



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 972**

51 Int. Cl.:

C08G 18/09 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01989559 .8**

96 Fecha de presentación : **03.12.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1355967**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.10.2003**

54 Título: **Poliisocianatos bloqueados basados en HDI.**

30 Prioridad: **14.12.2000 DE 100 62 411**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.04.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.04.2010

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Richter, Frank;**
Baumbach, Beate y
Fussel, Christian

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 335 972 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

Poliisocianatos bloqueados basados en HDI.

La invención se refiere a nuevos isocianatos bloqueados basados en HDI, a su preparación y su uso.

La preparación y el uso de poliisocianatos bloqueados (PIC bl) se conoce desde hace tiempo. En este caso, se desactivan los grupos NCO libres de poliisocianatos (de manera transitoria) para acceder a productos que se pueden usar preferentemente en formulaciones para elaborar con un solo componente (comp. D. A. Wicks y Z. W. Wicks Jr., Progr. Org. Coatings, vol. 36, 1999, p. 148 ff y literatura allí mencionada). Por ejemplo, están ampliamente introducidos los endurecedores de PIC bl., basados en poliisocianatos basados en derivados oligoméricos de HDI, por ejemplo, de tipo trímeros (isocianuratos).

Los alcoholes han dado resultado en numerosas aplicaciones como agentes bloqueantes (comp. también Y. Huang, G. Chu, M. Nieh y F. N. Jones, J. Coat. Tech., vol. 67, 1995, p. 33-40 y literatura allí citada). Los productos basados en derivados de HDI se tratan, sin embargo, sólo al margen en la cita bibliográfica previamente mencionada (comp. loc cit, p. 37, línea 1, aquí se trata de un Desmodur® N 3300 bloqueado con metanol de la empresa Mobay). Se cita con mayor frecuencia el uso de alcoholes especiales de alto punto de ebullición tales como 1- y 2-octanol (I. de Aguirree y J. Collot, Bull. Soc. Chim. Belg., vol. 98, 1989, 19), alcohol furfurílico (documento EP-A 206 071), alcohol bencílico (H. Ulrich y D. Gilmore, Uretane Chem. Appl., ACS Symp. Series # 172, ACS, Washington D. C., 1981, p. 519), así como ciclohexanol (documento EP-A 21 014).

En este contexto, es desventajoso que el bloqueo de los trímeros de HDI antes mencionado de tipo isocianurato con alcoholes simples tales como metanol, etanol, n- e iso- propanol, etc. lleve a productos que presentan a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) una resistencia insatisfactoria a la cristalización en disolventes de lacas usuales tales como acetato de n-butilo (BuAc), acetato de 2-metoxipropilo (MPA), xileno (X), Solventnaphtha (SN 100), etc. Se observa después de la preparación del endurecedor de poliisocianato bloqueado, temporalmente algo retardada, un espesamiento de la solución que resulta después de algunos días en la completa solidificación o bien en una gelificación parcial de la mezcla líquida clara anterior. La tendencia a la cristalización de los trímeros de HDI bloqueados con alcohol del tipo isocianurato se incrementa, por un lado, con altas concentraciones del alcohol-PIC bl. en los disolventes de lacas y, por otro lado, cuando se usan HDI-PIC de tipo isocianurato que contienen altas proporciones de la "estructura ideal" del trímero de HDI, 2,4,6-tris(6-isocianathexil)-2,4,6-triazin-1,3,5-triona. Esta situación indica que los productos de reacción de 2,4,6-tris(6-isocianathexil)-2,4,6-triazin-1,3,5-triona con tres equivalentes de alcohol presentan la mayor tendencia a la cristalización, mientras que una creciente "contaminación" de la última con poliisocianatos de isocianurato bloqueados con alcohol de mayor peso molecular (pentámeros, heptámeros, etc.) actúa de manera más bien positiva respecto de la tendencia a la cristalización de toda la mezcla. Este tipo de efectos se hallan con frecuencia en la química orgánica. Sin embargo, es imposible predecir hasta qué contenido se han de empobrecer los componentes tendentes a la cristalización para acceder a los productos estables a la cristalización.

Por ello, era objetivo de la presente invención poner a disposición HDI-PIC bloqueados con alcoholes simples de tipo isocianurato que deberían de presentar una resistencia a la cristalización significativamente mejorada, logrando o incluso mejorando las demás propiedades tecnológicas ventajosas de los HDI-PIC bloqueados de tipo isocianurato.

Este objetivo se pudo solucionar sorprendentemente por medio del uso de HDI-PIC que contienen grupos iminooxadiazindiona (trímeros asimétricos, AST) (HDI-AST-PIC).

Son objetivo de la invención poliisocianatos bloqueados con alcoholes basados en HDI, obtenibles por reacción de resinas basadas en HDI-PIC que contienen grupos iminooxadiazindiona en las que la proporción molar de grupos iminooxadiazindiona en la suma de grupos iminooxadiazindiona e isocianurato es de al menos el 20% en moles, con preferencia de al menos el 30% en moles, con alcoholes de la fórmula (I)



en la que

R representa restos $\text{C}_1\text{-C}_6$ alifáticos con preferencia restos $\text{C}_1\text{-C}_4$, de cadena lineal o ramificada, eventualmente cíclicos, eventualmente sustituidos (O-R^1 , NR^1_2), y

R^1 representa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ de cadena lineal o ramificada.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para preparar poliisocianatos bloqueados con alcoholes basados en HDI, caracterizado porque se hacen reaccionar resinas basadas en HDI-PIC que contienen grupos iminooxadiazindiona en las que la proporción molar de grupos iminooxadiazindiona en la suma de grupos iminooxadiazindiona e isocianurato es de al menos el 20% en peso, con preferencia de al menos el 30% en peso, con alcoholes de la fórmula (I)



en la que

R representa restos C_1-C_6 alifáticos con preferencia restos C_1-C_4 , de cadena lineal o ramificada, eventualmente cíclicos, eventualmente sustituidos ($O-R^1$, NR^1_2), y

R^1 representa alquilo C_1-C_4 de cadena lineal o ramificada.

Además, es objeto de la invención el uso de los HDI-poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona bloqueados obtenibles según la invención para fabricar plásticos y revestimientos poliuretánicos, con preferencia para el revestimiento de sustratos.

La preparación de HDI-AST-PIC se describe, por ejemplo, en el documento EP-A 798 299. Del documento DE-A-198 53 569 se conocen uretano acrilatos de HDI-poliisocianatos que contienen grupos iminoxadiazindiona y acrilatos de hidroxialquilo que presentan una baja tendencia a la cristalización.

El uso de HDI-AST-PIC para la preparación de poliisocianatos bloqueados se cita por primera vez en el documento EP-A 947 531, p. 3, líneas 23-25. Sin embargo, son objeto del documento EP-A 947 531 PIC bloqueados con éster malónico que están estabilizados contra el termoamarilleo. Los PIC bloqueados con alcoholes no se tratan en el documento EP-A 947 531. Más allá de ello, no se prefieren los PIC, que se basan exclusivamente en HDI como componente inicial para la preparación de los PIC bl. reivindicados en el documento EP-A 947 531, tal como se menciona explícitamente en loc. cit. p. 3, líneas 26-28.

En las publicaciones previas del estado de la técnica falta todo indicio de que la combinación "alcohol + HDI-AST-PIC" podría llevar a productos con propiedades ventajosas. En general, el especialista no puede extraer de las publicaciones del estado de la técnica que la resistencia a la cristalización de HDI-AST-PIC bl. se distingue de alguna manera de su pareja basada en isocianurato puro (trímero simétrico). Únicamente, se conoce de la literatura la viscosidad en general baja de los AST-PIC en comparación con su pareja simétrica (Proc. XXIV. Fatiprec-Conference, 8-11 de junio de 1998, Interlaken, Suiza, vol. D, pp. 131-145). No existe una relación de "menor viscosidad del endurecedor no bloqueado - mejor estabilidad a la cristalización de la forma bl.". Se sabe que, con una mayor "contaminación" de sustancias orgánicas, por lo general, se produce una reducción del punto de fusión, se desconoce por completo si y cuánto tiempo estas mezclas son estables a la cristalización y siempre requieren en el caso aislado de la verificación experimental.

Los HDI-AST-PIC bl. según la invención se pueden preparar de una manera técnicamente sencilla por reacción de, por ejemplo, HDI-AST-PIC accesibles según la doctrina del documento EP-A 798 299 con alcoholes. En este caso, se pueden usar alcoholes puros o mezclas. Los alcoholes apropiados para la reacción de bloqueo son todos los alcoholes C_1-C_6 eventualmente sustituidos ($-O-R^1$, $-NR^1_2$; R^1 = alquilo C_1-C_4 lineal o ramificado), lineales o ramificados o cicloalifáticos. Son ejemplos de alcoholes apropiados según la invención metanol, etanol, metoxietanol (etilenglicolmonoetiléter), dimetilaminoetanol, dietilaminoetanol, propanol y sus isómeros, metoxipropanol y sus isómeros, etoxipropanol y sus isómeros, dimetilaminopropanol y sus isómeros, butanol y sus isómeros, pentanol y sus isómeros y hexanol y sus isómeros.

Los alcoholes preferidos son metanol, etanol, n- e iso-propanol y metoxipropanol y sus isómeros.

En este caso, carece de importancia si se emplean o no el o los alcoholes utilizados como agentes bloqueantes en una relación estequiométrica exacta, respecto de los grupos NCO libres de HDI-AST-PIC. Usualmente, se emplea un pequeño exceso de alcohol. Sin embargo, también se tolera cierto subexceso de alcohol, ya que los grupos libres NCO del PIC pueden reaccionar en escasa medida más allá de la reacción de NCO-OH puros con el alcohol empleado como agente bloqueante en reacciones secundarias, por ejemplo, con formación de alofanato. Con preferencia, la relación de NCOOH en el bloqueo es de entre 1,2 y 0,8, con preferencia especial de entre 1,1 y 0,9.

A fin de adaptar las propiedades de uso de los productos según la invención al correspondiente perfil de requerimientos (aumento de la densidad de reticulación por aumento de la funcionalidad media de NCO bl. en el endurecedor terminado, influencia de la elasticidad por medio de componentes endurecedores/ablandadores, etc.), se puede realizar, además de la reacción de bloqueo, una llamada preprolongación. Para ello, se realiza una adición de cantidades subestequiométricas (respecto de la cantidad de grupos NCO en la resina de base) en alcoholes, aminas y/o aminoalcoholes al componente de poliisocianato que contiene grupos isocianato libres, en donde los agentes de preprolongación antes mencionada contienen al menos 2 grupos OH o NH por molécula. Los compuestos particularmente apropiados para ello son dioles y trioles que contienen segmentos eventualmente ramificados, eventualmente cicloalifáticos que contienen preferentemente (en promedio) 3 a 30 átomos de C y cuya cadena de C puede estar opcionalmente interrumpida con grupos funcionales, en especial grupos éteres y ésteres. Se emplean con especial preferencia los dioles y trioles C_3-C_{12} como todos los isómeros y cualquier mezcla de los compuestos enumerados a continuación entre sí: propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol, octanodiol, nonanodiol, decanodiol, trimetiletano así como -propano. A continuación o de modo simultáneo se hace reaccionar la parte no consumida como consecuencia de la antes mencionada "preprolongación" de grupos NCO por adición del agente bloqueante propiamente dicho. La proporción de la parte que han reaccionado por la "preprolongación" de grupos NCO en la cantidad total de grupos NCO de la resina de base es del 1 al 50%, con preferencia del 5 al 20%.

La reacción de bloqueo como también la reacción de preprolongación pueden ser aceleradas con el uso de catalizadores en sí conocidos y ampliamente introducidos en la química de los poliuretanos. En este caso, se puede usar más catalizador que lo indispensablemente necesario para la aceleración de la reacción de NCO-OH a un nivel técnicamente ventajoso -es decir, por lo general, 2 a 24 horas hasta la ausencia de grupos libres NCO en la mezcla de reacción, ya que la reacción de los HDI-AST-PIC bl. según la invención con componentes de poliol para la preparación de plásticos y revestimientos de poliuretano por lo general también es catalizada.

Ejemplos de catalizadores apropiados para ello se hallan en D. A. Wicks y Z. W. Wicks Jr., Progr. Org. Coatings, vol. 36, 1999, pp. 148 y literatura allí citada. Para esto cuentan compuestos de estaño de tipo $R_nSnR'_{(4-n)}$ en forma pura o como mezcla discrecional de distintas especies proporcionalmente libres de estaño entre sí, en donde R, R' y n tienen los siguientes significados:

- R representa restos iguales o diferentes eventualmente ramificados de la serie de alquilo C_1-C_{12} , con preferencia n-butilo, así como n-octilo,
- n representa 1, 2 ó 3 y
- R' representa:
 - alcanoato C_1-C_{20} , -O-C(O)-R'', con preferencia acetato, 2-etilhexilhexanoato y laurato,
 - tioglicolato C_1-C_{20} , -S-CH₂C(O)-OR'', en donde R'' representa con preferencia n-butilo, así como iso-octilo.

Los HDI-AST-PIC bl. según la invención se pueden emplear para un múltiples de aplicaciones. Son ejemplos de ellas el barnizado industrial general, el primer pintado de automóviles ("OEM") -en donde aquí se tienen en cuenta tanto el área de aparejo como el área de la pintura transparente-, el revestimiento vítreo y el Coil- y Can-Coating. Se emplean con preferencia los HDI-AST-PIC bl. según la invención en el Coil- y Can-Coating. En este caso, se aprovecha además de la buena estabilidad a la cristalización de los HDI-AST-PIC bl. según la invención, de los buenos resultados del ensayo T-bend de chapas recubiertas de esta manera, de la muy buena resistencia a rotura ulterior de las chapas deformadas en el ensayo T-bend después de solicitud de temperatura, así como una muy buena resistencia al sobrecocido (para detalles, comparar los ejemplos de aplicación 9 y 10).

Como los HDI-AST-PIC bl. según la invención en forma pura sin diluir representan productos altamente viscosos, se emplean por lo general disolventes para su mejor manipulación. A fin de mantener lo más baja posible la proporción de compuestos orgánicos volátiles (VOC), se desea, sin embargo, elegir la menor proporción de disolvente posible, empero, se desea regular una viscosidad baja necesaria para una buena procesabilidad. En este caso, se aprovecha adicionalmente la propiedad general de trímeros de diisocianato asimétricos de presentar una viscosidad significativamente menor que sus isómeros asimétricos. La proporción de disolvente de HDI-AST-PIC bl. se puede reducir de esta manera, en comparación con sistemas basados en isocianurato puro con igual viscosidad, así como la funcionalidad NCO del endurecedor. Con igual proporción de disolvente en la preparación de laca, resultan menores viscosidades.

Como disolventes se tienen en cuenta en este caso todos los productos establecidos en la industria de las lacas. Los ejemplos de ello son: hidrocarburos (con preferencia aromáticos), ésteres, cetonas, ésteres de éteres y alcoholes, así como cualquier mezcla de ellos entre sí.

Los HDI-AST-PIC bl. según la invención se pueden combinar con todos los polioles usuales para ello ("aglutinantes"). Los ejemplos son: poliolésteres, poliolacrilatos, poliuretanos, resinas epoxi, aminorresinas (resinas de melamina, resinas de urea, resinas de benzoguanamina), así como cualquier mezcla de los aglutinantes previamente mencionados. La relación de aglutinante a endurecedor bl. se produce la mayoría de las veces de modo que resulte una relación de NCO bl.:OH de 1:1. Pero también se puede sobrerreticular (NCO bl.:OH >1) y, en cierta medida, subreticular (NCO bl.:OH <1).

Los HDI-AST-PIC bl. según la invención son apropiados para el revestimiento de múltiples materiales tales como vidrio, hormigón, metales, etc., se prefieren usar para el laqueado de chapas (en el llamado "Coil-" y "Can-Coating").

Observación: La abreviatura "bl." siempre representa "bloqueado".

Ejemplos

Los porcentajes se refieren siempre, cuando no se indique otra cosa, a la masa.

Las viscosidades dinámicas se determinaron a 23°C con el viscosímetro VT 550 de la empresa Haake. Por medio de mediciones con diferentes velocidades de cizallamiento se aseguró que el comportamiento de flujo de las mezclas de poliisocianato descritas según la invención como también los productos comparativos corresponda al de los líquidos ideales de Newton. La indicación de la velocidad de cizallamiento puede quedar por ello sin efecto. La determinación de los contenidos de monómeros residuales se realiza por cromatografía gaseosa. Los índices colorimétricos según Hazen se determinan según la norma DIN 53 409. El cálculo del contenido de NCO de las resinas de base que contienen

grupos libres NCO descritos en los ejemplos y los ejemplos comparativos se realiza por medio de titulación según la norma DIN 53 185. Los contenidos de NCO bl. de los PIC bl. descritos en los ejemplos y los ejemplos comparativos se calculan sobre la base de los últimos con la suposición de que los grupos NCO que reaccionaron en el curso del bloqueo en la reacción de endurecimiento de los PIC bl. están completamente a disposición. Los análisis espectroscópicos IR se realizaron en un equipo FT-IR FE 1750 de la empresa Perkin-Elmer en capas de aproximadamente 0,1 mm de espesor de las mezclas de reacción sin diluir entre ventanas de NaCl. La reacción de bloqueo vale como completa cuando la intensidad de las bandas para la vibración ν_{NCO} a aproximadamente 2200 a 2300 cm^{-1} ya no se puede distinguir del nivel de ruidos. Los datos de % en moles se determinan por espectroscopia de RMN de ^{13}C (cf. Proc. XXIV. Fatiprec- Conference, 8-11 de junio de 1998, Interlaken, Suiza, vol. D, pp. 131-145). Se refieren siempre a la suma de las estructuras de los trímeros de NCO (grupos iminooxadiazindiona e isocianurato). Las mediciones se realizan en el equipo DPX 400 de la empresa Bruker en muestras a aproximadamente el 50% en CDCl_3 seco a una frecuencia de 100 MHz. Como referencia para la escala ppm se usa el desplazamiento químico del disolvente (77,0 ppm). Los datos para el desplazamiento químico de los isocianuratos se pueden extraer de la literatura (comp. D. Wendisch, H. Reiff y D. Dieterich. Die Angewandte Makromolekulare Chemie 141, 1986, 173-183 y la literatura allí citada) o bien se pueden obtener por medición de sustancias modelo. La 3,5-dimetil-2-metilimino-4,6-diceto-1,3,5-oxadiazina accesible según Slotta y Tschesche, Chem. Ber. 1927, 60, 295 (AST del isocianato de metilo) presenta los siguientes desplazamientos químicos RMN de ^{13}C (en ppm): 148,3; 144,6 y 137,3 (átomos de $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ del anillo de iminooxadiazindiona). Los grupos iminooxadiazindiona de los HDI-AST-PIC bl. según la invención, así como sus resinas de base que contienen grupos NCO tienen desplazamientos químicos en RMN de ^{13}C muy similares a los de los átomos $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ y, sin lugar a dudas, se han de distinguir como tales de otros productos resultantes de isocianato.

Ejemplo 1

25 Preparación de HDI-AST-PIC, "resinas de base"

Se calientan 4000 g (23,8 mol) de hexametilendiisocianato (HDI) en un aparato de agitación con matraz de cuatro bocas de 6 litros con refrigerante de reflujo, dispositivo dosificador para el catalizador, termómetro interno y tubería de gas primero hasta 60°C y por agitación de una hora a 20 mbar, se liberan de los gases disueltos. Luego se ventila con nitrógeno y, bajo agitación e introducción de una corriente lenta de nitrógeno, se pone en marcha la trimerización proporcionalmente asimétrica por adición en porciones de una solución aproximadamente al 50% de difluoruro de hidrógeno y tetrabutilfosfonio, $n\text{-Bu}_4\text{P}^+ [\text{HF}_2]^-$, en iso-propanol/metanol (aproximadamente 2:1) (aumento de la temperatura en 1-2 K). La continuación de la reacción se sigue con el control de n_D ($n_{D(\text{inicio})} = n_{D(\text{HDI})} = 1,4523$ a 20°C). Por ocasional adición de más catalizador, se lleva a cabo la reacción hasta la conversión deseada, detectado por el índice de refracción de la materia bruta, $n_{D^{20}(\text{detención})}$ y luego se detiene por adición de 0,48 g de una solución al 60% de ácido p-toluensulfónico en iso-propanol por g empleado de la solución de catalizador antes mencionada (comp. Tabla 1).

El procesamiento de las materias brutas obtenidas de esta manera se realiza por destilación en capa fina en el evaporador de capa fina de laboratorio, tipo evaporador de vía corta, con un vacío de aproximadamente 2°Pa y una temperatura del medio de calentamiento en el evaporador previo y principal de 130 o bien 150°C . El contenido residual de HDI de las resinas es inferior al 0,15% en el caso de índices colorimétricos de Hazen por debajo de 50 APHA. Después de un breve tiempo de almacenamiento (acelerado a 50°C), se observa un aclarado de hasta el 50% del nivel de índice colorimétrico medido inmediatamente después de la destilación.

TABLA 1

Datos para la preparación o bien datos de los HDI-AST-PIC

Ejemplo	Consumo de catalizador ¹⁾ [g]	$n_{D^{20}(\text{detención})}$	Datos de resinas	
			Viscosidad [mPas] 23 °C	Contenido de NCO [%]
1a	2,4	1,4600	650	23,7
1b	2,5	1,4660	1030	23,2
1c	4,8	1,4760	2500	21,8
¹⁾ Solución al 50% de $n\text{-Bu}_4\text{P}^+ [\text{HF}_2]^-$ en iso-propanol/metanol (aprox. 2:1)				

La proporción molar de grupos iminooxadiazindiona en la suma de grupos isocianurato e iminooxadiazindiona en las resinas obtenidas según los Ejemplos 1a-c es del 40-50% en moles.

ES 2 335 972 T3

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

A una solución calentada en cada caso a 40°C de

- a) 33 mg (0,16 mmol de “Sn”) de Fascat® 4100 (producto de la empresa Elf Atochem),
- b) 100 mg (0,16 mmol de “Sn”) de Desmorapid® Z (producto de la empresa Bayer AG) o
- c) 100 mg (0,1 mmol de “Sn”) de Schwedstab OTO 133 (producto de la empresa AWL Scandinavia AB)

en 51,1 g de etanol cada uno (producto de la empresa Aldrich, desnaturalizado con 2% de tolueno, 1,09 mol de “OH”) se añade gota a gota bajo agitación y enfriamiento externo ocasional con una mezcla de hielo y agua una solución de 200 g (1,07 mol de “NCO”) de un HDI-PIC de tipo isocianurato con un contenido de NCO del 22,9% y una viscosidad de 1200 mPas a 23°C, obtenida según el documento DE-A38 06 276, Ejemplo 11, con la diferencia de que se usa el catalizador utilizado para la preparación del HDI-PIC no disuelto en 2-etil-1,3-hexanodiol, sino en 2-etilhexanol en 66,7 g de Solventnaphtha 100 (producto de la empresa Aral) de modo tal que la temperatura interior de la mezcla no superara los 45°C. Después de la adición completa de la solución de PIC, se sigue agitando bajo control de NCO ocasional por espectroscopia IR a 40°C, hasta que ya no se pueda ver ninguna banda de NCO (máximo 16 horas de tiempo de agitación posterior).

Los HDI-PIC bl. obtenidos de esta manera (resinas comparativas) presentan directamente después de la preparación, además del 14,4% de contenido calculado de NCO bl., los siguientes datos:

- a) viscosidad: 2950 mPas/23°C, índice colorimétrico: 11 Apha
- b) viscosidad: 2970 mPas/23°C, índice colorimétrico: 14 Apha
- c) viscosidad: 3020 mPas/23°C, índice colorimétrico: 17 Apha.

Después de almacenar durante varios días las mezclas envasadas en botellas de vidrio a temperatura ambiente (22 ± 2°C), se solidificaron todos los 3 productos en una masa blanca semicristalina. El calentamiento de las botellas en estufa de secado hasta 50°C durante 12 h no proporciona ninguna mejora de los resultados. Los productos son inapropiados para usar como endurecedor de PIC bl.

d) A 55,2 g de etanol (producto de la empresa Aldrich, desnaturalizado con 2% de tolueno, 1,17 moles de “OH”) se añade de manera continua bajo agitación a 50°C una solución de 200 g (1,04 moles de “NCC”) de un HDI-PIC de tipo isocianurato con un contenido de NCO de 21,8 y una viscosidad de 3500 mPas a 23°C, obtenida según el documento DE-A 38 06 276, ejemplo 4, en 84,8 g de Solventnaphtha 100 (producto de la empresa Aral). Después de la adición completa de la solución de PIC, se sigue agitando bajo control ocasional con espectroscopia IR de NCO a 100°C, hasta que ya no se observa ninguna banda de NCO (aproximadamente 6 horas de tiempo de agitación posterior).

El HDI-PIC bl. obtenido de esta manera (resina comparativa) presenta directamente después de la preparación un contenido calculado de NCO bl. del 12,8%, una viscosidad de 1440 mPas/23°C y un índice colorimétrico de 20 Apha. Después de un almacenamiento de aproximadamente 20 días en una botella de vidrio a temperatura ambiente (22 ± 2°C), se forman cuerpos de gel mayormente gelatinosos en la solución. Después de otros 2 meses, se solidifica el producto parcialmente en una masa gelatinosa viscosa que después de calentar en estufa de secado hasta 50°C (12 h) no se vuelve completamente homogénea. El producto es poco apropiado para usar como endurecedor de PIC bl.

Ejemplo 3 (según la invención)

Se procede tal como se indica en los ejemplos 2a-c, con la diferencia de que la solución catalizadora se precalienta en etanol antes de iniciar la adición de la solución resinosa sólo hasta 30°C y se usan como HDI-AST-PIC 200 g (1,13 moles de “NCC”) del producto obtenido según el ejemplo 1a. De modo concordante, se adapta la cantidad de alcohol (1,15 moles de “OH”, 54,11 g de EtOH desnaturalizado con 2% de tolueno). La reacción se lleva a cabo bajo un control preciso de la temperatura a <40°C. Los tiempos de reacción son análogos a los indicados en los ejemplos 2a-c.

Los HDI-PIC bl. según la invención obtenidos de esta manera presentan, además del 14,8% de contenido calculado de NCO bl., los siguientes datos:

- a) viscosidad: 2100 mPas/23°C, índice colorimétrico: 9 Apha
- b) viscosidad: 2140 mPas/23°C, índice colorimétrico: 14 Apha
- c) viscosidad: 2180 mPas/23°C, índice colorimétrico: 13 Apha.

ES 2 335 972 T3

También después de un almacenamiento de 3 meses a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), los 3 productos permanecieron completamente inalterados en cuanto a viscosidad e índice colorimétrico.

5 Ejemplo 4 (según la invención)

Se procede como se indica en el ejemplo 3 con la diferencia de que como HDI-AST- PIC se usan en cada caso 200 g (1,1 moles de “NCO”) del producto obtenido de acuerdo con el ejemplo 1 b. De manera concordante, se adapta la cantidad de alcohol (1,12 moles de “OH”, 52,9 g de EtOH desnaturalizado con 2% de tolueno).

10 Los HDI-PIC bl. según la invención obtenidos de esta manera presentan, además del 14,5% de contenido de NCO bl., los siguientes datos:

- a) viscosidad: 2700 mPas/23°C, índice colorimétrico: 9 Apha
- 15 b) viscosidad: 2670 mPas/23°C, índice colorimétrico: 13 Apha
- c) viscosidad: 2580 mPas/23°C, índice colorimétrico: 11 Apha.

20 También después de un almacenamiento de 3 meses a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), quedaron todos los 3 productos completamente inalterados en cuanto a viscosidad e índice colorimétrico.

Ejemplo 5 (según la invención)

25 Se procede como se indica en el ejemplo 3 con la diferencia de que como HDI-AST- PIC se usan en cada caso 200 g (1,04 moles de “NCO”) del producto obtenido de acuerdo con el ejemplo 1 c. De manera concordante, se adapta la cantidad de alcohol (1,06 moles de “OH”, 49,8 g de EtOH desnaturalizado con 2% de tolueno).

30 Los HDI-PIC bl. según la invención obtenidos de esta manera presentan, además del 13,8% de contenido de NCO bl., los siguientes datos:

- a) viscosidad: 3900 mPas/23°C, índice colorimétrico: 9 Apha
- b) viscosidad: 3740 mPas/23°C, índice colorimétrico: 8 Apha
- 35 c) viscosidad: 3820 mPas/23°C, índice colorimétrico: 9 Apha.

También después de un almacenamiento de 3 meses a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), quedaron todos los 3 productos completamente inalterados en cuanto a viscosidad e índice colorimétrico.

40

Ejemplo 6

45 A una solución de 80 mg (0,23 mmol de “Sn”) de diacetato de dibutilestano (producto de la empresa Aldrich) en 150 g de 1-metoxi-2-propanol (producto de la empresa Aldrich, 1,66 moles de “OH”) se añade gota a gota a temperatura ambiente bajo agitación y ocasional enfriamiento externo con una mezcla de hielo y agua una solución de 296 g (1,63 mol “NCO”) de un AST-PIC de acuerdo con el ejemplo 1 b en 108 g de acetato de butilo (producto de la empresa Aldrich) de modo tal que la temperatura interna no superara los 30°C. Después de la adición completa se agita a 30°C hasta que por espectroscopia IR ya no era visible ninguna banda de NCO (aproximadamente 8 horas). El HDI-PIC bl. según la invención obtenido de esta manera presenta un contenido calculado de NCO bl. del 12,4%, una viscosidad de 1280 mPas/23°C y un índice colorimétrico de 9 Apha.

También después de un almacenamiento de 3 meses a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), el producto queda completamente inalterado en cuanto a viscosidad e índice colorimétrico.

55

Ejemplo 7

60 A una solución de 36 mg (0,1 mmol de “Sn”) de diacetato de dibutilestano (producto de la empresa Aldrich) en una mezcla de 30 g de etanol (producto de la empresa Aldrich, desnaturalizado con 2% de tolueno, 0,64 moles de “OH”) y 10,2 g de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD, producto de la empresa Fluka, 0,14 moles de OH) se añade gota a gota a temperatura ambiente bajo agitación y ocasional enfriamiento externo con una mezcla de hielo y agua una solución de 128 g (0,71 moles de “NCO”) de un AST-PIC de acuerdo con el ejemplo 1 b en 42 g de acetato de butilo (producto de la empresa Aldrich) de modo tal que la temperatura interna no superara los 38°C. Después de la adición completa se agita a 30°C hasta que por espectroscopia IR ya no era visible ninguna banda de NCO (aproximadamente 8 horas). El HDI-PIC bl. según la invención obtenido de esta manera presenta un contenido calculado de NCO bl. de 11,6 (se parte del hecho de que sólo está a disposición la parte bloqueada con EtOH de los grupos NCO para la reticulación después del desbloqueo), una viscosidad de 2350 mPas/23°C y un índice colorimétrico de 11 Apha.

65

ES 2 335 972 T3

También después de un almacenamiento de 3 meses a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$), el producto queda completamente inalterado en cuanto a viscosidad e índice colorimétrico.

5 8a: Ejemplo comparativo, 8b según la invención

A una solución de 333 mg (0,53 mmol de “Sn”) de Desmorapid® Z (producto de la empresa Bayer AG) en 177 g (2,95 moles de “OH”) de iso-propanol (producto de la empresa Aldrich) se añade gota a gota rápidamente bajo agitación a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) una solución de

10 a) 506 g (2,76 moles de “NCO”) de un HDI-PIC de tipo isocianurato con un contenido de NCO del 22,9% y una viscosidad de 1200 mPas a 23°C , obtenida de acuerdo con el documento DE-A38 06 276, Ejemplo 11, con la diferencia de que se emplea el catalizador utilizado para la preparación de HDI-PIC disuelto no en 2-etil-1,3-hexanodiol, sino en 2-etilhexanol, o bien

15 b) 500 g (2,76 moles de “NCO”) de un HDI-AST-PIC, obtenido de acuerdo con el Ejemplo 1b en 285 g de MPA (producto de la empresa Aldrich).

20 Se forma primero una emulsión lechosa. La temperatura interna aumenta durante la adición sólo de modo irrelevante. Luego se agita durante 24 h a 60°C y más tarde durante otras 24 h a 100°C , hasta que no se puede detectar más NCO por espectroscopia IR.

25 Mientras que el producto obtenido según el ejemplo comparativo 8a se solidifica después de algunos días en una masa blanca dura, el producto preparado según la invención de acuerdo con el Ejemplo 8b también queda después de un almacenamiento de 4 meses a temperatura ambiente ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) de manera homogénea, clara y líquida.

Ejemplo 9: ejemplo de uso

30 Se describe la preparación de lacas blancas Coil Coating usando distintos endurecedores de NCO bl.; los ejemplos 9a y 9b son ejemplos comparativos, los ejemplos 9c-9k son según la invención.

35 De la Tabla 2 se han de extraer datos para la preparación de lacas que hacen referencia a la receta directriz RR 6830 de la empresa Bayer AG (ejemplo 9a) a excepción de la correspondiente concentración del catalizador. Las lacas blancas se formulan mezclando primero una molienda preparada de los componentes enumerados en la Tabla 2, líneas 3-5 con los componentes enumerados más abajo en la Tabla 2 del correspondiente ensayo. Todas las lacas se ajustan a materia sólida aproximadamente similar. Las formulaciones de los Ejemplos 9c-9k según la invención presentan a este respecto una viscosidad claramente menor, reconocible por un menor tiempo de derrame en el vaso DIN 4 (inferior a 120 seg), que las formulaciones comparativas 9a y 9b (tiempo de derrame del vaso DIN 4 de alrededor de 120 seg).

40 En la Tabla 3 se resumen los resultados de ensayos técnicos con lacas en condiciones de Coil Coating en lacas enumeradas en la Tabla 2. Para ello, se rasquetea la mezcla de lacas correspondientes sobre chapas de aluminio cromadas de 1 mm de espesor (espesor de capa seca comp. Tabla 3). Inmediatamente después de la aplicación de la laca, se cuecen las chapas en horno Aalborg sobre plato giratorio. Respecto de la “peak metal temperature” (PMT, temperatura del objeto), etc., comp. la Tabla 3. Como puede apreciarse, los productos según la invención tienen, además de la ventaja general de la estabilidad de cristalización, otra ventaja en la película de laca aplicada debido al escaso termoamarilleo. Esto se muestra en especial cuando la película de laca se sobrecocina con una PMT por sobre los 254°C .

50 Ejemplo 10: ejemplo de uso

55 Se describe la preparación de lacas blancas Coil Coating usando distintos endurecedores de NCO bl. sobre la base de la receta del ejemplo 9a, con la diferencia de que se varían el tipo y la cantidad del catalizador utilizado para el endurecimiento y de que se calcina a diferentes temperaturas. Los ejemplos 10a, b, d, f y h son ejemplos comparativos, los ejemplos 10c, e, g e i son según la invención.

60 Tal como puede extraerse de los resultados enumerados en la Tabla 4, al usar alcohol-bl-PIC, son necesarias mayores concentraciones de catalizador que las que resultan al usar sólo Desmodur® BL 3175, un trímico de HDI bloqueado con butanoxima de tipo isocianurato de la empresa Bayer AG. Las ventajas resultan al usar los HDI-AST-PIC bl. según la invención respecto a los HDI-PIC bl. con alcoholes de tipo isocianurato como también respecto del sistema antes mencionado de butanoxima bl. en especial por la resistencia a la sobrecocción esencialmente mejor, así como la reactividad algo mayor, reconocible en la superficie completamente estable frente a 100 carreras dobles con metiletilcetona en comparación con signos ligeros de disolución en los productos comparativos endurecidos en 65 condiciones análogas (superficie mate).

Tabla 2
Recetas de las lacas comparadas en el ejemplo 9

Ejemplo N.º		Fabricante	9a	9b	9c	9d	9e	9f	9g	9h	9i	9j	9k
Molienda	Contenido de materia sólida o principio activo [%]												
Alkynol® 1665	65	1	9,50	9,66	9,66	9,66	9,66	9,66	9,66	9,66	9,66	9,66	9,66
Kronostitan® 2160	100	2	28,60	28,99	28,99	28,99	28,99	28,99	28,99	28,99	28,99	28,99	28,99
Solvesso 200S	–	3	8,10	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73	7,73
Laca													
Alkynol® 1665	65	1	21,2	22,33	23,39	23,39	23,39	23,21	23,21	23,21	22,78	22,78	22,78
Desmodur® BL 3175	75	1	11,50										
Resina del ejemplo 2d	75	–		10,92									
Resina del ejemplo 3a	80	–			9,38								
Resina del ejemplo 3b	80	–				9,38							
Resina del ejemplo 3c	80	–					9,38						
Resina del ejemplo 4a	80	–						9,52					

Clave del fabricante y detalles de los productos empleados

Alkynol® 1665 es un poliéster saturado sin aceites (solución al 65% en Solventnaphtha 100 / isobutanol 31,5: 3,5) con un contenido de OH del 1,7% en la forma de suministro Desmodur® BL 3175 es un HDI-PIC bl. con butanonoxima (solución al 75% en Solventnaphtha 100) con un contenido de NCO bl. de aproximadamente el 11,1% y una viscosidad de 3700 ± 400 mPas a 23 °C en la forma de suministro

³ Exxon / Esso GmbH, disolvente (mezcla de sustancias aromáticas)

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

⁴ BASF AG, antiespumante

⁵ Krahn Chemie GmbH, agente de nivelación

AWL Scandinavia AB, catalizador que contiene:

⁶ aprox. 45% de tris(isooctilgliocolato) de monoocilestano, aprox. 40% de bis(isooctilgliocolato) de dioctilestano, aprox. 4% de tris(isooctilgliocolato) de monobutilestano y aprox. 1% de bisfenol A

Tabla 3 Resultados de los ensayos en condiciones de Coil Coating

Ejemplo N.º	9a	9b	9c	9d	9e	9f	9g	9h	9i	9j	9k
PMT	232 °C	232 °C	232 °C	232 °C	232 °C	232 °C	232 °C	232 °C	232 °C	232 °C	232 °C
Espesor de capa um (ECCA-TI)*	20-21	20-22	20-21	20-22	20-21	20-22	20-22	20-22	20-22	20-21	20-22
Brillo según Gardner 20°/ 60°	63/86	74/88	63/86	74/88	73/85	73/85	73/85	73/85	73/85	73/85	73/85
Valor de blanco según Berger	PMT 232 °C	93,7	96,7	96,0	96,1	96,7	96,6	96,5	96,2	96,8	96,8
Valor de amarillo	PMT 232 °C	-4,1	-4,0	-3,9	-3,9	-4,0	-4,1	-4,1	-4,1	-4,1	-4,2
Valor de blanco según Berger	PMT 254 °C	93,4	94,7	94,8	94,9	95,4	94,5	94,9	94,5	95,4	94,5
Valor de amarillo	PMT 254 °C	-4,0	-4,0	-2,9	-3,6	-3,7	-3,4	-3,6	-3,2	-3,8	-2,7
Prueba de frotamiento MEK Dh. 2 kg	PMT 232 °C	100	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W	100 W
	PMT 224 °C	100 W	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	PMT 216 °C	100 MW	<5	<5	<5.	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Microdureza 30 s 10 g/ 30 s		3,9/3,0	7,5/6,3	6,9/6,1	7,7/7,2	8,5/7,6	7,2/6,5	7,4/6,8	6,5/6,0	7,5/6,5	6,4/5,3

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Prueba de impacto pulg/lbs	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Adherencia 6 mm en #	(ECCA– T5)*	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Adherencia en prueba T–bend o.B.	(ECCA– T6)*	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T	1,0 T
Prueba T–bend elasticidad sin cambios	(ECCA– T7)*	1,0 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T	0,5 T
Prueba T–bend Resistencia a la rotura ulterior	30'100 °C	1,5 T o.k.	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T	1,5 T o.k.
Formulaciones cf. Tabla 2 Prueba de frotamiento MEK: método prueba ECCA T 11, MEK = metiletilcetona (butanona, empresa Shell/Exxon), M = mate; W = blando * = según los métodos de la prueba ECCA.																	
Sustrato: aluminio 1 mm, pretratado con Bonder 722																	

ES 2 335 972 T3

TABLA 4

Resultados de los ensayos para resistencia a la sobrecocción y la reactividad al usar distintos catalizadores de reticulación

Ejemplo	10a	10b	10c	10d	10e	10f	10g	10h	10i
Endurecedor de NCO bl. ® BL3175	Desmodur	del	del	del	del	del	del	del	del
		Ejemplo 2d	Ejemplo 4c	Ejemplo 2d	Ejemplo 4c	Ejemplo 2d	Ejemplo 4c	Ejemplo 2d	Ejemplo 4c
Catalizador ¹⁾	0,3%	2,0%	2,0%	1,0%	1,0%	2,0%	2,0%	3,0%	3,0%
Resistencia a la sobrecocción									
Grado de blancura PMT 232 °C	93,8	93,3	95,2	93,6	95,3	92,7	94,0	93,6	93,9
Grado de blancura PMT ≥ 254 °C	91,3	91,8	94,3	93,2	93,8	92,4	93,6	90,2	92,8
Reactividad									
PMT 210 °C									
Prueba de frotamiento MEK Dh. 2 kg	100 MW					100 W	100 W	100 W	100 W
PMT 216 °C									
Prueba de frotamiento MEK Dh. 2 kg	100 W	5		10		100 W	100 W	100 W	100 W
PMT 224 °C									
Prueba de frotamiento MEK Dh. 2 kg	100	100 MW	30	100 W	25	100 W	100	100 W	100 W
PMT 232 °C									
Prueba de frotamiento	100	100 MW	100	100 W	100	100	100	100 W	100

ES 2 335 972 T3

MEK Dh. 2 kg									
<p>1) la cantidad de catalizador se refiere siempre a la suma de materia sólida en el aglutinante y en el endurecedor de PIC bl.</p> <p>DBTL = dilaurato de dibutilestano (Desmorapid® Z, empresa Bayer),</p> <p>DBZDA = diacetato de dibutilestano (empresa Aldrich)</p> <p>como aglutinante siempre se emplea Alkynol® 1665 en la relación de NCO bl. : OH 1:1</p> <p>Prueba de frotamiento MEK: método de ensayo ECCA T 11, MEK = metiletilcetona (butanona, empresa Shell / Exxon), M = mate; W = blando</p> <p>Base: aluminio 1 mm; Bonder 722</p>									

REIVINDICACIONES

1. Poliisocianatos basados en HDI bloqueados con alcoholes, obtenibles por reacción de resinas de base de HDI-PIC que contienen grupos iminooxadiazindiona en las que la proporción molar de grupos iminooxadiazindiona en la suma de grupos iminooxadiazindiona e isocianurato es de al menos el 20% en moles, con alcoholes de la fórmula (I)



en la que

R representa restos C_1 - C_6 alifáticos, de cadena lineal o ramificada, eventualmente cíclicos, eventualmente sustituidos ($O-R^1$, NR^1_2), y

R^1 representa alquilo de cadena lineal o ramificada.

2. HDI-AST-PIC bl. de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque R representa restos C_1 - C_4 alifáticos, de cadena lineal o ramificada, eventualmente sustituidos ($O-R^1$, NR^1_2), en donde R^1 puede representar restos C_1 a C_4 alifáticos de cadena lineal o ramificada.

3. HDI-AST-PIC bl. de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque ROH representa metanol, etanol, n- o isopropanol o cualquier isómero del metoxipropanol.

4. HDI-AST-PIC bl. de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque en la resina de base de HDI-PIC que contiene grupos iminooxadiazindiona utilizados para el bloqueo (trímeros de NCO asimétricos, AST), la proporción molar de grupos iminooxadiazindiona en la suma de grupos iminooxadiazindiona e isocianurato es de al menos el 30%.

5. Procedimiento para preparar poliisocianatos basados en HDI bloqueados con alcoholes, **caracterizado** porque se hacen reaccionar resinas de base de HDI-PIC que contienen grupos iminooxadiazindiona en las que la proporción molar de grupos iminooxadiazindiona en la suma de grupos iminooxadiazindiona e isocianurato es de al menos el 20% en peso, con alcoholes de la fórmula (I)



en la que

R representa restos C_1 - C_6 alifáticos, de cadena lineal o ramificada, eventualmente, cíclicos, eventualmente sustituidos ($O-R^1$, NR^1_2), y

R^1 representa alquilo de cadena lineal o ramificada.

6. Uso de los poliisocianatos basados en HDI bloqueados con alcoholes de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 para preparar plásticos y revestimientos de poliuretano.

7. Uso de los poliisocianatos basados en HDI bloqueados con alcoholes de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 para el revestimiento de sustratos metálicos.

8. Uso de los poliisocianatos basados en HDI bloqueados con alcoholes de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 en el procedimiento de Coil- y Can-Coating.