



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 759**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04025889 .9**

86 Fecha de presentación : **02.11.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1564233**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.08.2005**

54 Título: **Resinas de poliuretánurea con grupos trialcóxisilano y procedimientos para la producción de las mismas.**

30 Prioridad: **11.02.2004 US 776376**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **E.I. du Pont de Nemours and Company**
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Flosbach, Carmen y**
Matten, Stefanie

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

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

Resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano y procedimientos para la producción de las mismas.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano y a procedimientos para la producción de las mismas.

10 **Antecedentes de la invención**

Se conocen *per se* las resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano y los métodos para la producción de las mismas.

15 Por ejemplo, pueden hacerse reaccionar prepolímeros de poliuretano isocianato-funcionales y/o prepolímeros de poliuretana isocianato-funcionales con trialcoxisilanos que portan grupos amino primario o secundario para producir resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano terminales. Tales resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano se describen, por ejemplo, en el documento US 5.760.123 como productos de partida para la producción de dispersiones acuosas de resinas de poliuretana con puentes de siloxano.

20 Alternativamente, pueden hacerse reaccionar resinas de poliuretana funcionalizadas en una reacción análoga a una polimérica con trialcoxisilanos funcionalizados adecuadamente, es decir, trialcoxisilanos que comprenden grupos que son reactivos de manera complementaria hacia los grupos funcionales de las resinas de poliuretana, para producir resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano.

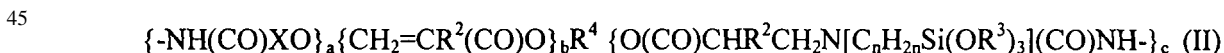
25 **Sumario de la invención**

La presente invención proporciona resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano, que difieren de las resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano conocidas hasta ahora con respecto a la incorporación química de los grupos trialcoxisilano en la resina de poliuretana y por tanto amplían la gama de resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano. La invención proporciona además procedimientos para la producción de resinas de poliuretana, procedimientos que, cuando se requiere, también permiten dotar a las resinas de poliuretana de un contenido relativamente elevado en grupos trialcoxisilano. Cuando se requiere, los procedimientos también proporcionan una ruta elegante para dotar a las resinas de poliuretana de grupos funcionales adicionales además de los grupos trialcoxisilano incorporados de la manera novedosa.

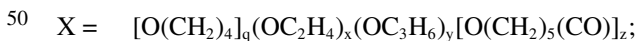
La invención se refiere a resinas de poliuretana con grupos trialcoxisilano, en las que las resinas de poliuretana contienen al menos un grupo de fórmula (I)



y/o al menos un grupo de fórmula (II)



en las que



q = de 0 a 10, preferiblemente 0;

x = de 0 a 20, preferiblemente 0;

55 y = de 0 a 20, preferiblemente 0;

z = de 0 a 10, preferiblemente 0;

60 n = 2 ó 3;

a = 1 ó 2;

b = de 0 a 4, en particular 0;

65 c = de 1 a 5;

ES 2 295 759 T3

$R^1 = -C_2H_4-, -C_3H_6-, -C_4H_8-, -CH(CH_2O(CO)R^5)CH_2-$ o $-CH_2CH(O(CO)R^5)CH_2-$, preferiblemente $-C_2H_4-, -C_3H_6-$ o $-C_4H_8-$;

$R^2 = H$ o CH_3 , preferiblemente H ;

$R^3 =$ alquilo C_1 a C_4 ;

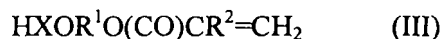
$R^4 =$ residuo de hidrocarburo saturado $a + b + c$ -valente de un (ciclo)alcano poliol con $a + b + c$ grupos hidroxilo;

$R^5 =$ un residuo ácido de un ácido monocarboxílico,

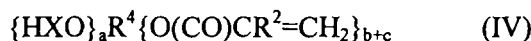
con la condición de que $a + b + c =$ de 3 a 6 y en las que la secuencia de las subfórmulas indicadas con q, x, y y z puede variarse a voluntad y q, x, y y z en cada caso indican simplemente el número de veces de las subfórmulas particulares contenidas en las fórmulas (I) y (II).

Descripción detallada de las realizaciones

Los grupos (I) y (II), respectivamente, de las resinas de poliuretánrea según la invención, provienen formalmente de la adición de grupos isocianato de prepolímero de poliuretano poliisocianato y/o isocianato-funcionales y/o prepolímero de poliuretánrea isocianato-funcional en grupos hidroxilo y amino secundario de productos de adición formados mediante la reacción de un grupo amino primario y un grupo (met)acrilólo, preferiblemente un grupo acrilólo, a partir de aminoalquiltrialcoxisilano con un grupo amino primario y compuestos de fórmula (III)



y de fórmula (IV) respectivamente



en las que

$X = [O(CH_2)_4]_q(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_y[O(CH_2)_5(CO)]_z$;

$q =$ de 0 a 10, preferiblemente 0;

$x =$ de 0 a 20, preferiblemente 0;

$y =$ de 0 a 20, preferiblemente 0;

$z =$ de 0 a 10, preferiblemente 0;

$n = 2$ ó 3 ;

$a = 1$ ó 2 ;

$b =$ de 0 a 4, en particular 0;

$c =$ de 1 a 5;

$R^1 = -C_2H_4-, -C_3H_6-, -C_4H_8-, -CH(CH_2O(CO)R^5)CH_2-$ o $-CH_2CH(O(CO)R^5)CH_2-$, preferiblemente $-C_2H_4-, -C_3H_6-$ o $-C_4H_8-$;

$R^2 = H$ o CH_3 , preferiblemente H ;

$R^3 =$ alquilo C_1 a C_4 ;

$R^4 =$ residuo de hidrocarburo saturado $a + b + c$ -valente de un (ciclo)alcano poliol con $a + b + c$ grupos hidroxilo;

$R^5 =$ un residuo ácido de un ácido monocarboxílico,

con la condición de que $a + b + c =$ de 3 a 6 y en las que la secuencia de las subfórmulas indicadas con q, x, y y z puede variarse a voluntad y q, x, y y z en cada caso indican simplemente el número de veces de las subfórmulas particulares contenidas en las fórmulas (III) y (IV).

El término “(met)acrilólo” usado en la presente descripción y en las reivindicaciones significa “metacrilólo” o “acrilólo”, preferiblemente “acrilólo”.

Los grupos (I) y (II) tienen grupos CONH en ambos o en sus extremos a + c, mediante los átomos de nitrógeno de NH que están incorporados en las resinas de poliuretana. Por tanto, las funciones trialcoxisilano de los grupos (I) y (II) están presentes respectivamente como grupos no terminales en las resinas de poliuretana. El nitrógeno sustituido con el grupo $[C_nH_{2n}Si(OR^3)_3]$ en los grupos (I) y (II) respectivamente es terciario y no porta ningún hidrógeno. Se supone que esta es la causa de la tendencia relativamente leve de las resinas de poliuretana según la invención a formar puentes de hidrógeno, que, por ejemplo, hace posible obtener una viscosidad en disolución baja de disoluciones orgánicas de las resinas de poliuretana según la invención o composiciones formuladas con las mismas.

Las resinas de poliuretana según la invención contienen grupos (I) y/o (II) en una cantidad que corresponde a un contenido en silicio de, por ejemplo, del 1,4 al 5% en peso.

Las resinas de poliuretana según la invención pueden contener las funciones trialcoxisilano de los grupos (I) y/o (II) como los únicos grupos funcionales. Sin embargo, también pueden comprender uno o más grupos funcionales adicionales, siempre que los últimos sean compatibles con las funciones trialcoxisilano de los grupos (I) y (II) respectivamente y entre sí, por ejemplo, grupos isocianato, grupos carboxilo, grupos (met)acrilóilo, grupos hidroxilo o funciones trialcoxisilano que están presentes de manera distinta a como un constituyente de los grupos (I) o (II).

La invención también se refiere a procedimientos para la producción de las resinas de poliuretana según la invención.

Un primer procedimiento para la producción de las resinas de poliuretana según la invención consiste en producir inicialmente, en una primera etapa, elementos estructurales de síntesis que son adecuados para introducir grupos (I) y/o (II) en las resinas de poliuretana y que portan simultáneamente funciones hidroxilo, amino secundario y trialcoxisilano. Esto se realiza mediante la adición, con el grupo amino primario nucleófilo de un aminoalquiltrialcoxisilano que comprende un grupo amino primario en el grupo (met)acrilóilo, preferiblemente un grupo acrilóilo, de al menos un compuesto (III) y/o en el único o uno o más del/de los grupos(s) (met)acrilóilo, preferiblemente grupo(s) acrilóilo, de al menos un compuesto (IV) con la formación de al menos un preaducto funcionalizado de manera correspondiente.

En la siguiente etapa, se hace(n) reaccionar el/los preaducto(s) formado(s) previamente y opcionalmente compuestos (A) adicionales que pueden adicionarse en grupos isocianato con un componente de isocianato que consiste en prepolímero de poliuretano poliisocianato y/o isocianato-funcional y/o prepolímero de poliuretana isocianato-funcional con consumo de los grupos hidroxilo y amino secundario del/de los preaducto(s) y formación de una resina de poliuretana con grupos (I) y/o (II).

La reacción de los preaductos con el componente de isocianato puede realizarse en una secuencia de síntesis de una o múltiples fases. Por ejemplo, pueden hacerse reaccionar todos los materiales de partida juntos simultáneamente o se usa un método de múltiples fases, por ejemplo, añadiendo diferentes materiales de partida seguidos y/o añadiendo materiales de partida idénticos sucesivamente en porciones con un lapso de tiempo.

En un segundo procedimiento preferido para la producción de las resinas de poliuretana según la invención, se hace reaccionar un componente de isocianato que consiste en prepolímero de poliuretano poliisocianato y/o isocianato-funcional y/o prepolímero de poliuretana isocianato-funcional en una primera etapa de síntesis que comprende una o más fases con al menos un compuesto (III) y/o al menos un compuesto (IV) y opcionalmente compuestos (A) adicionales que pueden adicionarse en grupos isocianato con consumo de los grupos isocianato. Después, en una segunda etapa de síntesis, se añade aminoalquiltrialcoxisilano con el grupo amino primario nucleófilo en los grupos (met)acrilóilo, preferiblemente grupos acrilóilo, del producto de reacción obtenido en la primera etapa de síntesis, originándose dichos grupos (met)acrilóilo a partir de compuestos (III) y/o (IV). Aunque los grupos amino primario se consumen completamente en este caso y se convierten en grupos amino secundario, puede conservarse cualquier grupo (met)acrilóilo opcionalmente presente en exceso. En una tercera etapa de síntesis, se hace reaccionar después el producto de reacción obtenido en la segunda etapa de síntesis con un componente de isocianato adicional que consiste en prepolímero de poliuretano poliisocianato y/o isocianato-funcional y/o prepolímero de poliuretana isocianato-funcional y opcionalmente con compuestos (A) adicionales que pueden adicionarse en grupos isocianato. En esta última etapa de síntesis, los grupos amino secundario formados en la etapa de síntesis anterior reaccionan con grupos isocianato para formar puentes de urea, formando así simultáneamente grupos (I) y/o (II).

Los procedimientos para la producción de las resinas de poliuretana según la invención pueden realizarse de tal manera que se obtienen resinas de poliuretana que no contienen grupos funcionales adicionales diferentes de las funciones trialcoxisilano de los grupos (I) y/o (II). Sin embargo, también pueden realizarse de tal manera que las resinas de poliuretana comprenden uno o más tipos adicionales de grupos funcionales, pero sólo siempre que los últimos sean compatibles con las funciones trialcoxisilano de los grupos (I) y (II) respectivamente y entre sí, por ejemplo, grupos isocianato, grupos (met)acrilóilo, grupos carboxilo, grupos hidroxilo o grupos trialcoxisilano que están presentes de manera distinta a como un constituyente de los grupos (I) o (II). Pueden originarse grupos isocianato, por ejemplo, a partir de prepolímero de poliuretano poliisocianato y/o isocianato-funcional y/o prepolímero de poliuretana isocianato-funcional introducidos en la síntesis en exceso estequiométrico.

Pueden originarse grupos (met)acrilóilo, por ejemplo, a partir de los grupos (met)acrilóilo de los compuestos (IV), habiendo estado los últimos en exceso estequiométrico con respecto a la reacción con aminoalquiltrialcoxisilano, o

pueden introducirse mediante compuestos (A) adecuados. Pueden originarse grupos carboxilo, por ejemplo, a partir de prepolímero de poliuretano isocianato-funcional y/o prepolímero de poliuretano isocianato-funcional o pueden introducirse mediante compuestos (A) adecuados. Pueden originarse grupos hidroxilo, por ejemplo, a partir de poliol y/o aminoalcohol usados como compuestos (A) en exceso estequiométrico con respecto a la reacción con isocianato.

Los ejemplos de poliisocianatos que pueden usarse en los procedimientos para la producción de las resinas de poliuretano según la invención son los di o triisocianatos convencionales, en particular disponibles comercialmente, tales como 1,6-diisocianato de hexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de bisciclohexilmetano, diisocianato de ciclohexano, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, poliisocianatos convencionales disponibles comercialmente derivados de los mismos, por ejemplo poliisocianatos del tipo biuret, uretidiona o isocianurato.

Pueden usarse prepolímeros de poliuretano isocianato-funcionales como materiales de partida isocianato-funcionales para la producción de las resinas de poliuretano según la invención. Los expertos en la técnica conocen los prepolímeros de poliuretano isocianato-funcionales y pueden producirse de manera convencional mediante la reacción de poliisocianatos por ejemplo, los poliisocianatos enumerados anteriormente, con compuestos polihidroxi-funcionales oligoméricos y/o poliméricos, de bajo peso molecular. Ejemplos de compuestos polihidroxi-funcionales son dioles de bajo peso molecular, tales como etilenglicol, propano y butanodiol isoméricos, neopentilglicol, butilpropanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol; trioles de bajo peso molecular, tales como trimetilolpropano, trimetilolpropano, glicerol; polioles de bajo peso molecular con más de tres grupos hidroxilo, tales como pentaeritritol, sorbitol, dipentaeritritol; polioles oligoméricos o poliméricos con masas molares promedio en número Mn de, por ejemplo, 500 a 3000, e índices de hidroxilo de, por ejemplo, 50 a 500 mg de KOH/g, por ejemplo, correspondientes a poliéster polioles, policarbonato polioles, policaprolactona polioles, poliéter polioles, copolímeros (met)acrílicos hidroxil-funcionales.

Aparte de los grupos hidroxilo, los compuestos polihidroxi-funcionales también pueden comprender además grupos funcionales que son inertes hacia los grupos isocianato, por ejemplo, grupos carboxilo, grupos (met)acrilato. Ejemplos de compuestos polihidroxi-funcionales que también contienen grupos carboxilo son ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido tartárico, poliéster polioles que contienen grupos carboxilo, copolímeros (met)acrílicos simultáneamente hidroxil así como carboxi-funcionales. Ejemplos de compuestos polihidroxi-funcionales que también contienen grupos (met)acrilato son mono(met)acrilato de glicerol, mono(met)acrilato de trimetilolpropano.

Pueden usarse prepolímeros de poliuretano isocianato-funcionales como materiales de partida isocianato-funcionales para la producción de las resinas de poliuretano según la invención. El experto en la técnica conoce los prepolímeros de poliuretano isocianato-funcionales y pueden producirse de manera convencional haciendo reaccionar poliisocianatos, por ejemplo, los poliisocianatos enumerados anteriormente, con compuestos oligoméricos y/o poliméricos de bajo peso molecular, que proporcionan grupos hidroxilo y grupos amino primario o secundario para la reacción con los grupos isocianato.

Los compuestos que proporcionan los grupos hidroxilo y grupos amino primario o secundario para la reacción con los grupos isocianato pueden comprender aminoalcoholes y combinaciones de polioles y poliaminas, polioles y aminoalcoholes, poliaminas y aminoalcoholes o de polioles, poliaminas y aminoalcoholes. Pueden encontrarse ejemplos de polioles entre los compuestos polihidroxi-funcionales indicados en el párrafo anterior. Los aminoalcoholes comprenden aminoalcoholes con al menos un grupo amino que puede adicionarse con grupos isocianato, tales como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, isopropanolamina o metiletanolamina. Las poliaminas comprenden poliaminas con al menos dos grupos amino que pueden adicionarse con grupos isocianato, tales como, por ejemplo, etilendiamina, hexametildiamina, dietilentriamina, trietilentetramina.

Ejemplos de aminoalquiltrialcoxisilanos con un grupo amino primario que pueden usarse en la producción de las resinas de poliuretano según la invención son aminoetil y aminopropiltrialcoxisilanos con residuos alcoxilo C1 a C4 unidos a silicio. Ejemplos preferidos son los correspondientes compuestos de trimetoxi y trietoxisilano, en particular los compuestos de trimetoxisilano.

Los compuestos (III) monohidroxilados que pueden usarse en la producción de las resinas de poliuretano según la invención comprenden preferiblemente compuestos que no contienen un grupo X. Ejemplos de compuestos monohidroxilados preferidos de fórmula (III) son, en particular, (met)acrilato de hidroxietilo, los (met)acrilatos de hidroxipropilo e hidroxibutilo isoméricos, pero también aductos formados mediante la adición de (met)acrilato de glicidilo en ácido monocarboxílico R^5COOH , tal como ácido acético o ácido propiónico, o mediante la adición de ácido (met)acrílico en ésteres de glicidilo de un ácido monocarboxílico R^5COOH , en particular en ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos altamente ramificados tales como, por ejemplo, Cardura® E (de Resolution Performance Products, Hoogvliet, Países Bajos). Tal como se definió anteriormente en la fórmula (III), los compuestos (III) monohidroxilados pueden contener un grupo X con fórmula $[O(CH_2)_4]_q(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_y[O(CH_2)_5(CO)]_z$, en la que q = de 0 a 10, preferiblemente 0; x = de 0 a 20, preferiblemente 0; y = de 0 a 20, preferiblemente 0; z = de 0 a 10, preferiblemente 0. La secuencia de las subfórmulas indicadas con q, x, y y z puede variar a voluntad, y los índices q, x, y y z en cada caso indican sólo el número de veces de la subfórmula particular. En el caso de que al menos dos de los índices q, x, y y z no sean iguales a 0 o no sean iguales a 1, pueden presentarse subfórmulas idénticas en cualquier secuencia deseada o en forma de bloques de dos o más subfórmulas idénticas sucesivas. Ejemplos de compuestos (III) que contienen grupos X son los derivados formados mediante etoxilación, propoxilación, eterificación con poli-

tetrahidrofuranodiol y/o mediante reacción con caprolactona de los compuestos que se indicó anteriormente que eran ejemplos preferidos de compuestos monohidroxilados de fórmula (III).

Los compuestos (IV) que pueden usarse en la producción de las resinas de poliuretánrea según la invención comprenden (ciclo)alcano polioles de fórmula $R^4(OH)_{a+b+c}$ esterificados en $b + c$ grupos hidroxilo con ácido (met) acrílico, pudiéndose derivatizar los a grupos hidroxilo con grupos X. Los grupos X tienen el mismo significado que se explicó en el párrafo anterior en relación a los compuestos (III). Los compuestos (IV) no contienen preferiblemente ningún grupo X. Ejemplos de compuestos (IV) son mono y di(met)acrilato de trimetilolpropano, mono y di(met) acrilato de glicerol, di y tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra y penta(met)acrilato de dipentaeritritol o derivados de los mismos que contienen grupos X.

Los compuestos (A) adicionales que pueden adicionarse en grupos isocianato comprenden polioles, poliaminas o aminoalcoholes, por ejemplo, los polioles, poliaminas o aminoalcoholes ya mencionados anteriormente en conexión con la producción de prepolímeros de poliuretano isocianato-funcionales o prepolímeros de poliuretánrea isocianato-funcionales. Sin embargo, también pueden comprender compuestos que son monofuncionales con respecto a una reacción con grupos isocianato, tales como monoalcoholes o monoaminas primarias o secundarias. Tanto los monoalcoholes (A) como los polioles (A) pueden comprender, aparte de los grupos hidroxilo, grupos adicionales inertes hacia los grupos isocianato, por ejemplo, grupos carboxilo o grupos (met)acrilófilo. Ejemplos son compuestos tales como ácido málico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido tartárico, poliéster polioles que contienen grupos carboxilo, copolímeros (met)acrílicos simultáneamente hidroxilo y carboxi-funcionales, (met)acrilatos de hidroxialquilo, mono(met)acrilato de glicerol, di(met)acrilato de glicerol, mono(met)acrilato de trimetilolpropano, di (met)acrilato de trimetilolpropano.

Las resinas de poliuretánrea según la invención se producen en las condiciones convencionales conocidas por el experto en la técnica para la producción de poliuretanos o poliureas a partir de poliisocianatos y compuestos de poliol o poliamina, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de desde 20 hasta 100°C. En particular, la reacción se realiza con exclusión de humedad y, cuando no se usa un método libre de disolventes, usando disolventes que son inertes hacia los grupos isocianato y los grupos alcoxisilano.

Es obvio para el experto en la técnica en el área de la química del poliuretano o la poliurea que las resinas de poliuretánrea según la invención pueden variarse en muchos aspectos diferentes y en grados que difieren, por ejemplo, con respecto a la funcionalidad, masa molar, estructura, propiedades químicas y propiedades físicas tales como, por ejemplo, la temperatura de transición vítrea y la temperatura de fusión. El experto en la técnica es consciente de los medios y métodos disponibles para influir en tales características y por tanto propiedades técnicas. En particular, tales medios y métodos comprenden una selección apropiada de entre los materiales de partida descritos anteriormente con respecto a la naturaleza y cantidad y el tipo de control de la reacción durante la síntesis, por ejemplo, la secuencia y tasa de adición de los materiales de partida, y el control de temperatura.

Las resinas de poliuretánrea según la invención pueden usarse directamente, en particular como aglutinantes en composiciones que se curan con exposición a humedad, en particular con exposición a la humedad atmosférica. El curado se realiza en este caso mediante hidrólisis y condensación de los grupos trialcóxisilano de las fórmulas (I) y (II), respectivamente, con eliminación de alcohol y formación de puentes de siloxano. El curado por humedad puede realizarse en un amplio intervalo de temperatura de, por ejemplo, desde 20 hasta 200°C.

En el caso que las resinas de poliuretánrea según la invención también contengan, además de los grupos trialcóxisilano de fórmulas (I) y/o (II), grupos funcionales adicionales que están disponibles para reacciones de reticulación, también pueden formularse con las resinas de poliuretánrea las llamadas composiciones de curado doble.

Las composiciones de curado doble pueden ser composiciones de curado doble curables sólo térmicamente o composiciones que se curan con exposición a radiación de alta energía y térmicamente. Radiación de alta energía significa radiación UV (ultravioleta) o de haz de electrones.

Las composiciones de curado doble curables térmicamente se caracterizan por sistemas de agente aglutinante/de reticulación que, suministrándose energía térmica, es decir, calor, se curan mediante más de una, generalmente dos reacciones de reticulación diferentes.

Por ejemplo, si, aparte de las funciones trialcóxisilano de los grupos (I) y/o (II), las resinas de poliuretánrea según la invención contienen adicionalmente grupos hidroxilo, las composiciones catalizadas formuladas con las mismas pueden curarse como un sistema de curado doble por autorreticulación tanto mediante el curado por humedad ya explicado anteriormente como mediante condensación de los grupos hidroxilo y trialcóxisilano.

Si, aparte de las funciones trialcóxisilano de los grupos (I) y/o (II), las resinas de poliuretánrea contienen adicionalmente, por ejemplo, grupos (met)acrilófilo, las composiciones formuladas con las mismas, que contienen iniciadores de radicales libres térmicos, tales como iniciadores azo o de peróxido, pueden curarse térmicamente mediante polimerización por radicales libres de los grupos (met)acrilófilo y también térmicamente mediante el curado por humedad ya explicado anteriormente.

ES 2 295 759 T3

Las composiciones de curado doble que se curan térmicamente y con exposición a radiación de alta energía se caracterizan por sistemas de agente aglutinante/de reticulación que contienen componentes o grupos que permiten el curado térmico así como el curado con exposición a radiación de alta energía. Por ejemplo, si, aparte de las funciones trialcoxisilano de los grupos (I) y/o (II), las resinas de poliuretana segun la invención contienen grupos (met) acrilófilo, las composiciones formuladas con las mismas pueden curarse térmicamente mediante el curado por humedad ya descrito anteriormente y mediante la polimerización por radicales libres de los grupos (met)acrilófilo, mediante irradiación con radiación por haz de electrones o, si las composiciones contienen fotoiniciadores, mediante irradiación con radiación UV.

Las composiciones que contienen las resinas de poliuretana segun la invención como aglutinantes pueden ser composiciones basadas en disolventes o libres de disolventes, por ejemplo composiciones de adhesivos, sellantes y/o en particular de recubrimiento, por ejemplo composiciones de recubrimiento líquidas basadas en disolventes o libres de disolventes o recubrimientos en polvo. Aparte de los aglutinantes de resina de poliuretana, las composiciones contienen opcionalmente aglutinantes adicionales junto con constituyentes convencionales conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo, agentes de reticulación adecuados para los aglutinantes, pigmentos, diluentes, catalizadores y/o aditivos.

En el caso de que no se usen directamente como aglutinante, las resinas de poliuretana segun la invención también pueden modificarse químicamente antes de que se usen como aglutinantes.

Por ejemplo, las funciones trialcoxisilano de los grupos (I) y (II) respectivamente pueden hidrolizarse mediante reacción con agua, en la que, dependiendo del control de la reacción, se obtienen resinas de poliuretana que contienen grupos siloxano y/o grupos silanol, que pueden convertirse en dispersiones acuosas mediante la adición de cantidades apropiadas de agua, en particular si las resinas de poliuretana segun la invención contienen grupos hidrófilos, tales como grupos poli(óxido de etileno) o grupos iónicos o grupos que pueden convertirse en grupos iónicos mediante neutralización.

Es posible la modificación química de las resinas de poliuretana segun la invención sin usar agua, por ejemplo, si las resinas de poliuretana contienen grupos funcionales que están disponibles para reacciones químicas. En este caso, la funcionalidad puede modificarse o pueden realizarse desfuncionalizaciones mediante una reacción análoga a una polimérica.

El siguiente ejemplo ilustra la producción y el uso de las resinas de poliuretana segun la invención a modo de ejemplo de un recubrimiento en polvo de curado doble que se cura térmicamente y con exposición a radiación de alta energía.

Ejemplo

a) Se introdujeron inicialmente 170 pep (partes en peso) de diisocianato de isoforona, 0,40 pep de metilhidroquinona y 0,10 pep de dilaurato de dibutilestano en un matraz de tres bocas de 1 litro, equipado con un agitador, un termómetro y un embudo de goteo y se calentó hasta 65°C. A 65°C, se añadieron 61 pep de butiletilpropanodiol de tal manera que la temperatura no excedió de 80°C. Se mantuvo la temperatura a 80°C hasta que se obtuvo un índice de NCO (porcentaje en peso de grupos NCO calculado como un PM de 42) inferior al 13,9%. Se añadieron entonces 88,5 pep de acrilato de hidroxietilo gota a gota de tal manera que la temperatura no excedió de 90°C. Se mantuvo la temperatura a 90°C durante 3 h (horas) adicionales hasta que el índice de NCO descendió por debajo del 0,1%. Se añadieron entonces 61,50 pep de aminopropiltrimetoxisilano (Dynasilan® AMEO de Degussa) gota a gota de tal manera que la temperatura no excedió de 100°C. Al completarse la adición, se añadieron 76,5 pep de diisocianato de isoforona gota a gota de tal manera que la temperatura no excedió de 100°C. Al completarse la adición, se calentó la mezcla de reacción hasta 120°C y se mantuvo a esta temperatura hasta que se obtuvo un índice de NCO inferior al 3,2%. A 120°C, se añadieron gota a gota 31 pep de acrilato de hidroxietilo y después 11 pep de monoacrilato de butanodiol de tal manera que la temperatura de reacción no subió por encima de 125°C. Una vez que se había obtenido un índice de NCO inferior al 0,1%, se vertió la mezcla de reacción en un placa plana de aluminio y se rompió una vez que se había solidificado.

La resina quebradiza resultante tenía un peso molecular promedio en número Mn de 1700, un Pm promedio en peso de 3800 y una transición vítrea determinada mediante DSC de 29-41°C.

b) Se mezcló previamente y se extruyó una mezcla molida de los siguientes componentes:

92,5 pep del aglutinante del ejemplo a) anterior

1,0 pep de Irgacure® 2959 (fotoiniciador de Ciba)

2,0 pep de Powdermate 486 CFL (aditivo nivelador de Troy Chemical Company)

1,5 pep de Tinuvin® 144 (estabilizador frente a la luz HALS de Ciba)

1,5 pep de Tinuvin® CGL 1545 (absorbente de UV de Ciba)

1,5 pep de ácido p-toluenosulfónico bloqueado con diisopropilamina.

ES 2 295 759 T3

Se produjo un agente de recubrimiento transparente en polvo después de enfriar, triturar y tamizar la mezcla molida.

5 c) Se pulverizó el agente de recubrimiento transparente en polvo del ejemplo b) anterior en un espesor de capa de 80 μm sobre paneles de acero recubiertos con un imprimador de electrodeposición convencional, tapaporos y capa de base (evaporizado instantáneamente) y, una vez fundido, se coció durante 20 minutos a 140°C (temperatura objetivo) a una humedad atmosférica relativa del 55%.

10 d) Inmediatamente después de sacar del horno de cocción, se sometieron algunos de los paneles de prueba cocidos y recubiertos con polvo del ejemplo c) anterior a un curado adicional mediante irradiación UV (emisor de mercurio de presión media de Fusion, 240 W/cm, salida de potencia del 100%, a una distancia emisor de radiación UV/objeto de 16 cm, a una velocidad de cinta de 3 m/min; correspondiente a una intensidad de radiación de 500 mW/cm² y una dosis de radiación de 1500 mJ/cm²).

15 La siguiente tabla muestra las propiedades técnicas de los recubrimientos resultantes.

15

20

25

	Sólo térmico	Térmico + UV
Resistencia al rayado de Amtec	50	85
Prueba de xileno	OK	OK
Prueba de acidez	15	25

30

Métodos de prueba

Resistencia al rayado de Amtec, establecida como el brillo residual después de reflujó en %:

35

40

Se midió el brillo residual en % (razón de brillo inicial de la superficie de recubrimiento transparente con respecto a su brillo tras rayar por lavado, realizándose la medición del brillo en cada caso a un ángulo de iluminación de 20°). Se realizó el rayado por lavado usando un sistema de lavado de coches del laboratorio Amtec Kistler (véase. Th. Klimmasch y Th. Engbert, Entwicklung einer einheitlichen Laborprüfmethode für die Beurteilung der Waschstraßenbeständigkeit von Automobil-Decklacken [desarrollo de un método de prueba de laboratorio convencional para evaluar la resistencia de los recubrimientos superiores de automóviles a sistemas de lavado de coches], en reuniones DFO 32, páginas 59 a 66, seminarios de tecnología, reuniones del seminario del 29-30.4.97 en Colonia, publicado por Deutsche Forschungsgesellschaft für Oberflächenbehandlung e.V., Adersstraße 94, 40215 Düsseldorf).

Prueba de xileno

45

Breve descripción: se coloca un papel de filtro empapado con xileno sobre la película de recubrimiento y se cubre con un vidrio de reloj durante 10 minutos. Evaluación: OK = sin cambio visible.

Prueba de acidez

50

Breve descripción: a 65°C, se colocan gotas de 50 μl de ácido sulfúrico al 36% a intervalos de 1 minuto durante 30 minutos sobre la película de recubrimiento.

Evaluación: destrucción de la película después de x (0-30) minutos.

55

60

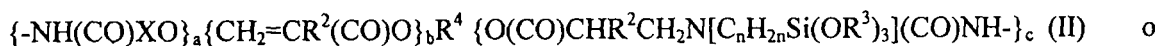
65

REIVINDICACIONES

1. Resinas de poliuretana que comprenden al menos un grupo de fórmula (I)

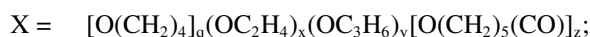


o al menos un grupo de fórmula (II)



cualquier mezcla de (I) y (II);

en las que



q = de 0 a 10;

x = de 0 a 20;

y = de 0 a 20;

z = de 0 a 10;

n = 2 ó 3;

a = 1 ó 2;

b = de 0 a 4;

c = de 1 a 5;

R¹ = -C₂H₄-, -C₃H₆-, -C₄H₈-, -CH(CH₂O(CO)R⁵)CH₂- o -CH₂CH(O(CO)R⁵)CH₂-;

R² = H o CH₃;

R³ = alquilo C₁ a C₄;

R⁴ = residuo de hidrocarburo saturado a + b + c-valente de un (ciclo)alcano poliol con a + b + c grupos hidroxilo;

R⁵ = un residuo ácido de un ácido monocarboxílico,

con la condición de que a + b + c = de 3 a 6 y en las que la secuencia de las subfórmulas indicadas con q, x, y y z puede variarse a voluntad y q, x, y y z en cada caso indican simplemente el número de veces de las subfórmulas particulares contenidas en las fórmulas (I) y (II).

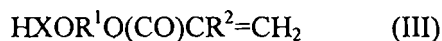
2. Resinas de poliuretana según la reivindicación 1, en las que los grupos (I) o (II) o (I) y (II) están presentes en una cantidad que corresponde a un contenido en silicio del 1,4 al 5% en peso.

3. Resinas de poliuretana según la reivindicación 1 ó 2, en las que las resinas de poliuretana contienen al menos un grupo funcional adicional además de los grupos (I) y/o (II).

4. Resinas de poliuretana según la reivindicación 3, en las que el al menos un grupo funcional adicional se selecciona del grupo que consiste en grupos isocianato, grupos carboxilo, grupos (met)acrilóilo, grupos hidroxilo y funciones trialcóxisilano que están presentes de manera distinta a como un constituyente de los grupos (I) o (II).

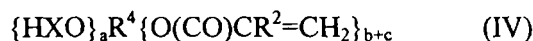
5. Procedimiento para la producción de las resinas de poliuretana según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas sucesivas de:

a) reacción de un aminoalquiltrialcóxisilano que comprende un grupo amino primario con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula (III)

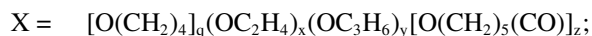


ES 2 295 759 T3

y compuestos de fórmula (IV)



5 en las que



10 $q =$ de 0 a 10;

$x =$ de 0 a 20;

$y =$ de 0 a 20;

15 $z =$ de 0 a 10;

$n =$ de 2 a 3;

20 $a =$ 1 ó 2;

$b =$ de 0 a 4;

$c =$ de 1 a 5;

25 $\text{R}^1 =$ $-\text{C}_2\text{H}_4-$, $-\text{C}_3\text{H}_6-$, $-\text{C}_4\text{H}_8-$, $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})\text{R}^5)\text{CH}_2-$ o $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{O}(\text{CO})\text{R}^5)\text{CH}_2-$;

$\text{R}^2 =$ H o CH_3 ;

30 $\text{R}^3 =$ alquilo C_1 a C_4 ;

$\text{R}^4 =$ residuo de hidrocarburo saturado $a + b + c$ -valente de un (ciclo)alcano poliol con $a + b + c$ grupos hidroxilo;

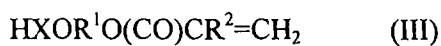
35 $\text{R}^5 =$ residuo ácido de un ácido monocarboxílico, con la condición de que $a + b + c =$ de 3 a 6 y en las que la secuencia de las subfórmulas indicadas con q , x , y y z puede variarse a voluntad y q , x , y y z en cada caso indican simplemente el número de veces de las subfórmulas particulares contenidas en las fórmulas (III) y (IV),

para formar al menos un preaducto simultáneamente hidroxilo, amino secundario y trioxisilano-funcional,

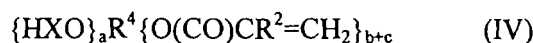
40 b) reacción del al menos un preaducto formado en la etapa a) con un componente de isocianato seleccionado del grupo que consiste en prepolímero de poliuretano poliisocianato, isocianato-funcional, prepolímero de poliuretanurea isocianato-funcional y combinaciones de los mismos con consumo de los grupos hidroxilo y amino secundario del al menos un preaducto.

45 6. Procedimiento para la producción de las resinas de poliuretanurea según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas sucesivas de:

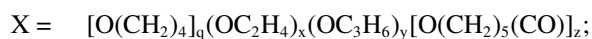
50 a) reacción de un componente de isocianato seleccionado del grupo que consiste en prepolímero de poliuretano poliisocianato, isocianato-funcional, prepolímero de poliuretanurea isocianato-funcional y combinaciones de los mismos con al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en compuestos de fórmula (III)



55 y compuestos de fórmula (IV)



60 en las que



65 $q =$ de 0 a 10;

$x =$ de 0 a 20;

ES 2 295 759 T3

y = de 0 a 20;

z = de 0 a 10;

5 n = 2 ó 3;

a = 1 ó 2;

b = de 0 a 4;

10 c = de 1 a 5;

$R^1 = -C_2H_4-, -C_3H_6-, -C_4H_8-, -CH(CH_2O(CO)R^5)CH_2-$ o $-CH_2CH(O(CO)R^5)CH_2-$;

15 $R^2 = H$ o CH_3 ;

$R^3 =$ alquilo C_1 a C_4 ;

$R^4 =$ residuo de hidrocarburo saturado a + b + c-valente de un (ciclo)alcano poliol con a + b + c grupos hidroxilo;

20 $R^5 =$ residuo ácido de un ácido monocarboxílico,

con la condición de que a + b + c = de 3 a 6 y en las que la secuencia de las subfórmulas indicadas con q, x, y y z puede variarse a voluntad y q, x, y y z en cada caso indican simplemente el número de veces de las subfórmulas particulares contenidas en las fórmulas (III) y (IV), con consumo de los grupos isocianato,

25 b) adición de aminoalquiltrialcoxisilano con el grupo amino primario nucleófilo en grupos (met)acrilófilo del producto de reacción obtenido en la etapa (a) con consumo completo de los grupos amino primario y conversión en grupos amino secundario,

30 c) reacción del producto de reacción obtenido en la etapa b) con un componente de isocianato adicional seleccionado del grupo que consiste en prepolímero de poliuretano poliisocianato, isocianato-funcional, prepolímero de poliuretanurea isocianato-funcional y combinaciones de los mismos con formación de puentes de urea.

35 7. Composiciones que contienen al menos una resina de poliuretanurea según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

8. Composiciones según la reivindicación 7, seleccionadas del grupo que consiste en composiciones de recubrimiento, adhesivos y sellantes.

40

45

50

55

60

65