(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 720 033**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/02 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2016** **PCT/EP2016/058573**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **27.10.2016** **WO16169895**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2016** **E 16716889 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2019** **EP 3286238**

(54) Título: **Mezcla de poliisocianato a base de 1,5-diisocianatopentano**

(30) Prioridad:

21.04.2015 EP 15164457

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2019

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

HECKING, ANDREAS;
EGGERT, CHRISTOPH;
WEIKARD, JAN y
BEHNKEN, GESA

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 720 033 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

Mezcla de poliisocianato a base de 1,5-diisocianatopentano

La invención se refiere a una mezcla de poliisocianato a base de 1,5-diisocianatopentano. Otros objetos de la invención son un sistema de dos componentes que contiene la mezcla de poliisocianato, un procedimiento para la preparación de un revestimiento. Además otros objetos de la invención son el revestimiento, un uso del sistema dos componentes para la preparación de un revestimiento sobre un sustrato y un material compuesto constituido por el revestimiento y un sustrato.

Los revestimientos de poliuretano de dos componentes se conocen desde hace mucho tiempo. Para lacas de cubierta resistentes a la luz, de alta calidad se usan a este respecto especialmente revestimientos de poliisocianatos alifáticos y polioles tal como por ejemplo poliacrilatopolioles, poliesterpolioles o policarbonatopolioles. Como poliisocianatos se usan para estos revestimientos de alta calidad especialmente derivados con bajo contenido en monómeros preparados a partir de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI). Especialmente adecuados para revestimientos elásticos, altamente estables son los isocianurato-poliisocianatos del HDI o poliisocianatos del HDI que presentan estructuras de iminooxadiazindiona y de isocianurato, tal como se han descrito por ejemplo en H. J. Laas, R. Halpaap, J. Pedain, J. prakt. Chem. 1994, 336, 185-200 o en los documentos EP 0330966 B1 o EP 0798299 B1. Estos poliisocianatos tienen por regla general funcionalidades isocianato (F_{NCO}) de 3 o más, entendiéndose por funcionalidad isocianato el número promedio de grupos NCO por molécula.

Además del HDI se conoce ya desde hace tiempo también 1,5-diisocianatopentano (PDI) como monómero, tal como se describe por ejemplo por W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 1949, 562, página 122 o en el documento DE 1493360 B1 y el documento DE 1900514 A1.

Las lacas de poliuretano de un componente y de dos componentes que contienen disolvente cubren la mayor parte cuantitativamente de las áreas de aplicación. En un amplio espectro de la aplicación industrial se aplican éstas en la mayoría de los casos mediante procedimientos de pulverización adecuados. Como punto de referencia en la respectiva aplicación sirve por regla general el contenido en sólidos con viscosidad para la pulverización. Un contenido en sólidos demasiado bajo se hace notable por ejemplo en una peor capacidad de cubrición o bien fuerza de llenado más baja o productividad reducida.

Para corresponder con la tendencia de los requerimientos crecientes en la protección medioambiental, se realizaron esfuerzos cada vez más en la industria de lacas para poner a disposición poliisocianatos especialmente de baja viscosidad. Es desventajoso en tales sistemas de bajo peso molecular que en la preparación debe interrumpirse la reacción de polímero ya con un grado de polimerización del monómero muy bajo, para conseguir la viscosidad necesaria.

El poliisocianato de bajo peso molecular si bien puede separarse del monómero en exceso mediante procedimientos adecuados y puede complementarse el monómero recuperado en la proporción polimerizada con nuevo monómero y puede llevarse de nuevo a reacción, sin embargo en total debido a ello se ve influido claramente de manera negativa el rendimiento de espacio-tiempo de un procedimiento de preparación de este tipo.

El documento DE 19611849 divulga una reducción de la viscosidad del poliisocianato así preparado mediante la síntesis simultánea dirigida de estructuras de poliisocianurato simétricas y asimétricas, sin embargo pueden realizarse con ello en sistemas de laca formulados también proporciones de sólidos sólo marginalmente más altas. Por consiguiente, los esfuerzos de los documentos mencionados para la reducción de la viscosidad no han conseguido el efecto deseado de la reducción significativa de la proporción de disolvente en formulaciones de laca. Además sigue encontrándose sin solucionar el rendimiento de espacio-tiempo desventajoso.

Por consiguiente era además deseable poder materializar las propiedades positivas mencionadas anteriormente de un rendimiento espacio-tiempo alto con un contenido en grupos isocianato reactivos a ser posible alto y los contenidos en sólidos requeridos por la industria de lacas con viscosidad para la pulverización en formulaciones de laca con un poliisocianato.

El objetivo de la presente invención era, por tanto, facilitar una mezcla de poliisocianato que se caracterizara en la preparación por un rendimiento espacio-tiempo optimizado y un contenido en grupos isocianato reactivos a ser posible alto y cumpliera al mismo tiempo los contenidos en sólidos requeridos por la industria de lacas con viscosidad para la pulverización en formulaciones de laca.

Este objetivo se solucionó de acuerdo con la invención mediante una mezcla de poliisocianato que contiene al menos un poliisocianato a base de 1,5-diisocianatopentano y al menos un disolvente orgánico, en la que el disolvente orgánico es inerte frente a grupos isocianato y en la que la mezcla de poliisocianato presenta un contenido en sólidos del ≥ 35 y ≤ 65 % en peso.

En cuestión se entiende por una mezcla de poliisocianato una mezcla que puede ser por ejemplo una solución, suspensión o emulsión. El aspecto de la mezcla puede variar dependiendo de qué poliisocianatos y disolventes orgánicos estén contenidos, preferentemente son sin embargo soluciones.

En cuestión se entiende por el rendimiento de espacio-tiempo la potencia de producción específica que se establece entonces como cantidad en relación a otra magnitud medible (por ejemplo metro cúbico, hora). En el caso de oligomerizaciones de isocianato se ha establecido como medida para la potencia de producción específica el cociente del diisocianato monomérico llevado a reacción y la cantidad preparada a partir de esto de poliisocianato.

Además puede recurrirse conjuntamente por ejemplo en el caso de la oligomerización de isocianato el grado de polimerización que puede determinarse de manera computacional como medida para la potencia de producción específica.

En cuestión se entiende por el grado de polimerización el porcentaje de grupos isocianato presentes en la mezcla de partida originariamente, que se consume durante la reacción de acuerdo con la invención. El grado de polimerización en porcentaje puede calcularse según la siguiente fórmula:

Grado de polimerización = (NCO inicio – NCO final) / NCO inicio x 100

El contenido en grupos isocianato puede determinarse por ejemplo de manera titulométrica de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11 909.

En cuestión se entiende por viscosidad para la pulverización la viscosidad del sistema de laca necesaria, ajustada para el procesamiento de pulverización o de inyección. Se mide o bien se ajusta la viscosidad para la pulverización antes del verdadero uso en la pistola de pulverización o el dispositivo automático de lacado mediante determinación del tiempo de derrame de un viscosímetro especial llenado con el sistema de laca.

En una primera forma de realización preferente presenta el poliisocianato un grado de polimerización de ≥ 20 %, preferentemente de > 25 % y de manera especialmente preferente de ≥ 30 %. De esto resulta entre otras cosas la ventaja de que el rendimiento de espacio-tiempo puede mejorarse aún más. Los grados de polimerización mencionados anteriormente se consiguen en general tras un tiempo de reacción de 30 minutos a 30 horas, preferentemente de 1 a 8 horas, de manera especialmente preferente de 2 a 6 horas. La reacción puede interrumpirse por ejemplo tras conseguir el grado de polimerización pretendido.

Como poliisocianato a base de 1,5-diisocianatopentano son adecuados poliisocianatos oligoméricos discrecionales que pueden obtenerse mediante modificación de 1,5-diisocianatopentano, con estructura de uretdiona, de isocianurato, de alofanato, de biuret, de iminooxadiazindiona y/o de oxadiazintriona o mezclas discrecionales de tales poliisocianatos de PDI. La preparación de estos poliisocianatos se realiza según procedimientos en sí conocidos para la oligomerización de isocianato, tal como se han descrito por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200 y el documento EP-A 0 798 299, mediante reacción de una parte de los grupos isocianato del PDI con formación de moléculas de poliisocianato que están constituidas por al menos dos moléculas de diisocianato y una separación destilativa o extractiva que sigue por regla general del PDI monomérico que no ha reaccionado. En una forma de realización de la invención están constituidos éstos por tanto por los componentes de partida, los productos de reacción y eventualmente aún pequeñas cantidades de monómero residual en 1,5-diisocianatopentano. Ejemplos concretos de poliisocianatos de PDI oligoméricos de este tipo se encuentran por ejemplo en los documentos EP-A 2 418 198, EP-A 2 684 867, JP 2010-121011, JP 2010-254764, JP 2010-265364, JP 2011-201863, JP 2012-152202, JP 2013-060542.

Es especialmente preferente además cuando el contenido en monómeros residuales de 1,5-diisocianatopentano en el poliisocianato se encuentra por debajo del 0,5 % en peso, preferentemente por debajo del 0,3 % en peso. La determinación de los contenidos en monómeros residuales puede realizarse por ejemplo mediante cromatografía de gases según la norma DIN EN ISO 10283.

El 1,5-diisocianatopentano que se usa para la preparación del poliisocianato está accesible de diferente manera, por ejemplo mediante fosgenación en la fase líquida o gaseosa o en modo libre de fosgeno, tal como por ejemplo mediante disociación de uretano térmica, partiendo de 1,5-diaminopentano obtenido preferentemente de manera biotecnológica mediante descarboxilación del aminoácido lisina que se produce de manera natural.

Según esto se prefiere especialmente cuando el 1,5-diisocianatopentano se obtiene mediante fosgenación de 1,5-diaminopentano en la fase gaseosa. La fosgenación de aminas en la fase gaseosa se conoce en sí y puede realizarse por ejemplo tal como se describe en los documentos EP 0 289 840 B1, EP 1 319 655 A2, EP 1 555 258 A1, EP 1 275 639 A1, EP 1 275 640 A1, EP 1 449 826 A1, EP 1 754 698 B1, DE 10 359 627 A1 o en la solicitud de patente alemana DE 10 2005 042392 A1.

Eventualmente pueden usarse conjuntamente en la preparación del poliisocianato además de 1,5-diisocianatopentano otros diisocianatos con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática. Según esto se trata en particular de aquéllos del intervalo de peso molecular de 140 a 400, tal como por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o bien 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, 2,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-

norbornano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o mezclas discrecionales de tales diisocianatos.

Estos diisocianatos que se usan de manera conjunta eventualmente en la preparación del poliisocianato pueden obtenerse por ejemplo igualmente mediante fosgenación en la fase líquida o fase gaseosa y se usan, en el caso de que se usen, en cantidades de hasta el 80 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso, de manera especialmente preferente hasta el 20 % en peso, con respecto a la cantidad total de diisocianatos usados. En el caso del uso conjunto opcional de los diisocianatos mencionados anteriormente se prefiere además cuando el contenido en monómeros residuales de los diisocianatos usados en el poliisocianato se encuentra por debajo del 0,5 % en peso, preferentemente por debajo del 0,3 % en peso.

En general, los poliisocianatos presentan una funcionalidad isocianato promedio de 1,8 a 9,2, preferentemente de 1,8 a 8,0, de manera especialmente preferente de 2,0 a 7,0 y de manera muy especialmente preferente de 2,3 a 6,0 y/o un contenido en grupos isocianato del 5,0 % al 26,0 % en peso, preferentemente del 6,0 % al 24,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 10,0 % al 23,0 % en peso.

Los poliisocianatos muy especialmente preferentes son poliisocianatos que se prepararon con el uso de 1,5-diisocianatopentano como único diisocianato y presentan una funcionalidad NCO promedio de 2 a 9, preferentemente de 2,3 a 7,5 y de manera especialmente preferente de 2,5 a 6. Además, éstos tienen un contenido en grupos isocianato del 15,0 % al 27,25 % en peso, preferentemente del 17,0 % al 24,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 19,0 % al 23,0 % en peso, con respecto al peso total de poliisocianato en la mezcla de poliisocianato. Además, éstos presentan un contenido en 1,5-diisocianatopentano monomérico inferior al 1,0 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso y de manera especialmente preferente inferior al 0,3 % en peso.

Igualmente es muy especialmente preferente además que los poliisocianatos muy especialmente preferentes mencionados anteriormente contengan estructuras de isocianurato. Además se prefiere muy especialmente que la mezcla de poliisocianato esté constituida exclusivamente por los poliisocianatos mencionados anteriormente, muy especialmente preferentes y al menos un disolvente orgánico. De esto resulta entre otras cosas la ventaja de que pueden mejorarse aún más las propiedades reológicas de la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención con el uso único de PDI como diisocianato que se usa.

La preparación de los poliisocianatos se realiza preferentemente de manera libre de disolventes. Eventualmente pueden usarse de manera conjunta sin embargo también disolventes adecuados, inertes frente a los grupos reactivos de los componentes de partida. Los disolventes adecuados son por ejemplo los disolventes de laca mencionados a continuación, en sí conocidos habituales. Para la modificación dirigida de 1,5-diisocianatopentano pueden usarse sin embargo también disolventes con grupos reactivos frente a grupos isocianato tal como por ejemplo alcoholes, que reaccionan con los grupos isocianato del PDI con formación de grupos uretano o bien alofanato.

Al conseguir el grado de polimerización deseado puede interrumpirse la reacción de los grupos isocianato por ejemplo mediante enfriamiento de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. En general se finaliza la reacción sin embargo mediante adición de un veneno de catalizador y eventualmente posterior calentamiento durante poco tiempo de la mezcla de reacción por ejemplo hasta una temperatura que se encuentra por encima de 80 ºC.

Los venenos de catalizador adecuados son por ejemplo ácidos inorgánicos tal como ácido clorhídrico, ácido fosforoso o ácido fosfórico, cloruros de ácido tal como cloruro de acetilo, cloruro de benzoílo o dicloruro de isoftaloílo, ácidos sulfónicos y ésteres de ácido sulfónico, tal como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido perfluorobutanosulfónico, ácido dodecilbencenosulfónico, éster metílico y éster etílico de ácido p-toluenosulfónico, fosfatos de mono- y dialquilo tal como fosfato de monotridecilo, fosfato de dibutilo y fosfato de dioctilo sin embargo también ácidos sililados, tal como metanosulfonato de trimetilsililo, trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, fosfato de tris-(trimetilsililo) y fosfato de dietilo-trimetilsililo.

La cantidad del veneno de catalizador necesaria para la finalización de la reacción depende a este respecto de la cantidad del catalizador usado; en general se usa una cantidad equivalente del veneno de catalizador, con respecto al catalizador usado al inicio. Si se tienen en cuenta sin embargo las pérdidas de catalizador que se producen eventualmente durante la reacción, entonces puede ser suficiente para la finalización de la reacción también ya del 20 % al 80 % en equivalente del veneno de catalizador, con respecto a la cantidad del catalizador usado de manera originaria.

Los venenos de catalizador mencionados pueden usarse tanto en sustancia como también disueltos en un disolvente adecuado. En el caso de que se use un disolvente para la disolución del veneno de catalizador, se usa preferentemente 1,5-diisocianatopentano. El grado de dilución puede seleccionarse libremente dentro de un intervalo muy amplio, siendo adecuadas por ejemplo soluciones a partir de una concentración de ≥ 25 % en peso, preferentemente ≥ 10 % en peso.

Tras finalizar la reacción se libera el poliisocianato de partes constituyentes volátiles (componentes de isocianato

monoméricos en exceso y disolventes eventualmente usados de manera conjunta) preferentemente mediante destilación de capa delgada a vacío, por ejemplo con una presión por debajo de 0,1 kPa, preferentemente por debajo de 0,075 kPa, de manera especialmente preferente por debajo de 0,025 kPa, en condiciones a ser posible suaves, por ejemplo a una temperatura de 100 a 200 ºC, preferentemente de 120 a 180 ºC.

Como alternativa a la destilación de capa delgada mencionada anteriormente pueden separarse del poliisocianato las partes constituyentes volátiles mencionadas mediante extracción con disolventes adecuados inertes frente a grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tal como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

En otra forma de realización preferente se selecciona el disolvente orgánico del grupo de alcanos, alquenos, ésteres, éteres, nitrilos y cetonas aromáticos o alifáticos.

Los disolventes orgánicos adecuados son en general los disolventes de laca habituales en sí conocidos, que son inertes frente a grupos isocianato. A esto pertenecen por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, monometil- o –etileteracetato de etilenglicol, 1-metoxipropil-2-acetato (MPA), acetato de 3-metoxi-n-butilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, aguarrás mineral, compuestos aromáticos altamente sustituidos, tal como están en el comercio por ejemplo con las denominaciones disolvente nafta, Solvesso®, Isopar®, Nappar® (Deutsche EXXON CHEMICAL GmbH, Köln, DE) y Shellsol® (Deutsche Shell Chemie GmbH, Eschborn, DE), ésteres de ácido carbónico, tal como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de 1,2-etileno y carbonato de 1,2-propileno, lactonas, tal como β-propiolactona, γ-butirolactona, ε-caprolactona y ε-metilcaprolactona, sin embargo también disolventes tal como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, etil- y –butileteracetato de dietilenglicol, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas discrecionales de tales disolventes orgánicos. Los disolventes orgánicos preferentes son acetato de etilo, acetato de butilo, 1-metoxipropil-2-acetato (MPA), xileno o disolvente nafta, o mezclas discrecionales de los disolventes orgánicos preferentes mencionados anteriormente.

Cuando se conoce la composición del material, por ejemplo de una formulación de laboratorio para ensayos, entonces puede calcularse de manera completa el contenido en sólidos (denominada también proporción no volátil, nfA) sin determinación previa. Sin embargo, la condición previa es el conocimiento de todos los contenidos en sólidos de las materias primas usadas en la formulación.

Los contenidos en sólidos pueden ajustarse mediante la correspondiente relación del poliisocianato con el disolvente orgánico o bien de los poliisocianatos con los disolventes orgánicos.

En el caso de una laca se define el contenido en sólidos como la proporción de un agente de revestimiento que permanece tras la evaporación de todas las partes constituyentes volátiles. Éste se compone generalmente del aglutinante formador de película, los pigmentos y las cargas. Cuanto más alta es la proporción en sólidos con viscosidad para la pulverización, más rápidamente se consigue el espesor de capa del revestimiento aplicado necesario para la protección del sustrato.

Según esto se prefiere además cuando la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención con un contenido en sólidos de ≥ 35 y ≤ 65 % en peso presenta una viscosidad a 23 ºC de ≥ 3 y ≤ 500 mPa*s, preferentemente de ≥ 4 y ≤ 400 mPa*s. De esto resulta la ventaja de que la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención es especialmente muy adecuada para la formulación de agentes de revestimiento, dado que ésta consigue las viscosidades bajas, requeridas con los contenidos en sólidos usados.

La viscosidad se determina según la norma DIN EN ISO 3219 por ejemplo a 23 ºC.

Una combinación de la primera forma de realización preferente con los contenidos en sólidos mencionados anteriormente de la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención es además muy especialmente preferente, dado que ésta refuerza adicionalmente la ventaja especial de un rendimiento de espacio-tiempo muy alto de los poliisocianatos con sorprendentemente viscosidades igualmente bajas de los contenidos en sólidos de la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención, usados para la aplicación.

En otra forma de realización preferente se prepara la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención mediante mezclado de al menos uno de los poliisocianatos mencionados anteriormente con al menos uno de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente.

La mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención es adecuada para una multiplicidad de aplicaciones. Así puede hacerse reaccionar la mezcla de poliisocianato a través de los grupos isocianato reactivos contenidos con compuestos que llevan grupos reactivos frente a grupos isocianato.

Por tanto, otro objeto de la presente invención es un sistema de dos componentes que contiene un componente I), que comprende al menos una mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención así como eventualmente otros coadyuvantes y aditivos y un componente II), que comprende al menos un aglutinante reactivo frente a grupos isocianato así como eventualmente otros coadyuvantes y aditivos.

En otra forma de realización preferente, el aglutinante reactivo frente a grupos isocianato comprende al menos un compuesto con funcionalidad amino, tio y/o hidroxi, preferentemente al menos un compuesto con funcionalidad hidroxi. También están comprendidos de manera conjunta compuestos con funcionalidad mixta. Tales compuestos pueden presentar igualmente por ejemplo grupos hidroxi y tio.

Los compuestos con funcionalidad hidroxi adecuados son por ejemplo polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles o poliacrilatopolioles. Como compuestos con funcionalidad tio son adecuados por ejemplo tetra(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tri-(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tetramercaptoacetato de pentaeritritol y trimercaptoacetato de trimetilolpropano.

Como compuestos con funcionalidad amino pueden usarse por ejemplo poliaminas, tal como por ejemplo los derivados de poli(ácido aspártico) conocidos por el documento EP-B 0 403 921, o también aquellas poliaminas, cuyos grupos amino se encuentran en forma bloqueada, tal como por ejemplo policetiminas, polialdiminas u oxazolanos. A partir de estos grupos amino bloqueados se producen bajo la influencia de la humedad grupos amino libres y en el caso de los oxazolanos también grupos hidroxilo libres, que reaccionan con reticulación con los grupos isocianato de la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un revestimiento, en el que se mezcla el sistema de dos componentes de acuerdo con la invención y se cura eventualmente con calentamiento.

En el caso de que se usen compuestos con funcionalidad mixta, dependiendo de qué grupos funcionales contienen estos compuestos con funcionalidad mixta, pueden presentar igualmente los revestimientos obtenidos también grupos urea, tiouretano o bien hidroxi.

Un revestimiento, preparado o que puede prepararse a partir del sistema de dos componentes de acuerdo con la invención según el procedimiento de acuerdo con la invención es otro objeto de la presente invención.

Eventualmente pueden añadirse al sistema de dos componentes formulado otros coadyuvantes y aditivos habituales en el sector de laca. Como coadyuvantes y aditivos son adecuados según esto por ejemplo coadyuvantes de nivelación, pigmentos de color, cargas, agentes de mateado, pigmentos inorgánicos u orgánicos, agentes fotoprotectores, aditivos de laca, tal como agentes dispersantes, espesantes, desespumantes y otros coadyuvantes, tal como agentes adhesivos, fungicidas, bactericidas, estabilizadores o inhibidores y catalizadores o emulsionantes.

En la preparación del sistema de dos componentes a partir de la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención, se usan los aglutinantes reactivos frente a grupos isocianato mencionados en general en cantidades tales que corresponden a una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a grupos isocianato de 2:1 a 0,5:1, preferentemente de 1,5:1 a 0,8:1, de manera especialmente preferente de 1,1:1 a 0,9:1.

El mezclado de la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención con el aglutinante reactivo frente a grupos isocianato puede realizarse mediante agitación sencilla antes del procesamiento del sistema de dos componentes según procedimientos discrecionales, mediante el uso de medios auxiliares mecánicos conocidos por el experto o también con el uso de pistolas de pulverización de dos componentes.

En otra forma de realización preferente, los sistemas de dos componentes anteriores pueden dar como resultado ya con secado a temperatura ambiente revestimientos de alto brillo, duros y elásticos que se caracterizan por estabilidades frente a disolvente excelentes. Sin embargo es igualmente posible que estos sistemas de dos componentes se sequen en condiciones forzadas a temperatura más alta o bien mediante secado al horno a temperaturas de hasta 260 ºC.

Los sistemas de dos componentes que se basan en la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención pueden aplicarse según procedimientos conocidos tal como por ejemplo mediante pulverización, extensión, inundación o con ayuda de rodillos o rasquetas sobre cualquier sustrato.

Por tanto, otro objeto de la presente invención es el uso del sistema de dos componentes de acuerdo con la invención para la preparación de un revestimiento sobre un sustrato.

Como sustratos para los sistemas de dos componentes formulados con ayuda de la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención se tienen en consideración sustratos discrecionales, que presentan una superficie por ejemplo de metal, madera, plásticos duros y flexibles, vidrio, piedra, sin embargo también sustratos tal como por ejemplo materiales cerámicos, hormigón, materiales textiles, cuero y papel que pueden dotarse antes del revestimiento eventualmente también de imprimaciones habituales, son adecuados como sustrato. Preferentemente presentan los sustratos una superficie de metal, madera y/o plástico. Las propiedades de viscosidad ventajosas de la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención se muestran no sólo en la aplicación mediante pulverización sino también en los otros tipos de aplicación.

Otro objeto de la invención es un material compuesto constituido por un revestimiento de acuerdo con la invención y un sustrato con una superficie de metal, madera y/o plástico.

A continuación se explica en más detalle la invención en ejemplos.

Ejemplos

Figura 1: perfil de viscosidad de la mezcla de poliisocianato B de acuerdo con la invención y de la mezcla de poliisocianato A como ejemplo de comparación

Todas las indicaciones de porcentaje se refieren, en tanto que no se anote de otro modo, al peso.

La determinación de los contenidos en NCO se realizó de manera titulométrica según la norma DIN EN ISO 11909.

Los contenidos en monómeros residuales se midieron según la norma DIN EN ISO 10283 mediante cromatografía de gases con un patrón interno.

Las viscosidades se sometieron a estudio por un lado con reómetro MCR301 de la empresa AntonPaar, a este respecto se usó el sistema de copa/rotor CC27 con calefacción Peltier C-PTD200. En el intervalo de la determinación de la viscosidad se sometió a estudio el siguiente perfil de medición: rampa Log. de D = 1 - 100 1/s , T = 23 ºC.

Por otro lado se determinaron los tiempos de derrame según la norma DIN EN ISO 2431 en la copa DIN 4.

Productos químicos usados

Fosfato de dibutilo (Sigma Aldrich)

2-Etil-hexan-1-ol (Sigma Aldrich)

Hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencilamonio (solución al 40 % en metanol) (Sigma Aldrich)

Los siguientes productos comercialmente disponibles se usaron para la comparación de las viscosidades:

Acetato de butilo (Azelis Deutschland GmbH, Sankt Augustin)

Se usaron los siguientes poliacrilatos disponibles comercialmente para las formulaciones de ejemplo para la determinación de los contenidos en sólidos que pueden realizarse: Setalux® D A 870 (forma de suministro al 70 % en acetato de butilo, contenido en OH del 2,93 %) y Setalux® D A 665 (forma de suministro al 60 % en acetato de butilo/xileno, contenido en OH del 2,98 %) de Nuplex Resins GmbH Bitterfeld, Alemania.

Poliisocianato A (ejemplo A, ejemplo de comparación):

En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, refrigerador con reflujo, tubo de conducción de N_2 y termómetro interno se dispusieron 1092 g (6,49 mol) de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) y se desgasificó tres veces a temperatura ambiente y se aireó con nitrógeno. A continuación se calentó la mezcla de reacción hasta 60 ºC y se dosificaron 6,0 ml de la solución de catalizador (solución al 1,5 % de hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencilamio en metanol y 2-etilhexanol) de modo que se mantuvo la trimerización exotérmica a una temperatura de 60-80 ºC. Al conseguir un contenido en NCO del 40,8 % en peso se detuvo la reacción con fosfato de dibutilo (cantidad equimolar con respecto a hidróxido de trimetilbencilamonio usado) y se separó el PDI en exceso a 140 ºC y 0,05-0,06 kPa de presión a través de una destilación de capa delgada.

La cantidad de resina así obtenida de 338 g presentaba un contenido en NCO del 21,8 %, un contenido en monómeros residuales del 0,3 % y una viscosidad de 3.000 mPa*s a 23 ºC.

Como medida de la potencia de producción específica se determinó el cociente de diisocianato monomérico usado y poliisocianato obtenido con 3,23. El valor inverso de esto en porcentaje representa el rendimiento de resina y resulta el 31 %. El grado de polimerización calculado para el poliisocianato de HDI asciende al 18,4%.

Poliisocianato B (ejemplo B, ejemplo de acuerdo con la invención):

En un matraz de cuatro cuellos equipado con agitador, refrigerador con reflujo, tubo de conducción de N_2 y termómetro interno se dispusieron 1000 g (6,49 mol) de 1,5-pentametilendiisocianato (PDI) y se desgasificó tres veces a temperatura ambiente y se aireó con nitrógeno. A continuación se calentó la mezcla de reacción hasta 60 ºC y se dosificaron 9,0 ml de la solución de catalizador (solución al 1,5 % de hidróxido de N,N,N-trimetil-N-bencilamio en metanol y 2-etilhexanol) de modo que se mantuvo la trimerización exotérmica a una temperatura de 60-80 ºC. Al conseguir un contenido en NCO del 36,7 % en peso se detuvo la reacción con fosfato de dibutilo (cantidad equimolar con respecto a hidróxido de trimetilbencilamonio usado) y se separó el PDI en exceso a 140 ºC y 0,05-0,06 kPa de presión a través de una destilación de capa delgada.

La cantidad de resina así obtenida de 510 g presentaba un contenido en NCO del 21,7 %, un contenido en monómeros residuales del 0,3 % y una viscosidad de 10.000 mPa*s a 23 ºC.

Como medida de la potencia de producción específica se determinó el cociente de diisocianato monomérico usado y poliisocianato obtenido con 1,96. El valor inverso de esto en porcentaje representa el rendimiento de resina y resulta el 51 %. El grado de polimerización calculado del poliisocianato de acuerdo con la invención asciende al 32,6 %.

Estudio de la viscosidad de las mezclas de poliisocianato

En la figura 1 está representada la denominada serie de dilución de las dos mezclas de poliisocianato A (ejemplo de comparación, línea continua) y B (ejemplo de acuerdo con la invención, línea discontinua). Según esto se prepararan de las respectivas mezclas de poliisocianato (acetato de butilo como disolvente orgánico) con contenido en sólidos reducido y a continuación tras el mezclado básico se somete a estudio la viscosidad por medio del reómetro MCR301 de la empresa AntonPaar en un sistema de copa/rotor (CC27).

Tabla 1: Resultados del estudio reológico de las mezclas de poliisocianato

Formulación			**1 (de acuerdo con la invención)**	**2 (ejemplo de comparación)**	**3 (de acuerdo con la invención)**	**4 (ejemplo de comparación)**
Producto	**Peso equivalente**	**Proporción de sólidos (forma de suministro)**				
Poliacrilato						
Setalux D A 870 BA	580	70	116	116		
Setalux D A 665 BA/X	570	60			114	114
ACETATO DE BUTILO			69	67	73	73
Poliisocianato						
Poliisocianato A	193	100		38,6		38,6
Poliisocianato B	195	100	39		39	
Tiempo de derrame en la copa DIN4			20 s	20 s	20 s	20 s
Contenido en sólidos [%]			53,7	54,1	47,5	47,4
Relación NCO/OH			1,0	1,0	1,0	1,0

En la tabla 1 se prepararon las formulaciones 1 a 4 con los dos poliisocianatos A (ejemplo de comparación) y B (ejemplo de acuerdo con la invención) y dos poliacrilatos distintos de la empresa Nuplex Resins GmbH Bitterfeld en una relación de NCO/OH de 1,0 y se ajustaron para obtener un tiempo de derrame en la copa DIN 4 de 20 segundos mediante dilución con acetato de butilo. Tal como es evidente a partir del contenido en sólidos medido, la proporción de sólidos decisiva para la viscosidad para la pulverización de las formulaciones 1 y 2 así como 3 y 4 que van a compararse en cada caso está a un nivel.

La figura 1 muestra el perfil de viscosidad de la mezcla de poliisocianato B de acuerdo con la invención y de la mezcla de poliisocianato A como ejemplo de comparación. A este respecto se representa gráficamente el contenido en sólidos de las mezclas de poliisocianato (S.C. *solid content* en % en peso) frente a la viscosidad medida μ. Puede distinguirse claramente que los dos poliisocianatos en el intervalo importante para la industria de lacas entre el 40 % y el 60 % en peso de proporción de sólidos no presentaban ninguna diferencia de viscosidad. Además, la viscosidad hasta un contenido en sólidos de más del 70 % en peso se encuentra para la industria de lacas muy alejada de manera no significativa. Este resultado es sorprendente, dado que se diferencia claramente la polaridad del poliisocianato basado en 1,5-pentametilendiisocianato debido a la cadena de alquilo alifática lineal más corta en el 1,5-pentametilendiisocianato en comparación con el poliisocianato basado en 1,6-hexametilendiisocianato. En el caso de contenidos en sólidos aún más altos (≥ 80 % en peso) presenta la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención la viscosidad más alta esperada en comparación con la mezcla de poliisocianato del ejemplo de comparación.

Con ello se logra preparar con la mezcla de poliisocianato de acuerdo con la invención una materia prima de laca con un rendimiento de espacio-tiempo claramente elevado en comparación con las mezclas de poliisocianato convencionales a base de HDI, que consigue al mismo tiempo los tiempos de derrame necesarios para la industria de lacas en formulaciones de laca, sin tener que realizar adaptaciones en el balance de materia de formulaciones establecidas.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de poliisocianato, que contiene al menos un poliisocianato a base de 1,5-diisocianatopentano y al menos un disolvente orgánico, en la que el disolvente orgánico es inerte frente a grupos isocianato y en donde la mezcla de poliisocianato presenta un contenido en sólidos del ≥ 35 y ≤ 65 % en peso.

2. Mezcla de poliisocianato de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliisocianato presenta un grado de polimerización de ≥ 20 %, preferentemente de ≥ 25 % y de manera especialmente preferente de ≥ 30 %.

3. Mezcla de poliisocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el disolvente orgánico se selecciona del grupo de alcanos, alquenos, ésteres, éteres, nitrilos y cetonas aromáticos o alifáticos.

4. Mezcla de poliisocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la mezcla de poliisocianato presenta una viscosidad a 23 ºC de ≥ 3 y ≤ 500 mPa*s, preferentemente de ≥ 4 y ≤ 400 mPa*s.

5. Mezcla de poliisocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la mezcla de poliisocianato se ha preparado con el uso de 1,5-diisocianatopentano como único diisocianato y presenta una funcionalidad NCO promedio de 2 a 9, preferentemente de 2,3 a 7,5 y de manera especialmente preferente de 2,5 a 6.

6. Mezcla de poliisocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la mezcla de poliisocianato se ha preparado con el uso de 1,5-diisocianatopentano como único diisocianato y presenta un contenido de grupos isocianato del 15,0 % al 27,25 % en peso, preferentemente del 17,0 % al 24,0 % en peso y de manera especialmente preferente del 19,0 % al 23,0 % en peso, con respecto al peso total de poliisocianato en la mezcla de poliisocianato.

7. Mezcla de poliisocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la mezcla de poliisocianato se ha preparado con el uso de 1,5-diisocianatopentano como único diisocianato y presenta un contenido en 1,5-diisocianatopentano monomérico inferior al 1,0 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 0,3 % en peso.

8. Sistema de dos componentes que contiene un componente I), que comprende al menos una mezcla de poliisocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 así como eventualmente otros coadyuvantes y aditivos y un componente II), que comprende al menos un aglutinante reactivo frente a grupos isocianato así como eventualmente otros coadyuvantes y aditivos.

9. Sistema de dos componentes de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el aglutinante reactivo frente a grupos isocianato comprende al menos un compuesto con funcionalidad amino, tio y/o hidroxi, preferentemente al menos un compuesto con funcionalidad hidroxi.

10. Procedimiento para la preparación de un revestimiento, en el que se mezcla un sistema de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9 y eventualmente se cura con calentamiento.

11. Revestimiento, preparado o que puede prepararse según un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10.

12. Uso del sistema de dos componentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 8 o 9 para la preparación de un revestimiento sobre un sustrato.

13. Material compuesto constituido por un revestimiento de acuerdo con la reivindicación 11 y un sustrato con una superficie de metal, madera y/o plástico.
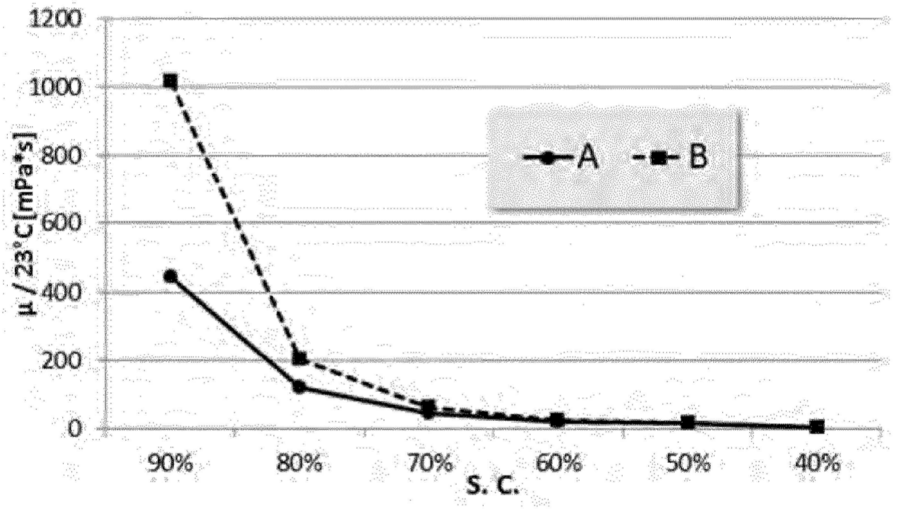
Figura 1