(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 321 946**

(51) Int. Cl.:
C08G 69/02 (2006.01)
C07C 233/00 (2006.01)
C07C 269/04 (2006.01)
C07C 271/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04789122 .1**
(96) Fecha de presentación : **27.09.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1670849**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2006**

(54) Título: **Derivados de aspartato y procedimiento para su preparación.**

(30) Prioridad: **03.10.2003 US 678491**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2009

(73) Titular/es: **Bayer MaterialScience L.L.C.**
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741, US

(72) Inventor/es: **Roesler, Richard, R.;**
Wicks, Douglas, A.;
Wayt, Terrell, Dean;
Long, Brian;
Danielmeier, Karsten y
Gambino, Charles, A.

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Derivados de aspartato y procedimiento para su preparación.

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a aspartatos novedosos, a un procedimiento para prepararlos a partir de aminas primarias y maleatos y a su uso como componentes reactivos para poliisocianatos en composiciones de recubrimiento de poliuretano de dos componentes y para preparar prepolímeros de poliuretano.

Son conocidas composiciones de recubrimiento de dos componentes que contienen, como aglutinante, un componente poliisocianato combinado con uno o más compuestos reactivos con isocianato. Son adecuadas para preparar recubrimientos de alta calidad que son duros, elásticos, resistentes a la abrasión, resistentes a disolventes y resistentes a la intemperie.

Las poliaminas secundarias que contienen grupos éster se han establecido en la industria del recubrimiento de superficie de dos componentes. Son particularmente adecuadas, en combinación con poliisocianatos de laca, como aglutinantes en composiciones de recubrimiento ricas en sólidos bajas en disolvente o exentas de disolvente porque proporcionan una rápida curación de los recubrimientos a bajas temperaturas. Estas poliaminas secundarias son poliaspartatos y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. 5.126.170, 5.214.086, 5.236.741, 5.243.012, 5.364.955, 5.412.056, 5.623.045, 5.736.604, 6.183.870, 6.355.829, 6.458.293 y 6.482.333 y la solicitud de patente europea publicada 667.362. Además, son también conocidos aspartatos que contienen grupos aldimina (véanse las patentes de EE.UU. 5.489.704, 5.559.204 y 5.847.195). Se describe también en las patentes anteriormente identificadas su uso como componente reactivo con isocianato único o mezclado con otros componentes reactivos con isocianato en composiciones de recubrimiento de dos componentes.

El procedimiento para preparar estos poliaspartatos es la reacción de las correspondientes poliaminas primarias con maleatos o fumaratos correspondientes a la fórmula

$$R_3OOC - C(R_1) = C(R_2) - COOR_4$$

en la que R_1, R_2, R_3 y R_4 son grupos orgánicos idénticos o diferentes, dando como resultado la formación de poliaminas secundarias. Debido a efectos estéricos, estructurales y electrónicos, estos grupos amino secundarios tienen una reactividad suficientemente reducida frente a grupos isocianato para ser mezclables con poliisocianatos de manera fiable y sencilla.

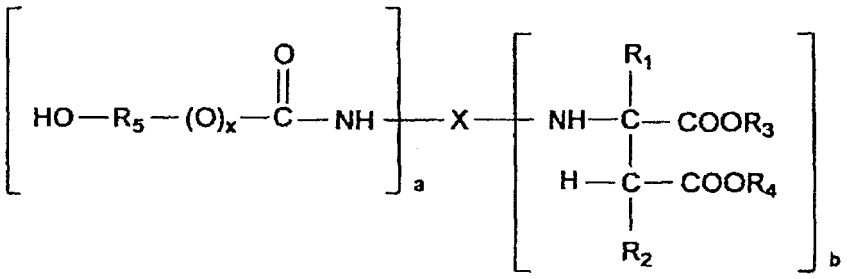
La reacción que se usa para preparar poliaspartatos es la adición de aminas primarias al doble enlace C-C activado en compuestos de vinilcarbonilo, que se ha descrito en la bibliografía (véanse *Chem. Ber.* 1946, 38, 83; Houben Weyl, "Meth. d. Org. Chemie", vol. 11/1, 272 (1957); *Usp. Chimii* 1969, 38, 1933). Sin embargo, se ha encontrado que esta reacción no procede hasta la terminación durante el transcurso del procedimiento de síntesis real (por ejemplo, 24 horas con agitación a 60ºC). La extensión real de la reacción depende del tipo de poliamina primaria. Por tanto, el grado de conversión (medido mediante la concentración de maleato libre no convertido y fumarato, en el que redispone el maleato en presencia de catalizadores básicos) después 1 día con 1,6-hexenodiamina es de aproximadamente 90 a 93%. El grado de conversión después de 1 día con una poliamina cicloalifática que tiene grupos amino primarios estéricamente impedidos, concretamente 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, es sólo de 77%. Se consigue la conversión completa o esencialmente completa sólo después de varios días o, en el caso de 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, sólo después de varios meses.

En una producción comercial típica, se procesa la reacción durante 16 horas, cuando la conversión está completa a entre 75 y 95%, dependiendo de la amina usada. Se tamborea el material "inacabado" y se mantiene en almacenamiento hasta que se completa la reacción. Esto lleva típicamente entre dos semanas y seis meses.

La patente de EE.UU. 5.821.326 describe el uso de ciertos compuestos de anillo aromático de 5 miembros como catalizador para acelerar la preparación de los aspartatos.

Descripción de la invención

La presente invención está dirigida a aspartatos novedosos de fórmula:



en la que

X representa un residuo orgánico m-valente obtenido retirando los grupos amino primarios de una poliamina que tiene grupos amino unidos de forma (ciclo)alifática y un peso molecular numérico medio de 60 a 6.000, y que puede contener grupos funcionales adicionales que son reactivos con grupos isocianato o son inertes a grupos isocianato a temperaturas de hasta 100ºC,

m representa un entero de 2 a 6,

R_1 y R_2 pueden ser idénticos o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes frentes a grupos isocianato a una temperatura de 100ºC o menor (ambos son preferiblemente hidrógeno),

R_3 y R_4 pueden ser idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100ºC o menor (preferiblemente C_1 a C_8 y lo más preferiblemente metilo o etilo),

R_5 representa un miembro seleccionado del grupo constituido por C_2H_4, C_3H_6 y C_5H_{10},

a y b representan enteros de 1 a 5, a condición de que m, la suma de a y b, sea de 2 a 6 y de que

x sea 1 cuando R_5 representa C_2H_4 o C_3H_6 y represente 0 cuando R_5 representa C_5H_{10}.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar aspartatos de la fórmula anterior que comprende:

A) hacer reaccionar a una temperatura de 0 a 100ºC en disolución o en ausencia de un disolvente y a una relación de equivalentes de grupos amino primarios en el componente a) a dobles enlaces C=C en el componente b) de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 3,0:1

a) poliaminas correspondientes a la fórmula (II)

$$X[-NH_2]_m \qquad \text{(II)}$$

con

b) compuestos correspondientes a la fórmula (III)

$$R_3OOC - C(R_1) = C(R_2) - COOR_4 \qquad \text{(III)}$$

en la que

X, R_1, R_2, R_3 y R_4 son como se definen anteriormente, y

m representa un entero de 2 a 6, y

B) hacer reaccionar el producto resultante con un compuesto seleccionado del grupo constituido por carbonato de etileno, carbonato de propileno y ε-caprolactona.

La presente invención se refiere también a una composición de recubrimiento de dos componentes que contiene, como aglutinante

a) un componente poliisocianato, y

b) un componente reactivo con isocianato que contiene

b1) un compuesto correspondiente a la fórmula (I) y

b2) opcionalmente otros compuestos reactivos con isocianato,

en la que la relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato es de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 2,0:1, y opcionalmente aditivos conocidos en la tecnología de recubrimientos de superficie.

Finalmente, la presente invención se refiere también a prepolímeros que contienen estructuras de urea, uretano, alofanato y/o biuret, que están basadas en el producto de reacción de poliisocianatos con los aspartatos de la invención, opcionalmente mezclados con uno o más componentes reactivos con isocianato.

Las poliaminas útiles en la presente memoria incluyen i) aminas de alto peso molecular que tienen pesos moleculares de 400 a aproximadamente 10.000, preferiblemente de 800 a aproximadamente 6.000, y ii) aminas de bajo peso molecular que tienen pesos moleculares por debajo de 400. Los pesos moleculares son pesos moleculares numéricos medios (Mn) y se determinan mediante análisis de grupo terminal (índice de NH). Son ejemplos de estas poliaminas aquellas en las que los grupos amino están unidos a átomos de carbono alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos.

Los compuestos de partida de poliamina de bajo peso molecular adecuados incluyen etilendiamina, 1,2- y 1,3-propanodiamina, 2-metil-1,2-propanodiamina, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3- y 1,4-butanodiamina, 1,3- y 1,5-pentanodiamina, 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,6-hexanodiamina, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetil-1,6-hexanodiamina, 1,7-heptanodiamina, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilenodiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 3,3'-dialquil-4,4'-diaminodiciclohexilmetanos (tales como 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano y 3,3'-dietil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano), 1,3- y/o 1,4-ciclohexanodiamina, 1,3-bis(metilamino)ciclohexano, 1,8-p-mentanodiamina, hidrazina, hidrazidas de ácidos semicarbazidocarboxílicos, bishidrazidas, bis-semicarbazidas, fenilendiamina, 2,4- y 2,6-toluilendiamina, 2,3- y 3,4-toluilendiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodifenilmetano, polifenilenpolimetilenpoliaminas de alta funcionalidad obtenidas mediante reacción de condensación de anilina/formaldehído, *N,N,N*-tris-(2-aminoetil)amina, guanidina, melamina, *N*-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, 3,3'-diaminobencidina, polioxipropilenaminas, polioxietilenaminas, 2,4-bis-(4'-aminobencil)anilina y mezclas de los mismos.

Las poliaminas preferidas son 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA), bis-(4-aminociclohexil)metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 1,6-diaminohexano, 2-metilpentametilendiamina y etilendiamina.

Las poliaminas de alto peso molecular adecuadas corresponden a los compuestos polihidroxílicos usados para preparar los prepolímeros de NCO, con la excepción de que los grupos hidroxilo terminales se convierten en grupos amino mediante aminación o haciendo reaccionar los grupos hidroxilo con un diisocianato e hidrolizando posteriormente el grupo isocianato terminal a un grupo amino. Las poliaminas de alto peso molecular preferidas son poliéteres terminados en amina tales como resinas Jeffamine disponibles en Huntsman.

Los ésteres de ácido maleico o fumárico opcionalmente sustituidos adecuados para uso en la preparación de los aspartatos son aquellos correspondientes a la fórmula

$$R_3OOC - C(R_1) = C(R_2) - COOR_4$$

en la que R_1, R_2, R_3 y R_4 son como se definen anteriormente. Los ejemplos incluyen ésteres dimetílico, dietílico y di-n-butílico y alquílicos mixtos de ácido maleico y ácido fumárico y sus correspondientes ésteres de ácido maleico o fumárico sustituidos con metilo en la posición 2 y/o 3. Los maleatos o fumaratos adecuados para preparar los aspartatos de la presente invención incluyen maleatos de dimetilo, dietilo, di-n-propilo, diisopropilo, di-n-butilo y di-2-etilhexilo, maleato de metiletilo o los correspondientes fumaratos.

Los aspartatos de la presente invención se preparan haciendo reaccionar en primer lugar el componente (a) con el componente (b) a temperaturas de 0 a 100ºC, preferiblemente 20 a 80ºC, y más preferiblemente 20 a 60ºC, en los que (i) la relación de equivalentes de grupos amino primarios en el componente a) a equivalentes de doble enlace C=C en el componente b) es de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 3,0:1, preferiblemente de aproximadamente 1,1:1 a aproximadamente 2,0:1. El tiempo de reacción puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas, dependiendo del tipo de poliamina y de la concentración residual máxima deseada de reactivos en la mezcla de reacción. Se hace reaccionar entonces el producto resultante con un compuesto seleccionado del grupo constituido por carbonato de etileno, carbonato de propileno y ε-caprolactona. Esta segunda reacción se realiza típicamente a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 100ºC, durante tiempos en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas. La relación de reactivos se elige de modo que esté presente un mol de carbonato de etileno, carbonato de propileno o ε-caprolactona por cada grupo amino no reaccionado.

El procedimiento para preparar los aspartatos de la presente invención puede efectuarse en disolución o en ausencia de disolvente. El disolvente puede añadirse también después del procedimiento de síntesis, por ejemplo, para reducir la viscosidad. Los disolventes adecuados incluyen cualquier disolvente orgánico, preferiblemente aquellos conocidos por la tecnología de recubrimiento de superficie. Los ejemplos incluyen acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetato de n-butilo, acetato de metoxipropilo, tolueno, xileno y disolventes aromáticos superiores (tales como disolventes Solvesso de Exxon).

Los aspartatos preparados según la invención pueden usarse directamente como componentes reactivos para poliisocianatos después de concluir el procedimiento de síntesis.

Un uso de los aspartatos de la presente invención es para preparar recubrimientos de composiciones de recubrimiento de dos componentes que contienen, como aglutinante:

a) un componente poliisocianato, y

b) un componente reactivo con isocianato que contiene

b1) los aspartatos de la invención y

b2) opcionalmente otros componentes reactivos con isocianato conocidos.

Los componentes poliisocianato a) adecuados son conocidos e incluyen los poliisocianatos conocidos por la química del poliuretano, por ejemplo, poliisocianatos de bajo peso molecular y poliisocianatos de laca preparados a partir de estos poliisocianatos de bajo peso molecular. Se prefieren poliisocianatos de laca, que son conocidos por la tecnología de recubrimiento de superficie. Estos poliisocianatos de laca contienen grupos biuret, grupos isocianurato, grupos alofanato, grupos uretdiona, grupos carbodiimida y/o grupos uretano, y se preparan preferiblemente a partir de poliisocianatos (ciclo)alifáticos.

Los poliisocianatos de bajo peso molecular adecuados para uso según la presente invención o para preparar los poliisocianatos de laca son aquellos que tienen un peso molecular de 140 a 300, tal como 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,4- y/o 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-3(4)-isocianatometilciclohexano (IMCI), 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluilendiisocianato (H_6TDI), 2,4- y/o 4,4'-diisocianatodifenilmetano o mezclas de estos isómeros con sus homólogos superiores (que pueden obtenerse de manera conocida mediante la fosgenación de condensados de anilina/formaldehído), 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno y mezclas de los mismos. No se prefiere el uso de los poliisocianatos de bajo peso molecular mismos. También los poliisocianatos de laca preparados a partir de poliisocianatos aromáticos tales como 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno, son menos preferidos. Los poliisocianatos de laca que contienen grupos uretano están basados preferiblemente en compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular que tienen pesos moleculares de 62 a 300, tales como etilenglicol, propilenglicol y/o trimetilolpropano.

Los poliisocianatos de laca preferidos para uso como componente a) son aquellos basados en 1,6-hexametilendiisocianato y tienen un contenido de NCO de 16 a 24% en peso, y una viscosidad máxima a 23ºC de 10.000, preferiblemente 3.000 mPa.s.

El componente b1) se selecciona de los aspartatos de la presente invención. Preferiblemente, X representa un grupo hidrocarburo divalente obtenido retirando los grupos amino de 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometilciclohexano (IPDA), 4,4'-diaminociclohexilmetano (HMDI), 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano (Lasomin® C260, BASF), hexahidro-2,4- y/o 2,6-diaminotolueno (H_6TDA), isómeros de C-monometildiaminodiciclohexilmetanos, 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina (AMCA), hexanodiamina o 2-metil-5-pentanodiamina.

Los compuestos de partida b1) particularmente preferidos incluyen aquellos aspartatos en que R_3 y R_4 representan grupos alquilo C_1 a C_8 tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o 2-etilhexilo.

Los componentes de partida b2) opcionales son compuestos conocidos que contienen al menos dos grupos reactivos con isocianato, incluyendo grupos que reaccionan con grupos isocianato bajo el efecto de humedad y/o calor. Los ejemplos incluyen poliacrilatos y poliolésteres hidroxifuncionales. Pueden usarse también mezclas de estos compuestos.

En los aglutinantes usados según la invención, se seleccionan las cantidades de componentes a), b1) y (opcionalmente) b2) de tal modo que la relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato sea de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 2,0:1, y preferiblemente de aproximadamente 0,8:1 a aproximadamente 1,2:1.

Los aglutinantes según la invención se preparan mezclando los componentes individuales en ausencia de un disolvente o en presencia de los disolventes que se usan convencionalmente en tecnología de recubrimiento de superficie de poliuretano. Los disolventes adecuados incluyen acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, meti-

lisobutilcetona, metiletilcetona, xileno, *N*-metilpirrolidona, alcoholes de petróleo, clorobenceno, disolvente Solvesso o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la relación en peso de componentes aglutinantes a) y b) a disolvente en las composiciones de recubrimiento según la invención es de aproximadamente 40:60 a aproximadamente 100:0, más preferiblemente de aproximadamente 60:40 a aproximadamente 90:10.

Las composiciones de recubrimiento pueden contener también aditivos conocidos de la tecnología de recubrimiento de superficie. Estos incluyen pigmentos, cargas, agentes de control de flujo, catalizadores y agentes antisedimentación.

Las propiedades de los recubrimientos obtenidos a partir de las composiciones de recubrimiento según la invención pueden ajustarse mediante la selección apropiada del tipo y relaciones de los componentes de partida a), b1) y b2).

Las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a cualquier sustrato en una sola capa o en varias capas mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante pulverización, pintado, inmersión, anegación o usando rodillos o dispersores. Las composiciones de recubrimiento según la invención son adecuadas para preparar recubrimientos sobre sustratos tales como metales, plásticos, madera o vidrio. Las composiciones de recubrimiento son especialmente adecuadas para recubrimiento de láminas de acero, que se usa para la producción de carcasas de vehículos, máquinas, paneles de chapado, barriles y contenedores. Los sustratos pueden proporcionarse con capas de imprimación adecuadas antes de aplicar las composiciones de recubrimiento según la invención. El secado de los recubrimientos puede tener lugar a una temperatura de aproximadamente 0 a 160ºC.

El procedimiento para producir recubrimientos usando los aspartatos de la presente invención puede usarse también para la producción de prepolímeros que contienen estructuras de urea, uretano, alofanato y/o biuret.

Los aspartatos de la presente invención pueden usarse directamente después de la terminación del procedimiento de síntesis porque, en contraposición con los aspartatos de la técnica anterior, se consigue un grado de conversión aproximadamente completo. Como resultado de la baja concentración de maleatos, fumaratos y grupos amino primarios, estos productos no son toxicológica ni fisiológicamente dañinos, exhiben también una reactividad razonable, en contraposición con vigorosa, hacia isocianatos. Debido a su baja viscosidad, son una alternativa más que adecuada, como diluyentes reactivos, a los disolventes orgánicos contaminantes del ambiente usados anteriormente y por lo tanto pueden usarse en composiciones de recubrimiento de dos componentes de alta calidad ricas en sólidos bajas en disolvente o incluso exentas de disolvente.

Todas las partes y porcentajes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se equipó un matraz de fondo redondo con agitador, manta calefactora, entrada de nitrógeno, termopar y embudo de adición. Se añadieron 210 g (2 eq) de bis(para-aminociclohexil)metano (PACM) al matraz a temperatura ambiente. Se añadieron 172 g (1 eq) de maleato de dietilo a través del embudo de adición durante un periodo de 30 minutos. La temperatura del matraz subió a 35ºC. Se calentó la reacción a 60ºC y se mantuvo durante 7 horas, en cuyo momento el índice de insaturación era de 0,69 mg de ácido maleico por g de resina, indicando un 99% de reacción. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se añadieron 102 g (1 eq) de carbonato de propileno durante un periodo de media hora. Se aumentó la temperatura a 60ºC y se mantuvo durante una hora y media, cuando el índice de amina era de 116 (teórico 116,2). El producto tenía una viscosidad a 25ºC de 52.000 mPa.s.

Ejemplo 2

Se repitió el procedimiento anterior, excepto porque se usaron 116 g (2 eq) de hexanodiamina (HDA). El índice de amina era de 149 (teórico 143,6). El producto tenía una viscosidad a 25ºC de 850 mPa.s.

Ejemplos 3 y 4

Se prepararon recubrimientos con 100% de sólidos combinando con Desmodur® N 3300 (Desmodur® N3300 es un trímero basado en hexanodiisocianato que tiene un contenido de NCO de aproximadamente 22%, una viscosidad a 25ºC de aproximadamente 2500 mPa.s y un peso equivalente de NCO de aproximadamente 193, comercialmente disponible en Bayer MaterialScience LLC). Se mezclaron las resinas con Desmodur® N 3300 a un NCO/(OH-NH)= 1,05. Se agitaron dos veces los materiales para asegurar un mezclado apropiado. Los materiales y cantidades usados eran como se indican en la siguiente tabla.

	Hidroxiaspartato basado en PACM	Diaspartato basado en PACM/DEM*
Ejemplo	3	4
Aspartato del ejemplo 1	242 g (1,0 eq)	-
Aspartato de comp.	-	277 (1,00 eq)
Desmodur® N3300	205 g (1,05 eq)	205 g (1,05 eq)
Vida útil	4-5 min	15-20 min
Tiempos de secado endurecido	Más de 6 horas	0,5 horas
Dureza Shore D	52	82

* el aspartato de comparación era el producto de reacción de un mol de PACM y dos moles de maleato de dietilo

Se midió el punto final de la vida útil como el punto en que el material se había curado suficientemente para levantar la cubeta fácilmente con agitación. Los tiempos de secado se realizaron en una sala de temperatura-humedad constante usando un medidor de 6 horas para secado endurecido. La dureza se realizó un día después del curado usando un sensor Shore D.

Ejemplo 5

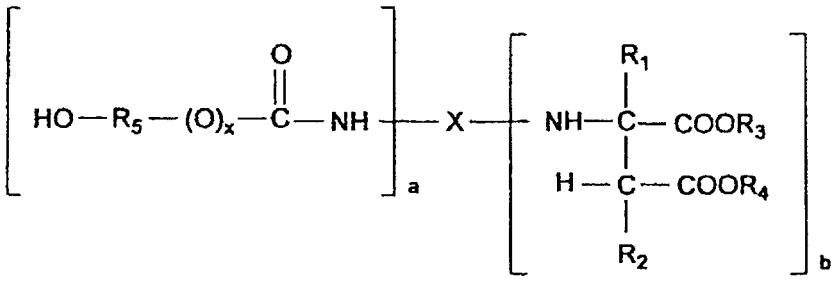
Se equipó un matraz de fondo redondo con agitador, manta calefactora, entrada de nitrógeno, termopar y embudo de adición. Se añadieron 58 g (1,00 eq) de Dytek® A (disponible en Invista Inc.) al matraz a temperatura ambiente. Se añadieron 86,0 g (0,5 eq) de maleato de dietilo de una vez. La temperatura del matraz subió a 35ºC. Se calentó la reacción a 60ºC y se mantuvo durante 5,5 horas, en cuyo momento el índice de insaturación era de 0,35 mg de ácido maleico por g de resina, indicando 99% de reacción. Se añadieron 57,2 g (0,5 eq) de ε-caprolactona de una vez y se calentó a 60ºC durante 5 días. El índice de viscosidad final era de 0, indicando 100% de reacción. El índice de amina era de 143 (teórico 139), el producto tenía una viscosidad a 25ºC de 300 mPa.s.

Ejemplo 6

Se equipó un matraz de fondo redondo con agitador, manta calefactora, entrada de nitrógeno, termopar y embudo de adición. Se añadieron 57,2 g (0,5 eq) de ε-caprolactona al matraz a temperatura ambiente. Se añadieron 58 g (1,00 eq) de Dytek® A de una vez. Se calentó la reacción a 60ºC durante 6 horas, en cuyo momento el índice de amina era de 256 mg de KOH por g de resina (teórico 253). Se añadieron 86,0 g (0,5 eq) de maleato de dietilo de una vez y se calentaron a 60ºC durante 6,5 horas, en cuyo momento el índice de insaturación era de 1,12 mg de ácido maleico por g de resina, indicando un 96% de reacción. Al día siguiente, el índice de insaturación era de 0,58, indicando un 98% de reacción. El índice de amina era de 143 (teórico 139) y el producto tenía una viscosidad a 25ºC de 1820 mPa.s.

REIVINDICACIONES

1. Un aspartato de fórmula:



en la que

X representa un residuo orgánico m-valente obtenido retirando los grupos amino primarios de una poliamina que tiene grupos amino unidos de forma (ciclo)alifática y un peso molecular numérico medio de 60 a 6.000, y que puede contener grupos funcionales adicionales que son reactivos con grupos isocianato o son inertes a grupos isocianato a temperaturas de hasta 100ºC,

m representa un entero de 2 a 6,

R_1 y R_2 pueden ser idénticos o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes frentes a grupos isocianato a una temperatura de 100ºC o menor,

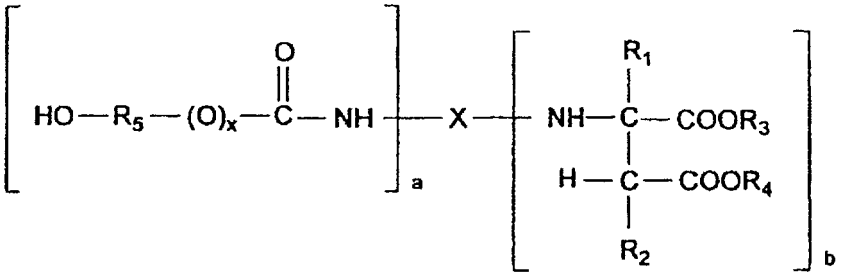
R_3 y R_4 pueden ser idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100ºC o menor,

R_5 representa un miembro seleccionado del grupo constituido por C_2H_4, C_3H_6 y C_5H_{10},

a y b representan enteros de 1 a 5, a condición de que m, la suma de a y b, sea de 2 a 6 y

x es 1 cuando R_5 representa C_2H_4 o C_3H_6 y represente 0 cuando R_5 representa C_5H_{10}.

2. Un procedimiento para preparar un aspartato de fórmula:



en la que

X representa un residuo orgánico m-valente obtenido retirando los grupos amino primarios de una poliamina que tiene grupos amino unidos de forma (ciclo)alifática y un peso molecular numérico medio de 60 a 6.000, y que puede contener grupos funcionales adicionales que son reactivos con grupos isocianato o son inertes a grupos isocianato a temperaturas de hasta 100ºC,

m representa un entero de 2 a 6,

R_1 y R_2 pueden ser idénticos o diferentes y representan hidrógeno o grupos orgánicos que son inertes frentes a grupos isocianato a una temperatura de 100ºC o menos (ambos son preferiblemente hidrógeno),

R_3 y R_4 pueden ser idénticos o diferentes y representan grupos orgánicos que son inertes frente a grupos isocianato a una temperatura de 100ºC o menos (preferiblemente C_1 a C_8 y lo más preferiblemente metilo o etilo),

R_5 representa un miembro seleccionado del grupo constituido por C_2H_4, C_3H_6 y C_5H_{10},

a y b representan enteros de 1 a 5, a condición de que m, la suma de a y b, sea de 2 a 6 y

x es 1 cuando R_5 representa C_2H_4 o C_3H_6 y represente 0 cuando R_5 representa C_5H_{10};

que comprende

A) hacer reaccionar a una temperatura de 0 a 100ºC en disolución o en ausencia de un disolvente y a una relación de equivalentes de grupos amino primarios en el componente a) a dobles enlaces C=C en el componente b) de 1,1:1 a 3,0:1

a) poliaminas correspondientes a la fórmula (II)

$$X[-NH_2]_m \qquad \text{(II)}$$

con

b) compuestos correspondientes a la fórmula (III)

$$R_3OOC - C(R_1) = C(R_2) - COOR_4 \qquad \text{(III)}$$

en la que

X, R_1, R_2, R_3 y R_4 son como se definen anteriormente, y

m representa un entero de 2 a 6, y

B) hacer reaccionar el producto resultante con un compuesto seleccionado del grupo constituido por carbonato de etileno, carbonato de propileno y ε-caprolactona.

3. Una composición de recubrimiento de dos componentes que comprende, como aglutinante:

a) un componente poliisocianato, y

b) un componente reactivo con isocianato que contiene

b1) el aspartato de la reivindicación 1,

b2) opcionalmente otros compuestos reactivos con isocianato,

en la que la relación equivalente de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato es de 0,8:1 a 2,0:1.

4. Un prepolímero que contiene estructuras de urea, uretano, alofanato y/o biuret que comprende el producto de reacción de un poliisocianato con el aspartato de la reivindicación 1.

5. Sustratos recubiertos con recubrimientos que comprenden unidades de los aspartatos según la reivindicación 1 en su estructura molecular.

6. Sustratos recubiertos con películas obtenidas a partir de composiciones de recubrimiento de dos componentes según la reivindicación 3.