



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 324 889**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06022202 .3**

96 Fecha de presentación : **24.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1783151**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.05.2007**

54 Título: **Prepolímeros de MDI y pinturas basadas en estos con propiedades mejoradas, un procedimiento para su preparación y su uso.**

30 Prioridad: **05.11.2005 DE 10 2005 052 813**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.08.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.08.2009

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

72 Inventor/es: **Köhler, Burkhard;**
Bäker, Thomas y
Homann, Malte

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).

DESCRIPCIÓN

Prepolímeros de MDI y pinturas basadas en estos con propiedades mejoradas, un procedimiento para su preparación y su uso.

La presente invención se refiere a la preparación de nuevos prepolímeros con funcionalidad isocianato de copolímeros de estireno-alcohol alílico y MDI, así como a su uso como recubrimientos de poliuretano que se endurecen con humedad para la protección frente a la corrosión.

Se usan prepolímeros de MDI basados en poli(óxidos de propileno) para el recubrimiento de protección frente a la corrosión de acero.

Se conoce desde hace tiempo la preparación de copolímeros de estireno-alcohol alílico o sus productos de alcoxilación y su reticulación con isocianatos bloqueados. Estos se pueden preparar según los documentos US-A-3.969.569 y US-A-4.144.215. Según las indicaciones del documento US-A-3.969.569 se deben secar al horno aquellas pinturas de isocianatos bloqueados y copolímeros de estireno-alcohol alílico debido, entre otras cosas, a que para la reticulación es necesario el desbloqueo de los grupos NCO a altas temperaturas por encima de 225°C. Además el documento US-A-4.144.215 muestra que con isocianatos no bloqueados se pueden aplicar copolímeros de estireno-alcohol alílico sólo como sistema de dos componentes.

Fue ahora objetivo de la presente invención encontrar un sistema de pintura que presente las buenas propiedades como, por ejemplo, la hidrofobia de las pinturas de PU de copolímeros de estireno-alcohol alílico, pero que se pueda aplicar como sistema de un componente y que se pueda endurecer a temperatura ambiente.

Se ha encontrado ahora que se pueden preparar prepolímeros a partir de copolímeros de estireno-alcohol alílico con MDI en la relación de equivalentes de OH a grupos NCO de $1:\geq 2$, a partir de los cuales se pueden obtener pinturas que se endurecen con humedad con buenas propiedades de protección frente a la corrosión sobre sustratos críticos.

Por tanto es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de prepolímeros de PUR, en el que se hacen reaccionar copolímeros con funcionalidad OH de compuestos aromáticos de vinilo y alcohol alílico con metilendifenildiisocianato (MDI), en donde la relación de equivalentes de OH a grupos NCO es $1:\geq 2$.

Preferiblemente la relación de equivalentes de OH a NCO es de 1:2 a 1:50, con especial preferencia de 1:2 a 1:20.

Un objeto adicional son los prepolímeros que se pueden obtener de acuerdo con la invención así como los sistemas de pintura que se basan en estos prepolímeros.

Preferiblemente se realiza la preparación de prepolímeros de acuerdo con la invención del siguiente modo: durante un periodo de tiempo de 0,5 a 8 h se dosifica una solución del copolímero de compuestos aromáticos de vinilo y alcohol alílico en la cantidad de 0,3 a 3 veces de un disolvente no reactivo frente a isocianatos referido al copolímero, a MDI en una relación de equivalentes (grupos OH a grupos NCO) de 1:2 a 1:20.

Son copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo y alcohol alílico en el sentido de la invención, por ejemplo, copolímeros de alcohol alílico y estireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, alfa-metilestireno, 4-terc-butilestireno, 4-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-bromoestireno, 3-bromoestireno, 2-trifluorometilestireno, 3-trifluorometilestireno, 4-trifluorometilestireno, 4-cianoestireno, ésteres alquílicos de ácido 4-vinilbenzoico, preferiblemente de alcohol alílico y estireno.

Los copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo y alcohol alílico se pueden preparar mediante copolimerización por radicales de los compuestos aromáticos de vinilo con alcohol alílico.

Tales copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo y alcohol alílico tienen preferiblemente un contenido en OH de 2 a 10% en peso, con especial preferencia de 3 a 8,5% en peso, una masa molecular preferida (media numérica) de 800 a 5000 g/mol y una masa molecular preferida (media ponderada) de 1500 a 11000 g/mol.

Los copolímeros se pueden preparar fundamentalmente también mediante reducción de copolímeros de compuestos aromáticos de vinilo y acrilatos de alquilo o derivados de ácido acrílico o ácido maleico, como anhídrido de ácido maleico o derivados de ácido fumárico con hidruros metálicos como malanato de litio, sin embargo la copolimerización por radicales con alcohol alílico es la vía preferida.

Como metilendifenildiisocianato (MDI) se usa de forma típica una mezcla de isómeros con al menos 80% en peso de los isómeros de diisocianato monoméricos 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-MDI.

Se prefiere una mezcla isomérica con al menos 90% en peso de isómeros de diisocianato monoméricos 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-MDI, con especial preferencia una mezcla isomérica con al menos 95% en peso de isómeros de diisocianato monoméricos 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-MDI y con muy especial preferencia una mezcla isomérica con al menos 98% en peso de isómeros de diisocianato monoméricos 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-MDI.

ES 2 324 889 T3

Se prefieren usar mezclas isoméricas del tipo citado previamente, en las que la suma de isómeros de diisocianato monoméricos sea al menos 90% en peso de 4,4'-MDI y 2,4'-MDI, con especial preferencia aquellas en las que la suma de isómeros de diisocianato monomérico sea al menos 95% en peso y con particular preferencia al menos 98% en peso de 4,4'-MDI y 2,4'-MDI.

Las mezclas isoméricas usadas pueden contener hasta 25% en peso de oligómeros de MDI (constituidos por al menos tres compuestos aromáticos unidos por puentes de metileno, en donde cada compuesto aromático porta un grupo isocianato), preferiblemente hasta el 15% en peso de oligómeros de MDI, con especial preferencia hasta 5% en peso de oligómeros de MDI y con muy especial preferencia hasta el 2% en peso de oligómeros de MDI.

Disolventes no reactivos frente a isocianatos en el sentido de la invención son disolventes alifáticos, aromáticos o aralifáticos, que no contienen átomos de hidrógeno de Cerivitinov activos, pero que preferiblemente contienen grupos éter y/o grupos éster y/o átomos de halógeno y/o grupos nitrilo y/o grupos amida. Son disolventes adecuados, por ejemplo, acetato de metoxipropilo, acetato de metoxietilo, diacetato de etilenglicol, acetato de propilenglicol, glima, diglima, dioxano, tetrahidrofurano, dioxolano, terc-butilmetiléter, acetato de etilo, cloroformo, cloruro de metileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, anisol, 1,2-dimetoxibenceno, acetato de fenilo, N-metil-2-pirrolidona, dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, acetato de fenoxietilo, preferiblemente disolventes que contienen grupos éter y grupos éster, como acetato de metoxipropilo.

El MDI en exceso se puede destilar completa o parcialmente tras la formación del prepolímero mediante destilación a vacío, preferiblemente destilación de capa fina.

Además son objeto de la invención pinturas que se endurecen con humedad, que contienen los prepolímeros de acuerdo con la invención y aglutinantes, alcanzando el contenido de prepolímeros preferiblemente al menos 50% en peso, con especial preferencia de 60 a 90% en peso, referido a la suma de prepolímeros y aglutinantes.

Estas pinturas que se endurecen con humedad se pueden aplicar como sistemas de un componente.

Las pinturas que se endurecen con humedad pueden contener como aglutinantes adicionales otros poliisocianatos o prepolímeros con funcionalidad isocianato de poli(óxidos de alquileo) y poliisocianatos, preferiblemente poli(óxidos de propileno) con funcionalidades OH de 2 a 4 y masas molares (media numérica) de 400 a 6000 g/mol y poliisocianatos aromáticos como TDI, trimerizados de TDI, aductos de TDI y MDI.

Otros componentes de pinturas pueden ser pigmentos, pigmentos de protección frente a oxidación activos, inhibidores de la corrosión, cargas, cargas con efecto barrera (silicatos en capas en formas de laminillas o aluminosilicatos en capas, grafito o laminillas de aluminio) y cargas de tamaño nanométrico (como arcilla y silicatos de aluminio).

Adicionalmente pueden estar contenidos catalizadores (compuestos de estaño, aminas, amidinas, guanidina, compuestos de cinc, compuestos de cobalto, compuestos de bismuto, sales de litio como, por ejemplo, molibdato de litio, sales de magnesio, sales de calcio) y agentes desecantes para el aumento de la estabilidad al almacenamiento, como isocianato de tosilo, isocianatos aromáticos u ortoformatos.

Las pinturas contienen referido a la sustancia sólida preferiblemente al menos de 5 a 100% en peso de disolventes no reactivos frente a isocianato.

El endurecimiento de las pinturas se realiza de forma típica a una temperatura de 0 a 80°C, preferiblemente a una temperatura de 10 a 70°C, con especial preferencia a una temperatura de 15 a 50°C.

Las pinturas sirven preferiblemente para el recubrimiento de sustratos de acero críticos, que sólo se pueden decapar con medidas no agresivas (pre-tratamiento de superficie ST2 según norma ISO 12944-4).

Estos se caracterizan por una protección frente a la corrosión mejorada frente a pinturas que se obtuvieron según el estado de la técnica citada.

Ejemplos

Procedimientos de medida

Viscosidad: viscosímetro de rotación VT 550 de la compañía Haake GmbH, Karlsruhe, DE, recipiente MV-DIN a viscosidad < 10000 mPa·s/23°C, recipiente SV-DIN a viscosidad > 10000 mPa·s/23°C.

Contenido en NCO: retrovaloración con 1 mol/l HCl tras reacción con un exceso de dibutilamina en acetona, fundamento en norma DIN EN ISO 11909.

En lo sucesivo todos los datos de porcentaje se refieren, en tanto no se indique otra cosa, al peso.

ES 2 324 889 T3

Preparación de los prepolímeros de acuerdo con la invención (ejemplos 1 a 6)

Protocolo de trabajo general

5 Se añadió gota a gota a 90°C en 3 horas a 1000 g de una mezcla 1:1 de 2,4'- y 4,4'-MDI, la solución de los copolímeros de estireno-alcohol alílico (SAA) en acetato de metoxipropilo (MPA) y se dejó agitar hasta alcanzar el valor de NCO constante.

10 Como SAA se usó SAA-100® de la compañía Lyondell AG, EEUU con un contenido en OH de 6,4% en peso y una masa molar M_n de 1400 g/mol y P_m de 3100 g/mol y SAA-101® de la compañía Lyondell AG, EEUU con un contenido en OH de 7,7% en peso y una masa molar M_n de 1200 g/mol y P_m de 2600 g/mol.

15	Ejemplo	SAA-101 [g]	SAA-100 [g]	MPA [g]	Viscosidad [mPas]	Contenido en NCO [g]
	1	250		350	430	18,3
	2	300		420	1060	15,3
20	3	350		490	3750	13,5
	4		250	350	280	17,5
	5		300	420	817	15,7
25	6		350	490	2180	13,9

Formulación de pintura (ejemplos 7 a 12, ejemplo comparativo)

30 Protocolo de trabajo general

Como aglutinante se usó la siguiente mezcla:

35	Prepolímero, preparado según uno de los ejemplos 1 a 6	155,4 g
	Desmodur® E14 (prepolímero de TDI-poli(óxido de propileno) con un contenido en NCO de 3,3% [Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE]) para la elastificación	54,4 g
40	Bayferrox ® 130 BM (pigmento de óxido de hierro, de la compañía Lanxess, Leverkusen, DE) 44,5g	44,5 g
45	Heucophos CHP® (hidrogenoortofosfato de calcio, pigmento de protección contra la oxidación activo, de la compañía Heubach AG, Langelsheim, DE)	58,9 g
50	Talco ST 30 ® (carga, de la compañía Luzenac AG, París, FR)	64,3 g
	Disperbyk ® 180 (aditivo de dispersión, de la compañía Byk Chemie AG, Wesel, DE)	3,5 g
55	Byk® A 530 (agente desaireador, de la compañía Byk Chemie AG, Wesel, DE)	1,6 g
60	Aditivo TI ® agente desecante, isocianato de tosilo, de la compañía Borchers AG, Langenfeld, DE)	27,2 g
65	Aditivo OF ® (agente desecante, ortoformiato de trietilo, de la compañía Borchers AG, Langenfeld, DE)	13,0 g

ES 2 324 889 T3

Se añadieron a la formulación total 0,2 g de metatina (acetilacetato de dibutilestano) [Acima Buchs, Suiza] y se aplicaron mediante pasadas triples con un pincel en un espesor de capa aproximado de 150 μm sobre una plancha de acero pretratada ST2. Se endurecieron los recubrimientos un día a temperatura ambiente (pretratamiento ST2, limpieza con un cepillo de alambre según ISO 12944-4).

El ensayo se realizó mediante un ensayo de pulverización con sal (rayado y exposición a intemperie) según norma SA DIN 53167. El ensayo finalizaba cuando se observaba una infiltración en el rayado y/o fuerte perforación por oxidación.

Ejemplo	Prepolímero	Tiempo hasta el final del ensayo [semanas]
7	1	5
8	2	6
9	3	8
10	4	5
11	5	8
12	6	5
Comparativo	Prepolímero comercial para pinturas de PU que se endurecen con humedad: Desmodur® E23 (MDI en poli(óxidos de propileno), de la compañía Bayer MaterialScience AG)	2

Los prepolímeros de acuerdo con la invención dan lugar a una protección frente a la corrosión mucho más efectiva que los prepolímeros usados hasta ahora para este fin según el estado de la técnica citado previamente.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de prepolímeros de PUR, en el que se hacen reaccionar copolímeros con funcionalidad OH de compuestos aromáticos de vinilo y alcohol alílico con metilendifenildiisocianato (MDI), alcanzando la relación de equivalentes de OH a grupos NCO 1:≥2.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque durante un periodo de tiempo de 0,5 a 8 h se dosifica una solución del copolímero de compuestos aromáticos de vinilo y alcohol alílico en la cantidad de 0,3 a 3 veces de un disolvente no reactivo frente a isocianatos referido al copolímero, a MDI en una relación de equivalentes de (grupos OH a grupos NCO) 1:2 a 1:20.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque como compuestos aromáticos de vinilo se usan estireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, alfa-metilestireno, 4-terc-butilestireno, 4-cloroestireno, 3-cloroestireno, 4-bromoestireno, 3-bromoestireno, 2-trifluorometilestireno, 3-trifluorometilestireno, 4-trifluorometilestireno, 4-cianoestireno y/o ésteres alquílicos del ácido 4-vinilbenzoico.

4. Prepolímeros que se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Pinturas que se endurecen con humedad que contienen prepolímeros según la reivindicación 4.

6. Pinturas que se endurecen con humedad según la reivindicación 5, **caracterizadas** porque contienen además pigmentos, pigmentos de protección contra la oxidación activos, inhibidores de la corrosión, cargas, agentes desecantes y/o catalizadores.

7. Pinturas que se endurecen con humedad según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizadas** porque contienen como aglutinantes adicionales otros poliisocianatos o prepolímeros con funcionalidad isocianato.

8. Pinturas que se endurecen con humedad según la reivindicación 6, **caracterizadas** porque el agente desecante se basa en tosilisocianato, isocianatos aromáticos reactivos y/o ortoformatos.

9. Procedimiento para la preparación de recubrimientos, en el que se aplica una pintura que se endurece con humedad según una de las reivindicaciones 5 a 8 y se endurece a una temperatura de 0 a 80°C.

10. Recubrimientos que se pueden obtener con uso de prepolímeros según la reivindicación 4.

11. Sustratos recubiertos con recubrimientos según la reivindicación 10.