para la preparación de compuestos de amina de la Fórmula (I). También los ésteres de ácido fumárico y/o ésteres de ácido maleico de la Fórmula (III) se pueden emplear tanto en solitario como en

La preparación del compuesto de amina de la Fórmula (I) se puede realizar en presencia de un disolvente orgánico. Son disolventes adecuados para esto en particular aquéllos que se comportan de forma inerte con respecto a los grupos reactivos de los componente de partida, por ejemplo los disolventes de barniz habituales, tales como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de monometil- o etiléter de etilenglicol, 2-acetato de 1-metoxipropilo, acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexano, tolueno, xileno, clorobenceno, nafta, compuestos aromáticos sustituidos superiores tal como están disponibles en el mercado por ejemplo con las denominaciones Solventnafta, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Köln, DE) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), pero también disolventes tales como diacetato de propilenglicol, dimetiléter de dietilenglicol, dimetiléter de dipropilenglicol, acetato de etil- y -butiléter de dietilenglicol, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas discrecionales de tales disolventes. Sin embargo se prefieren en particular que la preparación del compuesto de amina de la Fórmula (I) se lleve a cabo sin el uso conjunto de disolventes orgánicos. Por ello se pueden reducir o incluso evitar por completo los posibles residuos de disolventes orgánicos en los compuestos de amina.

Independientemente del posible uso conjunto de un disolvente se puede realizar la preparación del compuesto de amina de la Fórmula (I) preferentemente mediante reacción equimolar de al menos un compuesto de la Fórmula (II) con al menos un éster de ácido fumárico o éster de ácido maleico de la Fórmula (III). Para la variación dirigida de las propiedades en cuanto a la técnica de aplicación se puede variar la relación de equivalencia de éster de ácido maleico y/o éster de ácido fumárico de la Fórmula (III) con respecto a grupos amino del compuesto de la Fórmula (II) de 1,2:1 a 1:2.

La preparación de los diisocianatos que se han indicado anteriormente se puede realizar según procedimientos conocidos, por ejemplo mediante fosgenación o por vía sin fosgeno, por ejemplo mediante escisión de uretano. A partir de los diisocianatos indicados se pueden preparar por ejemplo poliisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona, tal como están descritos entre otras cosas en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, en los documentos DE-A 1670 666, DE-A 1 954 093, DE-A 2 414 413, DE-A 2 452 532, DE-A 2 641 380, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053 y DE-A 3 928 503 o en los documentos EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299.

Para la incorporación de las unidades de poliéter de poli(óxido de alquileo) en el poliisocianato se pueden hacer reaccionar los poliisocianatos que se han mencionado anteriormente por ejemplo con alcoholes de poliéter de poli(óxido de alquileo) que presentan grupos reactivos frente a grupos isocianato. La proporción de tales isocianatos se puede realizar por ejemplo según los procedimientos descritos en los documentos EP-A 206 059, EP-A 540 985 o US-P 5 200 489 mediante reacción de poliisocianatos pobres en monómeros con grupos isocianato unidos de forma alifática y/o cicloalifática con alcoholes de poliéter de poli(óxido de alquileo) monofuncionales hidrófilos del tipo que se ha mencionado anteriormente.

Los poliisocianatos que contienen grupos alofanato se pueden obtener por ejemplo según los procedimientos descritos en los documentos EP-A 0 524 500, EP-A 0 566 037 o US-P 5 086 175 mediante reacción de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos sencillos con alcoholes de poliéter de poli(óxido de alquileo) del tipo que se ha mencionado anteriormente con cumplimiento de una relación en equivalentes NCO/OH de 5:1 a 50:1 en presencia de un compuesto que acelera la formación de grupos alofanato y al mismo tiempo la trimerización y/o dimerización de grupos isocianato. Después de la reacción se puede separar el diisocianato monomérico que no haya reaccionado hasta obtener un contenido residual de menos del 0,5 % en peso.

Son poliisocianatos particularmente preferentes en este contexto poliisocianatos que contienen grupos alofanato difuncionales y que presentan dado el caso grupos isocianurato y/o uretdiona, a base de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, que se pueden obtener por ejemplo según el procedimiento del documento EP-A 0 682 012 o como se describe a modo de ejemplo en el documento EP-A 0 850 896, mediante reacción de alcoholes de poliéter monofuncionales del tipo que se ha mencionado anteriormente con un exceso molar de diisocianato en presencia de catalizadores de alofanatización y la posterior separación del diisocianato monomérico que no ha reaccionado.

Que presenta dado el caso isocianurato y/o uretdiona significa en este contexto que los alofanato poliisocianatos particularmente adecuados como componente de poliisocianato B) pueden contener como máximo hasta el 10 % en mol, preferentemente hasta el 5 % en mol de grupos isocianurato y/o uretdiona con respecto a la cantidad total de los grupos alofanato, isocianurato y uretdiona.

La relación de grupos alofanato, isocianurato y/o uretdiona se puede determinar por ejemplo mediante un examen de espectroscopía de RMN. Preferentemente, en este caso se puede emplear la espectroscopía de RMN de <sup>13</sup>C, preferentemente con desacoplamiento de protones, ya que los grupos alofanato, isocianurato y/o uretdiona

proporcionan señales características.

Para la preparación de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención se puede hacer reaccionar el componente de poliamina A) con el componente de poliisocianato B) de acuerdo con otra forma de realización preferente a temperaturas de 0 a 120 °C, preferentemente de 20 a 80 °C, de forma particularmente preferente de 20 a 60 °C.

La preparación de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención se puede realizar en presencia de al menos un disolvente inerte frente a los grupos reactivos del compuesto de amina de la Fórmula (I) y de los poliisocianatos. En este caso se trata por ejemplo de los disolventes de barniz habituales, tal como ya se han descrito como disolventes que dado el caso se van a usar de forma conjunta en la preparación del compuesto de amina de la Fórmula (I). Tales disolventes se emplean, en caso deseado, en una cantidad de por ejemplo hasta el 70 % en peso, preferentemente hasta el 60 % en peso, de forma particularmente preferente hasta el 50 %. Sin embargo, se prefiere que la preparación de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención se realice sin la adición de disolvente. En el último caso, los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención se caracterizan por un bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (contenido en VOC).

En otra forma de realización preferente, en el procedimiento para la preparación de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención se pueden disponer el componente del poliamina A), dado el caso en gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno y dado el caso en presencia de un disolvente del tipo que se ha mencionado al principio a una temperatura entre 0 y 100 °C. A continuación, el componente de poliisocianato B), dado el caso junto con disolvente adicional se puede añadir de tal manera que la temperatura de la mezcla de reacción no supere 120 °C.

Independientemente de la respectiva forma de realización se puede seguir el desarrollo de la reacción del componente de poliamina A) con el componente de poliisocianato B) por ejemplo mediante espectroscopía de IR. Después de la reacción completa de grupos isocianato y amino, detectable por ejemplo en la desaparición de la banda de isocianato en aproximadamente 2270  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de IR, se obtiene como productos los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención en forma de resinas transparentes de color claro que, dependiendo del tipo y de la cantidad de los compuestos de partida seleccionados en forma sin disolvente a 23 °C, presentan habitualmente viscosidades de 1000 a 20000 mPas.

Los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención son adecuados para múltiples aplicaciones. Así, por ejemplo, se pueden disolver y dispersar en un disolvente. Como disolventes son adecuados por ejemplo los disolventes de barniz habituales conocidos descritos en la preparación del compuesto de amina de la Fórmula (I). Por tanto, otro objeto de la invención son soluciones o dispersiones que contienen al menos un éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo de acuerdo con la invención.

De acuerdo con otra forma de realización preferente de las soluciones o dispersiones de acuerdo con la invención de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos está contenida agua como disolvente y preferentemente el agua es el único disolvente. Por tanto, según una forma de realización preferente, al menos otro constituyente de estas soluciones o dispersiones es agua. En este caso además se prefiere en particular que se emplee el agua como único disolvente. Las soluciones o dispersiones acuosas se pueden preparar fácilmente sin el empleo de altas fuerzas de cizalla mediante una mera agitación de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención en agua. En este caso es una ventaja que mediante el empleo de agua como disolvente se puede reducir el uso de sustancias perjudiciales para el medio ambiente.

De acuerdo con otra forma de realización preferente, las soluciones o dispersiones preferentemente acuosas presentan contenidos de sólidos del 10 al 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, de forma particularmente del 30 al 45 % en peso. Es una ventaja que tales soluciones o dispersiones presenten una muy buena estabilidad de sedimentación.

Ya que los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención tanto sin disolvente como en forma de las anteriores soluciones o dispersiones disponen de grupos amino secundarios libres, son muy adecuados por ejemplo para la reacción con reticulantes con funcionalidad NCO.

Por tanto, otro objeto de la invención es una poliuretanoúrea que se puede obtener mediante reacción de al menos un éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo de acuerdo con la invención con al menos un reticulante con funcionalidad NCO. A este respecto puede realizarse la preparación de poliureas según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Como reticulantes con funcionalidad NCO se pueden emplear poliisocianatos con modificación hidrófoba y/o hidrófila discretionales que se pueden emplear de forma no bloqueada o en agentes de bloqueo conocidos por la química de poliuretanos. En este caso se emplean de forma particularmente preferente poliisocianatos con modificación hidrófoba y/o hidrófila con una viscosidad determinada en la norma DIN EN ISO 3219 de  $\leq 3000$  mPas, preferentemente  $\leq 2000$  mPas, a 23 °C. Dado el caso, los mismos se pueden emplear también como solución o dispersión acuosa.

Son poliisocianatos hidrófobos adecuados por ejemplo además de los poliisocianatos que se han mencionado anteriormente que contienen al menos un grupo hidrófilo no iónico unido químicamente también poliisocianatos hidrófobos que se pueden obtener mediante modificación de isocianatos sencillos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona, prefiriéndose aquéllos con viscosidades determinadas según la norma DIN EN ISO 3219 a 23 °C de  $\leq 3000$  mPas, preferentemente  $\leq 2000$  mPas.

Son poliisocianatos modificados de forma hidrófila adecuados por ejemplo los poliisocianatos que contienen al menos un grupo hidrófilo, no iónicos unidos químicamente que se han mencionado anteriormente. Otros poliisocianatos adecuados pueden ser también las mezclas de poliisocianatos que se pueden obtener según el procedimiento de los documentos EP-A 0 959 087 y EP-A 1 276 787 mediante reacción de poliisocianatos pobres en monómeros compuestos por al menos dos moléculas de diisocianato con alcoholes de poliéter de poli(óxido de etileno) monofuncionales con alofanatización. Asimismo son adecuadas las mezclas de poliisocianato conocidas por el documento WO 01/88006, que se pueden obtener mediante reacción de poliisocianatos hidrófobos con ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y/o ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico, con modificación iónica, que contienen grupos sulfonato.

Los poliisocianatos con modificación hidrófoba y/o hidrófila que se han descrito anteriormente se pueden emplear también en forma bloqueada con agentes de bloqueo conocidos por la química de poliuretanos en el sentido de sistemas de 1 componente. Son agentes de bloqueo adecuados por ejemplo éster de dietilo de ácido malónico, éster de ácido acetoacético, acetonas cíclicas activadas, tales como por ejemplo éster 2-carboximetílico y éster 2-carboxietílico de ciclopentanona, acetonaoxima, butanonaoxima, caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, bencil-terc-butilamina o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo. En el caso de que se deba emplear un disolvente con el uso de tales poliisocianatos bloqueados se prefiere en particular el uso de agua.

Finalmente también mediante mezclado físico de emulsionantes externos con poliisocianatos hidrófobos del tipo que se ha mencionado anteriormente se pueden obtener mezclas de poliisocianatos modificados de forma hidrófila que son adecuados como reticulantes con funcionalidad NCO para los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención.

Tales emulsionantes externos pueden ser por ejemplo productos de reacción sin grupos isocianato de diisocianatos monoméricos o mezclas de diisocianatos con los alcoholes de poliéter mono- o polifuncionales adecuados que se han mencionado anteriormente para la preparación de los componentes de poliisocianato B), en particular con alcoholes de monometiléter de polietilenglicol puros, tal como están descritos por ejemplo en el documento EP-B 0 486 881.

Otro tipo de emulsionantes externos adecuados para la modificación de poliisocianatos hidrófobos son aquéllos que contienen en una molécula al mismo tiempo estructuras iónicas y no iónicas. En el caso de estos emulsionantes se puede tratar por ejemplo de fosfatos y fosfonatos de alquilfenolpoliglicoleter neutralizados con aminas terciarias o fosfatos y fosfonatos de poliglicoléter de alcohol graso tal como están descritos por ejemplo en el documento WO 97/31960 para la hidrofiliación de poliisocianatos, o también de sulfatos de alquilfenolpoliglicoleter o sulfatos de poliglicoléter de alcohol graso neutralizados con tales aminas terciarias. Tanto los propios ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención como las mezclas y/o soluciones o dispersiones de los mismos son adecuados por ejemplo de forma excelente como aglutinante para la formulación de barnices y agentes de revestimiento, preferentemente para la formulación de barnices acuosos y/o agentes de revestimiento acuosos.

Por tanto, otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de un agente de revestimiento. En este procedimiento se mezcla al menos un éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo de acuerdo con la invención o al menos una solución o dispersión de ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos con al menos un reticulante con funcionalidad NCO. En este caso se emplean de forma particularmente preferente soluciones o dispersiones acuosas de los ésteres de poli(ácido aspártico) de acuerdo con la invención. En otra forma de realización particularmente preferente se emplean poliisocianatos hidrófobos de baja viscosidad, en particular aquéllos con una viscosidad determinada a 23 °C según la norma DIN EN ISO 3219 de  $\leq 2000$  mPas, y/o con modificación hidrófila como reticulantes con funcionalidad NCO. Éstos se pueden usar aparte de un empleo sin disolvente también como soluciones o dispersiones.

En la preparación de los barnices y los agentes de revestimiento a partir de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención o sus soluciones o dispersiones, preferentemente dispersiones acuosas, los reticulantes con funcionalidad NCO mencionados en general se emplean en tales cantidades que se corresponden con una relación en equivalentes de grupos amino con respecto a grupos isocianato dado el caso bloqueados de 2:1 a 0,5:1, preferentemente de 1,5:1 a 0,8:1, de forma particularmente preferente de 1,1:1 a 0,9:1.

El mezclado de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención con el reticulante con funcionalidad NCO, que puede estar presente en el caso del uso de poliisocianatos con modificación hidrófila dado el caso preemulsionado en agua, se puede realizar mediante una simple agitación antes del procesamiento de los agentes de revestimiento según procedimientos discrecionales, mediante el uso de medios auxiliares mecánicos conocidos por el experto en la materia o también mediante el uso de pistolas de inyección de 2 componentes.

Las soluciones o dispersiones de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención, preferentemente las soluciones o dispersiones acuosas se pueden emplear como único aglutinante al igual que en combinación con otros aglutinantes de barniz o componentes de aglutinante de barniz dispersados o disueltos dado el caso en agua que preferentemente llevan también grupos reactivos frente a grupos isocianato.

- 5 Son componentes de combinación adecuados para las soluciones o dispersiones de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención que se pueden usar conjuntamente en la formulación de los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo poliacrilatos, en particular aquéllos del intervalo del peso molecular promediado en número de 1000 a 10000 g/mol, dado el caso resinas de poliéster con funcionalidad hidroxil que contienen grupos uretano del tipo conocido por la química de poliéster y resina alquídica, poliuretanos con funcionalidad hidroxil, pero también poliuretanos o poliureas que a causa de los átomos de hidrógeno activos presentes en los grupos uretano o urea se pueden reticular con poliisocianatos.

En este caso se prefiere que se usen soluciones acuosas o dispersiones acuosas de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención y/o que los componentes de combinación estén presentes en disolvente acuoso.

- 15 La preparación de los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención se puede realizar con el uso conjunto de disolventes orgánicos. Son disolventes adecuados por ejemplo los disolventes de barniz habituales, tal como están descritos ya en la preparación del compuesto de amina de la Fórmula (I) y/o la preparación de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención como disolventes que se deben usar dado el caso de forma conjunta o mezclas discrecionales de tales disolventes en cantidades de orden menor, por ejemplo, en cantidades de hasta el 30 % en peso, preferentemente de hasta el 20 % en peso, de forma particularmente preferente de hasta el 10 % en peso, con respecto a la cantidad de ésteres de poli(ácido aspártico). Los disolventes se pueden añadir a los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención y/o al reticulante con funcionalidad NCO antes de la combinación de los dos componentes. Dado el caso se pueden añadir a las soluciones o dispersiones acuosas de acuerdo con la invención de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención en cantidades de orden menor también aglutinantes de barniz acuosos no funcionales para la obtención de propiedades muy especiales, por ejemplo, con un aditivo para mejorar la adherencia. Sin embargo se prefiere que la preparación de los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención se realice solo con el uso de agua como disolvente, ya que tales agentes de revestimiento acuosos presentan propiedades ambientales particularmente ventajosas.

- 30 En general se pueden añadir a los barnices y agentes de revestimiento preferentemente acuosos formulados con los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención o sus soluciones o dispersiones preferentemente acuosas, dado el caso otros coadyuvantes y aditivos habituales en el sector de los barnices. Como coadyuvantes y aditivos en este caso son adecuados por ejemplo coadyuvantes de nivelado, pigmentos de color, cargas, agentes de matizado, pigmentos inorgánicos u orgánicos, agentes fotoprotectores, aditivos de barniz, tales como dispersantes, agentes de nivelado, espesantes, antiespumantes y otros coadyuvantes, agentes de adherencia, fungicidas, bactericidas, estabilizantes o inhibidores y catalizadores o emulsionantes.

- 40 Otro objeto de la invención es un sistema de 2 componentes que contiene un componente a), que comprende al menos un éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo de acuerdo con la invención o al menos una solución o dispersión de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos y un componente b) que comprende al menos un reticulante con funcionalidad NCO. Tales sistemas ofrecen entre otras cosas la ventaja de que se pueden obtener revestimientos duros y elásticos que se caracterizan por excelentes resistencias a disolventes.

- 45 En ese caso se prefiere además que al menos otro constituyente de los sistemas de 2 componentes sea agua, pudiendo estar contenida el agua en el componente a) y/o en el componente b). Un sistema de 2 componentes de este tipo presenta propiedades ambientales particularmente ventajosas con muy buenas propiedades físico-químicas que permanecen igual.

De acuerdo con otra forma de realización preferente se emplean en el sistema de 2 componentes los poliisocianatos con modificación hidrófila que se han mencionado anteriormente como reticulantes con funcionalidad NCO.

- 50 En otra forma de realización preferente, los sistemas de 2 componentes anteriores mediante el empleo de reticulantes con funcionalidad NCO no bloqueados como componente b) pueden dar revestimientos de alto brillo, duros y elásticos, ya con secado a temperatura ambiente, que se caracterizan por excelentes resistencias a disolventes. Sin embargo, es asimismo posible que estos sistemas de 2 componentes se sequen en condiciones forzadas a temperatura elevada o mediante el secado al horno a temperaturas de hasta 260 °C. Si se emplean según otra forma de realización preferente reticulantes con funcionalidad NCO bloqueados se pueden requerir hasta el endurecimiento completo temperaturas de al menos 60 °C, preferentemente al menos 80 °C.

- 55 En general se pueden usar los sistemas de 2 componentes de acuerdo con la invención de forma excelente para la preparación de un revestimiento sobre un sustrato.

Los agentes de revestimiento basados en las soluciones o dispersiones de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención se pueden aplicar según procedimientos conocidos, tales como por ejemplo



mediante inyección, extensión, inundación o con ayuda de cilindros o rasquetas sobre sustratos discretos. Como sustratos son adecuados por ejemplo metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, materiales textiles, cuero o papel que antes del revestimiento se pueden dotar dado el caso también de imprimaciones habituales.

- 5 Por tanto son otro objeto de la invención los sustratos que se pueden obtener mediante el uso del sistema de 2 componentes de acuerdo con la invención.

### **Ejemplos**

La invención se explica con más detalle a continuación mediante ejemplos.

Todas las indicaciones de porcentaje se refieren al peso a menos que se señale otra cosa.

- 10 La determinación de los contenidos en NCO se realizó mediante titulación según la norma DIN EN ISO 11909.

Los índices de aminas se determinaron según la norma DIN 53176 mediante titulación con ácido clorhídrico.

Todas las mediciones de la viscosidad se realizaron con un reómetro Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar Germany GmbH (DE) según la norma DIN EN ISO 3219.

- 15 Se determinaron los tamaños de partícula medios de dispersiones acuosas con un Zetasizer, tipo DTS 5100, de la empresa Malvern Instruments GmbH (DE).

La medición del índice de color de Hazen se realizó mediante espectrofotometría según la norma DIN EN 1557 con un espectrofotómetro LICO 400 de la empresa Lange, DE.

- 20 Los contenidos (% en mol) de las estructuras de alofanato, isocianurato y/o uretdiona contenidas en los componentes de poliisocianato se calcularon a partir de los datos de espectros de RMN de <sup>13</sup>C con desacoplamiento de protones (registrados en un aparato Bruker DPX-400) y se refieren en cada caso a la suma de las estructuras presentes de alofanato, isocianurato y/o uretdiona. Los elementos estructurales individuales presentan en el caso de poliisocianatos de HDI los siguientes desplazamientos químicos (en ppm): alofanato: 155,7 y 153,8; isocianurato: 184,4; uretdiona: 1571,1.

### **Compuestos de partida**

- 25 **Componente de poliamina A)**

#### **Componente de poliamina A1)**

Compuesto de amina a base de 4,4'-diaminodiclohexilmetano y éster de dietilo de ácido maleico preparado de acuerdo con el Ejemplo b1) – I) del documento EP-A 0 403 921. Se obtuvo un producto transparente con los siguientes parámetros:

índice de amina: 203 mg de KOH/g

peso equivalente: 276 g/equiv. de NH

viscosidad (23 °C): 1.450 mPas

- 30

#### **Componente de poliamina A2)**

Compuesto de amina a base de 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano y éster de dietilo de ácido maleico preparado de acuerdo con el Ejemplo b1) – D) del documento EP-A 0 403 921. Se obtuvo un producto transparente incoloro con los siguientes parámetros:

índice de amina: 193 mg de KOH/g

peso equivalente: 290 g/equiv. de NH

viscosidad (23 °C): 1.400 mPas

- 35 **Componente de poliisocianato B)**

#### **Componente de poliisocianato B1)**

Se mezclaron 1344 g (8,0 mol) de 1,6-diisocianatohexano (HDI) a una temperatura de 80 °C en nitrógeno seco con 350 g (1,0 mol) de un poliéter de poli(óxido de etileno) monofuncional, iniciado sobre metanol, de un peso molecular promediado en número de 350 g/mol y se agitó durante 3 horas hasta que había alcanzado un contenido en NCO

- 5 del 37,2 %, correspondiente a una completa uretanización. A continuación se calentó la mezcla de reacción a 90 °C y se añadieron 0,2 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc(II) como catalizador de alofanatización. A causa de la reacción que comienza de forma exotérmica aumenta la temperatura de la mezcla a 105 °C. Después de aproximadamente 30 min, el contenido en NCO de la mezcla de reacción ascendía al 34,7 %. El catalizador se desactivó mediante adición de 0,2 g de ácido orto-fosfórico y se separó el HDI monomérico que no había reaccionado a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,01 kPa en el evaporador de capa fina. Se obtuvieron 670 g de un poliisocianato modificado por poliéter transparente, prácticamente incoloro con los siguientes parámetros:

contenido en NCO:	11,4 %
HDI monomérico:	0,04 %
viscosidad (23 °C):	148 mPas
funcionalidad NCO:	2,0 (calculado)
grupos alofanato:	97,0 % en mol
grupos isocianurato:	3,0 % en mol

#### **Componente de poliisocianato B2)**

- 10 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1344 g (8,0 mol) de HDI con 500 g (1,0 mol) de un poliéter de poli(óxido de etileno) monofuncional, iniciado sobre metanol, de un peso molecular promediado en número de 500 g/mol. La reacción de alofanatización se inició con un contenido de NCO del 34,2 % mediante adición de 0,2 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc(II). Después de alcanzar un contenido de NCO del 31,9 % se detuvo la mezcla de reacción con 0,2 g de ácido orto-fosfórico y se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron 740 g de un poliisocianato modificado con poliéter transparente, incoloro con los siguientes parámetros:

contenido en NCO:	9,0 %
HDI monomérico:	0,06 %
viscosidad (23 °C):	197 mPas
funcionalidad NCO:	2,0 (calculado)
grupos alofanato:	97,0 % en mol
grupos isocianurato:	3,0 % en mol

- 15 **Componente de poliisocianato B3)**

- 20 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1344 g (8,0 mol) de HDI con 1400 g (1,0 mol) de un poliéter de óxido de etileno/óxido de propileno monofuncional, iniciado sobre n-butanol, con un contenido en óxido de etileno del 52 % y un peso molecular promediado en número de 1400 g/mol. La reacción de alofanatización se inició con un contenido en NCO del 22,9 % mediante adición de 0,3 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc(II). Después de alcanzar un contenido en NCO del 21,4 % se detuvo la mezcla de reacción con 0,3 g de ácido orto-fosfórico y se trató como se ha descrito en el Ejemplo 1. Se obtuvieron 1737 g de un poliisocianato modificado con poliéter transparente, incoloro con los siguientes parámetros:

contenido en NCO:	4 %
HDI monomérico:	0,05 %
viscosidad (23 °C):	394 mPas
funcionalidad NCO:	2,0 (calculado)
grupos alofanato:	96,5 % en mol
grupos isocianurato:	3,5 % en mol

#### **Componente de poliisocianato B4)**

- 25 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1776 g (8,0 mol) de isoforonadiisocianato (IPDI) con 500 g (1,0 mol) del alcohol de poliéter descrito en la preparación del componente de poliisocianato B2). La reacción de alofanatización se inició con un contenido en NCO del 27,7 % mediante adición de 0,3 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc(II). Después de alcanzar un contenido en NCO del 25,8 % se detuvo la mezcla de reacción con 0,3 g de ácido orto-fosfórico. El IPDI monomérico que no había reaccionado se separó a una temperatura de 160 °C

y una presión de 0,01 kPa en el evaporador de capa fina. Se obtuvieron 878 g de un poliisocianato modificado con poliéter transparente, de color amarillo claro con los siguientes parámetros:

contenido en NCO:	6,6 %
HDI monomérico	0,05 %
viscosidad (23 °C):	386 mPas
funcionalidad NCO:	2,0 (calculado)
grupos alofanato:	98,5 % en mol
grupos isocianurato:	2,5 % en mol

#### **Componente de poliisocianato B5)**

5 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1776 g (8,0 mol) de isoforonadiisocianato (IPDI) con 1400 g (1,0 mol) del alcohol de poliéter descrito en la preparación del componente de poliisocianato B3). La reacción de alofanatización se inició con un contenido en NCO del 19,8 % mediante adición de 0,3 g de 2-etil-1-hexanoato de cinc(II). Después de alcanzar un contenido en NCO del 18,5 % se detuvo la mezcla de reacción con 0,3 g de ácido orto-fosfórico. El IPDI monomérico que no había reaccionado se separó a una temperatura de 160 °C  
10 y una presión de 0,01 kPa en el evaporador de capa fina. Se obtuvieron 1810 g de un poliisocianato modificado con poliéter transparente, de color amarillo claro con los siguientes parámetros:

contenido en NCO:	3,4 %
IPDI monomérico:	0,04 %
viscosidad (23 °C):	850 mPas
funcionalidad NCO:	2,0 (calculado)
grupos alofanato:	98,0 % en mol
grupos isocianurato:	2,0 % en mol

#### **Componente de poliisocianato B6)**

15 Se dispusieron 480 g (2,48 equiv.) de un poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de HDI con un contenido en NCO del 21,7 %, una funcionalidad NCO media de 3,5 (según CPG), un contenido de HDI monomérico del 0,1 % y una viscosidad de 3000 mPas (23 °C) a 100 °C en nitrógeno seco con agitación, se mezclaron en el intervalo de 30 min con 520 g (1,04 mol) de un poliéter de poli(óxido de etileno) monofuncional, iniciado sobre metanol, de un peso molecular promediado en número de 500 g/mol y se siguió agitando a esta temperatura hasta que el contenido en NCO de la mezcla después de aproximadamente 2 h hubiera caído a un valor correspondiente a una uretanización completa del 6,0 %. Después del enfriamiento hasta temperatura ambiente estaba presente una mezcla de poliisocianatos modificados con poliéter transparente, incolora con los siguientes parámetros:

contenido en NCO:	6,0 %
HDI monomérico:	0,04 %
viscosidad (23 °C):	4.310 mPas
funcionalidad NCO:	2,0 (calculado)

20 **Ejemplo 1** (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 900 g (3,26 mol) del componente de poliamina A1) a una temperatura de 40 °C en nitrógeno seco, se mezclaron con 100 g (0,27 equiv.) del componente de poliisocianato B1), correspondiente a una relación en equivalentes de NH : NCO de 12,0 : 1 y se agitó durante aproximadamente 2 h hasta la desaparición completa de la banda de isocianato (en aproximadamente 2270 cm<sup>-1</sup>) en el espectro de IR. El éster de poli(ácido aspártico) de  
25 acuerdo con la invención, transparente, de color claro presentaba los siguientes parámetros:

índice de amina:	166 mg de KOH/g
peso equivalente:	337 g/equiv. de NH
viscosidad (23 °C):	1.400 mPas

índice de color (APHA): 30 Hazen

Se dispusieron 300 g de este éster de poli(ácido aspártico) en un vaso de precipitados, se mezclaron con 200 g de agua desionizada y se transformó mediante una simple agitación con un agitador magnético en una dispersión acuosa estable con un contenido de sólidos del 60 %. El tamaño de partícula medio ascendía a 144 nm.

**Ejemplos 2 a 11** (de acuerdo con la invención)

- 5 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 se hicieron reaccionar los componentes de poliamina A1) y A2) con los componentes de poliisocianato B1) a B6) para dar ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención. La siguiente Tabla 1 muestra las composiciones de las preparaciones de reacción (en cada caso partes en peso) así como parámetros de los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención obtenidos o las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención obtenidas a partir de los ésteres de poli(ácido aspártico). Los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos obtenidos en los ejemplos de acuerdo con la invención 2 a 10 11 eran de color claro al igual que el éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo obtenido según el ejemplo de acuerdo con la invención 1. Esto se puede reconocer por los índices de color de Hazen medidos (APHA) de 17 a 58 Hazen.

15

Tabla 1:

Ejemplo	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
componente de poliamina A1)	80	80	85	75	-	-	-	-	-	80
componente de poliamina A2)	-	-	-	-	80	80	80	80	80	-
componente de poliisocianato B1)	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
componente de poliisocianato B2)	20	-	-	-	-	20	-	-	-	-
componente de poliisocianato B3)	-	20	15	25	-	-	20	-	-	-
componente de poliisocianato B4)	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
componente de poliisocianato B5)	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-
componente de poliisocianato B6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
NH : NCO [equiv.]	6,8 : 1	15,2 : 1	21,6 : 1	11,3 : 1	5,1 : 1	6,4 : 1	14,5 : 1	8,8 : 1	17,0 : 1	10,1 : 1
índice de color [Hazen]	28	31	17	27	33	27	47	33	58	22
índice de amina [mg de KOH/g]	137	150	163	136	123	131	142	133	143	147
peso de equivalentes [g/equiv. de NH]	409	373	344	412	455	427	394	421	392	381
viscosidad (23 °C) [mPas]	1.380	2.410	2.270	2.590	1.880	7.700	2.850	16.200	3.940	5.440
MTG [nm] <sup>a)</sup>	86	208	546	141	134	81	241	151	250	488

a) MTG = tamaño de partícula medio de una dispersión acuosa al 60 %

**Ejemplo 12** (de acuerdo con la invención)

Se procesaron 27 partes en peso del éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo de acuerdo con la invención del Ejemplo 8 según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 con 18 g de agua desionizada para dar una dispersión acuosa al 60 %, se mezclaron con 0,15 partes en peso de BYK®-349 y 0,35 partes en peso de BYK®-378 (tensioactivos de silicón) y a continuación se ajustó con otras 32,25 partes en peso de agua desionizada a un contenido en sólidos del 35 %. A esta preparación se añadieron 13,6 partes en peso de un poliisocianato de HDI hidrofiliado de forma aniónica comercializado por la empresa Bayer MaterialScience (DE) con la denominación Bayhydur® XP 2655 como agente de curado para sistemas de poliuretano de 2 componentes acuosos con un contenido en NCO del 21,2 % y una viscosidad (23 °C) de 3.500 mPas en forma de una solución al 80 % en acetato de 3-metoxi-n-butilo (cantidad de adición total: 17,0 partes en peso) (correspondiente a una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos amino de 1:1) y se homogeneizó la mezcla con agitación vigorosa (2000 rpm).

De forma análoga, a partir de 27 partes en peso del éster de poli(ácido aspártico) del Ejemplo 10 mediante el uso de Bayhydur® XP 2655 como reticulante (relación en equivalentes de grupos isocianato:grupo amino 1:1) se formuló otra preparación de barniz acuosa. El tiempo de procesamiento de los barnices listos para la aplicación ascendía aproximadamente a 3 horas. Los barnices se aplicaron con un espesor de capa de película húmeda de 120 µm (aproximadamente 55 µm en seco) sobre placas de vidrio y se secaron a temperatura ambiente.

Se obtuvieron películas de barniz brillantes incoloras que presentaban después de un día las siguientes propiedades:

<b>Éster de poli(ácido aspártico) del Ejemplo</b>	<b>8</b>	<b>10</b>
Dureza de péndulo [s] después de 1 d / 7 d <sup>a)</sup>	61 / 134	87/ 210
Resistencia a disolventes después de 7 d <sup>b)</sup>		
xileno	2	1
acetato de etilo	2	1
acetato de metoxipropilo	2	1
acetona	5	5
<sup>a)</sup> dureza de péndulo según König (norma DIN 53157)		
<sup>b)</sup> tiempo de acción en cada caso 1 min		

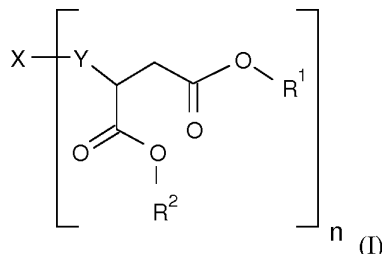
Valoración:

- 20 0 = la superficie del barniz no presenta cambios
- 1 = la superficie del barniz presenta una marca (borde) permanente
- 2 = la superficie del barniz se puede rayar con la uña
- 3 = la superficie del barniz se puede raspar en parte con la uña
- 4 = la superficie del barniz se puede raspar con la uña hasta la base
- 25 5 = la superficie del barniz está completamente destruida

Los ejemplos de acuerdo con la invención 1 a 11 muestran que los ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos presentan índices de color Hazen de 17 a 58 Hazen. Los revestimientos que se pueden obtener a partir de estos ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la invención son incoloros, lo que se ha mostrado por ejemplo mediante el Ejemplo de aplicación 12. Aparte de la propiedad de que también pueden ser incoloros los revestimientos obtenidos, los revestimientos del Ejemplo de aplicación 12 poseen adicionalmente una muy buena estabilidad mecánica y resistencia a disolventes.

## REIVINDICACIONES

1. Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos que se pueden obtener mediante la reacción de al menos un componente de poliamina A), que comprende un compuesto de amina de la Fórmula (I),



5 en la que

X es un resto orgánico saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o aromático que está sustituido o no sustituido y/o que presenta heteroátomos en la cadena,

Y es un grupo amino secundario unido a dos átomos de carbono,

10 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente entre sí restos orgánicos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o aromáticos con 1 a 18 átomos de carbono, que están sustituidos o no sustituidos y/o que presentan heteroátomos en la cadena y  
n es un número natural de 1 a 4,

15 con al menos un componente de poliisocianato B), que comprende un poliisocianato que contiene al menos un alcohol de poliéter de poli(óxido de alquileo) unido químicamente, encontrándose la cantidad de los grupos amino secundarios Y con respecto a la cantidad de los grupos isocianato del poliisocianato en una relación de 250:1 a 3:1.

2. Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con la reivindicación 1, encontrándose la cantidad de los grupos amino secundarios Y en la Fórmula (I) con respecto a la cantidad de los grupos isocianato del poliisocianato en una relación de 200:1 a 5:1, preferentemente de 150:1 a 6:1 y de forma particularmente preferente de 120:1 a 8:1.

20 3. Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, comprendiendo el grupo hidrófilo no iónico unido químicamente al menos una unidad de poliéter de poli(óxido de alquileo) que está compuesta en  $\geq 40$  % en mol, preferentemente  $\geq 50$  % en mol y de forma particularmente preferente  $\geq 70$  % en mol de unidades de óxido de etileno y/o presenta como media estadística de 5 a 80, preferentemente de 5 a 50 y de forma particularmente preferente de 5 a 30 unidades de óxido de etileno.

25 4. Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, siendo el poliisocianato al menos un poliisocianato alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, preferentemente al menos un poliisocianato alifático o cicloalifático.

30 5. Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, conteniendo el poliisocianato grupos alofanato y presentando dado el caso hasta el 10 % en mol, preferentemente hasta el 5 % en mol de grupos isocianurato y/o uretdiona con respecto a la cantidad total de estructura de alofanato, isocianurato y uretdiona.

6. Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, siendo en el compuesto de amina

35 X un resto orgánico con un peso molecular de 28 g/mol a 6000 g/mol, preferentemente de 45 a 5000 g/mol y de forma particularmente de 84 a 500 g/mol.

7. Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, estando seleccionado en el compuesto de amina

40 X de un grupo de restos orgánicos que se obtiene cuando se retiran los grupos amino de los compuestos 1,5-diamino-2-metilpentano, 2,4'-diamino-diciclohexilmetano, 4,4'-diamino-diciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diamino-diciclohexilmetano o polipropilenglicol diaminas del intervalo de peso molecular de 200 a 500 g/mol y n es el número natural 2.

8. Ésteres de poli(ácido aspártico) hidrófilos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, siendo en el compuesto de amina

45 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> independientemente entre sí restos orgánicos alifáticos con 1 a 9 átomos de carbono, con preferencia independientemente entre sí restos metilo, etilo, n-butilo y/o 2-etilhexilo y de forma particularmente preferente

restos etilo.

9. Soluciones o dispersiones que contienen al menos un éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
- 5 10. Soluciones o dispersiones de acuerdo con la reivindicación 9, estando contenido agua como disolvente y siendo preferentemente agua el único disolvente.
11. Poliuretanoúrea que se puede obtener mediante la reacción de al menos un éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 con al menos un reticulante con funcionalidad NCO.
- 10 12. Procedimiento para la preparación de un agente de revestimiento, en el que se mezcla al menos un éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o al menos una solución o dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10 con al menos un reticulante con funcionalidad NCO.
13. Sistema de 2 componentes que contiene un componente a) que comprende al menos un éster de poli(ácido aspártico) hidrófilo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 o al menos una solución o dispersión de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10 y un componente b) que comprende al menos un reticulante con funcionalidad NCO.
- 15 14. Uso del sistema de 2 componentes de acuerdo con la reivindicación 13 para la preparación de un revestimiento sobre un sustrato.
15. Sustratos revestidos con el sistema de 2 componentes de acuerdo con la reivindicación 13.