



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 331 135**

⑮ Int. Cl.:

C07C 229/28 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **04785080 .5**

⑯ Fecha de presentación : **27.09.2004**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1670748**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **21.06.2006**

⑭ Título: **Procedimiento de preparación de aspartatos.**

⑩ Prioridad: **03.10.2003 US 678782**

⑬ Titular/es: **Bayer MaterialScience L.L.C.**
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205-9741, US

⑮ Fecha de publicación de la mención BOP: **22.12.2009**

⑭ Inventor/es: **Roesler, Richard, R.;**
Squiller, Edward, P.;
Wayt, Terry, D. y
Long, Brian

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **22.12.2009**

⑭ Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 331 135 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

Procedimiento de preparación de aspartatos.

5 **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.

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

15 Las poliaminas secundarias que contienen grupos éster se han establecido en la industria del recubrimiento de superficies de dos componentes. Son particularmente adecuadas, en combinación con poliisocianatos de laca, como aglutinantes en composiciones de recubrimiento bajas en disolvente o exentas de disolvente ricas en sólidos porque proporcionan una rápida curación de los recubrimientos a bajas temperaturas.

20 Estas poliaminas secundarias son poliaspartatos y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. nº 5.126.170, 5.214.086, 5.236.741, 5.243.012, 5.364.955, 5.412.058, 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 el único componente reactivo con isocianato o mezclado con otros componentes reactivos con isocianato en composiciones de recubrimiento de dos componentes.

25 Los compuestos dados a conocer en la publicación de Sunel, V. y col., *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 40, nº 7-8 (1995), pág. 773-778 (pág. 774, compuestos II, III, V y VI) difieren de los compuestos reivindicados actualmente en que el nitrógeno está sustituido con dos grupos hidroxietilo no sustituidos en lugar de sustituidos. Además, esta técnica anterior no se refiere a composiciones de recubrimiento.

30 Aunque los documentos EP-A-0.699.696 y EP-A1 113.032 dan a conocer derivados de aspartato para composiciones de recubrimiento de poliuretano, los compuestos dados a conocer en el documento EP-A-0.699.696 contienen un resto aldimina en lugar del resto di(hidroxietil)amina sustituido, que está conectado con el resto aspartato por el ligador X, y el documento EP-A1 113.032 no da a conocer compuestos que tengan un resto di(hidroxietil)amina sustituido tampoco.

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



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

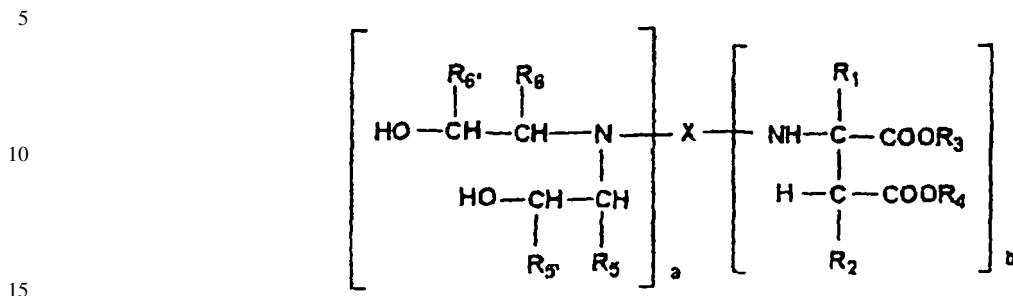
50 La reacción que se usa para preparar poliaspartatos es la adición de aminas primarias al doble enlace C-C activado en compuestos de vinilcarbonilo, que se ha descrito en la bibliografía (véanse *Chem. Ber.* 1946, 38, 83; Houben Weyl, *Meth. d. Org. Chemie*, vol. 11/1, 272 (1957); *Usp. Chimie* 1989, 38, 1933). Sin embargo, se ha encontrado que esta reacción no procede hasta su terminación durante el transcurso del procedimiento de síntesis real (por ejemplo, 24 horas con agitación a 60°C). La extensión real de la reacción depende del tipo de poliamina primaria. Por tanto, el grado de conversión (medido por la concentración de maleato no convertido y fumarato, en el que se transpone el maleato en presencia de catalizadores básicos) después de 1 día con 1,6-hexanodiamina es de aproximadamente 90 a 93%. El grado de conversión después de 1 día con una poliamina cicloalifática que tiene grupos amino primario con impedimento estérico, concretamente 4,4'-diamino-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, es de sólo 77%. Se consigue una 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.

60 En una producción comercial típica, la reacción procede durante 16 horas, cuando la conversión está entre 75 y 95%, dependiendo de la amina usada. Se tamborea el material "no acabado" y se mantiene en almacenamiento hasta que se completa la reacción. Esto lleva típicamente entre dos semanas y seis meses.

65 La patente de EE.UU. 5.821.328 describe el uso de ciertos compuestos de anillo aromático de cinco miembros como catalizadores que aceleran la preparación de aspartatos.

Descripción de la invención

La presente invención está dirigida a aspartatos novedosos de fórmula



20 X representa un residuo orgánico m-valente obtenido retirando el grupo o grupos amino primario de una poliamina seleccionada del grupo constituido por aminas de alto peso molecular que tienen pesos moleculares de 400 a 10.000 y aminas de bajo peso molecular que tienen pesos moleculares inferiores a 400, en la que m representa un número entero de 2 a 6,

25 R₁ y R₂ representan hidrógeno,

25 R₃ y R₄ pueden ser idénticos o diferentes y representan grupos metilo o etilo,

30 R₅ y R₈ son iguales y representan hidrógeno, o conjuntamente con R_{5'} y R_{6'}, respectivamente, y los átomos de carbono con los que están conectados, forman un grupo cicloalquilo de 6 miembros, estando sustituido dicho grupo cicloalquilo con 0 a 3 grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono,

35 R_{5'} y R_{6'} son iguales y representan un resto seleccionado del grupo constituido por

35 i) grupos alquilo C₁ a C₈ que pueden estar interrumpidos con un átomo de oxígeno, ii) grupos arilo C₆ a C₁₀, que pueden estar sustituidos con hasta tres grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, y iii) grupos cicloalquilo C₆ a C₁₂, que pueden estar sustituidos con hasta tres grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono,

40 y

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

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

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

50 a) poliaminas correspondientes a la fórmula (II)



55 con

55 b) compuestos correspondientes a la fórmula (III)



60 en la que

60 X, R₁, R₂, R₃ y R₄ son como se definen anteriormente y

65 m representa un número entero de 2 a 6, y

65 B) hacer reaccionar el producto resultante con un compuesto de oxirano seleccionado del grupo constituido por óxidos de alquileno, óxidos de cicloalquileno y fenilglicidiléter.

ES 2 331 135 T3

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

- 5 a) un componente poliisocianato
- b) un componente reactivo con isocianato que contiene
 - 10 b1) un compuesto correspondiente a la fórmula (I) y
 - 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 2:1, y opcionalmente aditivos conocidos en la tecnología de recubrimiento de superficies.

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

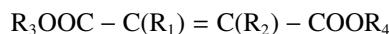
20 Las poliaminas útiles en la presente invención incluyen i) aminas de alto peso molecular que tienen pesos moleculares de 400 a 10.000, preferiblemente de 800 a 6.000, y ii) aminas de bajo peso molecular que tienen pesos moleculares inferiores a 400. Los pesos moleculares son pesos moleculares medios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

25 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-pantanodiamina, 2-metil-1,5-pantanodiamina, 1,8-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-nanonodiamina, 1,10-decanodiamina, 1,11-undecanodiamina, 1,12-dodecanodiamina, 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano, 2,4- y/o 2,6-hexahidro-30 luilenodiamina, 2,4'- y/o 4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 3,3'-dialquil-4,4'-diaminodiciclohexilmetanos (tales como 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano y 3,3'-diethyl-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, polifenilen-polimetilen-poliaminas funcionales superiores obtenidas mediante la 35 reacción de condensación de anilina/formaldehído, N,N,N-tris-(2-aminoetil)amina, guanidina, melamina, N-(2-aminoetil)-1,3-propanodiamina, 3,3'-diaminobenzidina, polioxipropilenaminas, polioxietilenaminas, 2,4-bis-(4'-amino-bencil)anilina y mezclas de los mismos.

40 Son poliaminas preferidas 1-amino-3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiamina o IPDA), bis-(4-amino-4,4'-ciclohexil)metano, bis-(4-amino-3-metilciclohexil)metano, 1,6-diaminohexano, 2-metilpentametilendiamina y etilendiamina.

45 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 por aminación o haciendo reaccionar los grupos hidroxilo con un diisocianato e hidrolizando posteriormente el grupo isocianato terminal hasta un grupo amino. Las poliaminas de alto peso molecular preferidas son poliéteres terminados en amina tales como resinas Jeffamine disponibles en Huntsman.

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



55 en la que R₁, R₂, R₃ y R₄ son como se definen anteriormente. Los ejemplos incluyen los ésteres dimetílico, dietílico, di-n-butílico y alquílico mixto de ácido maleico y fumárico y los 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 y di-2-ethylhexilo, maleato de metiletilo o los correspondientes fumaratos.

60 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 100°C, preferiblemente 20 a 80°C y más preferiblemente 20 a 60°C, en los que (i) la relación de equivalentes de grupos amino primario en el componente a) a equivalentes de doble enlace C=C en el componente b) es de 1,1:1 a 3,0: 1, preferiblemente de 1,1:1 a 2,0:1. El tiempo de reacción puede variar desde 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. El producto resultante se hace reaccionar entonces con un compuesto de oxirano seleccionado del grupo constituido por óxidos de alquíleno, óxidos de cicloalquíleno y fenilglicidiléter. Los compuestos de oxirano útiles específicos incluyen óxido de etíleno, óxido de propileno, óxido de

ES 2 331 135 T3

butileno, óxido de ciclohexeno, fenilglicidiléter, butilglicidiléter, óxido de estireno y similares. Esta segunda reacción se realiza típicamente a una temperatura de aproximadamente 50 a aproximadamente 100°C, durante tiempos en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 4 horas. La relación de reactantes se elige de modo que esté presente un mol de oxirano por cada grupo amina no reaccionado.

5 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 en la tecnología de recubrimiento de superficies. 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).

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

15 Es un uso de los aspartatos de la presente invención preparar recubrimientos a partir de composiciones de recubrimiento de dos componentes que contienen, como aglutinante

- 20 a) un componente poliisocianato y
b) un componente reactivo con isocianato que contiene
25 b1) los aspartatos de la invención y
b2) opcionalmente otros componentes reactivos con isocianato conocidos.

30 Los componentes poliisocianato a) adecuados son conocidos e incluyen los poliisocianatos conocidos en 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 en la tecnología del recubrimiento de superficies. 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.

35 Los poliisocianatos de bajo peso molecular adecuados para uso según la presente invención o para preparar poliisocianatos de laca son aquellos que tienen un peso molecular de 140 a 300, tales 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'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-3(4)-isocianatometilciclohexano (IMCI), 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluenodiisocianato (H₆TDI), 2,4- y/o 4,4-diisocianatodifenilmetano o mezclas de estos isómeros con sus homólogos superiores (que pueden obtenerse de manera conocida mediante fosgenación de condensados de anilina/formaldehído), 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno y mezclas de los mismos. El uso de poliisocianatos de bajo peso molecular por sí mismos no es preferido. 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.

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

45 50 55 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'-diaminodiclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiclohexilmetano (Lasomin® C260, BASF), hexahidro-2,4- y/o 2,6-diaminotolueno (H₆TDA), isómeros de C-monometildiaminodiclohexilmetanos, 3-aminometil-1-metilciclohexilamina, 4-aminometil-1-metilciclohexilamina, hexanodiamina (HDA) o 2-metil-5-pantanodiamina.

60 Los componentes de partida b1) particularmente preferidos incluyen aquellos aspartatos en que R₃ y R₄ representan grupos alquilo C₁ a C₈ tales como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo o 2-ethylhexilo.

65 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 la humedad y/o el calor. Los ejemplos incluyen poliacrilatos y poliester-polioles hidroxifuncionales. Pueden usarse también mezclas de estos compuestos.

70 En los aglutinantes usados según la invención, las cantidades de componentes a), b1) y (opcionalmente) b2) se seleccionan de tal modo que la relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato sea de 0,8:1 a 2,0:1, y preferiblemente de 0,8:1 a 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 la tecnología de recubrimiento de superficies de poliuretano. Los disolventes adecuados incluyen acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, metilisobutilcetona, metiletilcetona, xileno, *N*-metilpirrolidona, alcoholes de petróleo, clorobenceno, disolvente Solvesso 5 o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la relación en peso de los 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 10 aproximadamente 60:40 a aproximadamente 90:10.

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

15 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 las relaciones de los componentes de partida a), b1) y b2):

20 Las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse a cualquier sustrato en una monocapa o en varias capas mediante procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante pulverización, pintado, inmersión, anegación o usando 25 rodillos o extensores. 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 recubrir láminas de acero, que se usan para la producción de carrocerías de vehículos, máquinas, paneles de revestimiento, tambores y recipientes. Los sustratos pueden dotarse de capas de imprimación adecuadas antes de aplicar las composiciones de recubrimiento según la invención. El secado de los recubrimientos 25 puede tener lugar a una temperatura de aproximadamente 0 a 160°C.

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.

30 Los aspartatos de la presente invención pueden usarse directamente después de la terminación del procedimiento de síntesis porque, en contraste con los aspartatos de la técnica anterior, se consigue un grado aproximadamente completo de conversión. Como resultado de la baja concentración de maleatos, fumaratos y grupos amino primario, estos 35 productos no son sólo toxicológicamente y fisiológicamente inocuos, sino que también exhiben una reactividad razonable, en oposición a vigorosa, hacia los isocianatos. Debido a su baja viscosidad, son una alternativa más que adecuada, como diluyentes reactivos, a los disolventes orgánicos medioambientalmente contaminantes usados anteriormente y por lo tanto pueden usarse en composiciones de recubrimiento de dos componentes de alta calidad pobres en disolvente o incluso exentas de disolventes.

40 Todas las partes y porcentajes de los ejemplos siguientes son en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos

Ejemplo 1

45 Se equipó un matraz de fondo redondo con agitador, manta calefactora, entrada de nitrógeno, termopar y embudo de adición. Se añadieron 140 g (1,34 eq.) de bis(paraaminociclohexil)metano (PACM) al matraz a temperatura ambiente. Se añadieron 115 g (0,67 eq) de maleato de dietilo a través del embudo de adición durante un periodo de 30 minutos. La temperatura del matraz subió a 35°C. Se calentó la reacción a 60°C y se mantuvo durante 7 horas, en cuyo momento el 50 espectro IR indicó que la reacción estaba completa en un 99%. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se añadieron 202 g (1,34 eq) de butilglicidiléter durante un periodo de media hora. Se aumentó la temperatura a 60°C y se mantuvo durante 24 horas, cuando el índice de amina primaria era de 160 (164 teórico). El producto tenía una viscosidad a 25°C de 2,700 mPa.s.

Ejemplos 2, 3 y 4

55 Se prepararon recubrimientos a 100% de sólidos combinando con Desmodur N-330Q. (Desmodur N-3300 es un trímero de Bayer Polymers LLC comercialmente disponible basado en hexanodiisocianato que tiene un contenido de NCO de aproximadamente 22%, una viscosidad a 25°C de aproximadamente 2500 mPa.s, y un peso equivalente de NCO de aproximadamente 193). Se mezclaron las resinas con N3300 a un NCO/(OH-NH) =1,05. Se agitaron por 60 duplicado los materiales para asegurar un mezclado apropiado. Los materiales y cantidades usados fueron como se indica en la siguiente tabla.

ES 2 331 135 T3

	Hidroxiaspartato basado en PACM del ejemplo 1	Diaspartato de PACM/DEM*
5	Ejemplos	2 3 4
10	Aspartato del ejemplo 1	277 g (1,0 eq) 277 g (1,0 eq) -
15	Aspartato comp.	- - 277 g (1,0 eq)
20	Desmodur N-3300	205 g (1,05 eq) 205 g (1,05 eq) 205 g (1,05 eq)
25	T-12, dilaurato de dibutilestaño	- 0,01 phr -
30	Tiempo de curado	30-45 min 3-4 min 15-20 min
35	Tiempos de secado-endurecimiento	6+ horas 0,5 horas 0,5 horas
	Dureza, Shore D	Suave 42 82
	* El material comparativo era el producto de reacción de un mol de PACM y dos moles de maleato de dietilo	

40 Se midió el punto final del tiempo de procesamiento como el punto en que el material se había curado suficientemente para recogerse fácilmente con agitación. Los tiempos de secado se realizaron en una sala de temperatura-humedad constante usando un medidor de seis horas para el secado-endurecimiento. La medición de dureza se hizo después de un día de curado usando una sonda Shore D. La sorpresa fue la rápida respuesta del hidroxiaspartato a la catálisis. Normalmente, se usan altos niveles de catalizadores de estaño para conseguir este rápido tiempo de secado-endurecimiento.

45

50

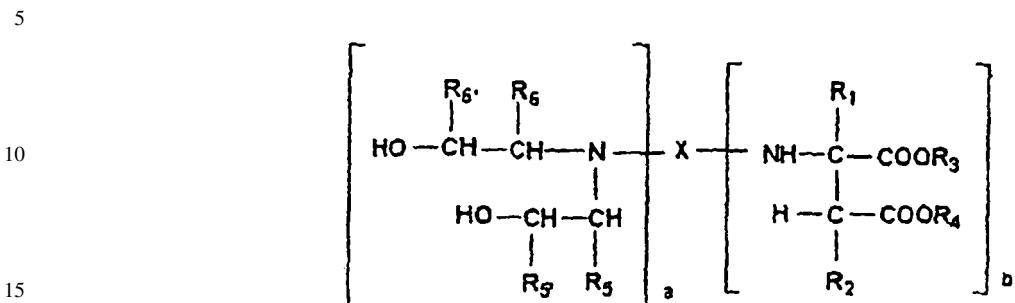
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un aspartato de fórmula:



20 X representa un residuo orgánico m-valente obtenido retirando el grupo o grupos amino primario de una poliamina seleccionada del grupo constituido por aminas de alto peso molecular que tienen pesos moleculares de 400 a 10.000 y aminas de bajo peso molecular que tienen pesos moleculares inferiores a 400, en la que m representa un número entero de 2 a 6,

25 R₁ y R₂ representan hidrógeno,

R₃ y R₄ pueden ser idénticos o diferentes y representan grupos metilo o etilo,

30 R₅ y R₈ son iguales y representan hidrógeno, o conjuntamente con R_{5'} y R_{6'}, respectivamente, y los átomos de carbono con los que están conectados, forman un grupo cicloalquilo de 6 miembros, estando sustituido dicho grupo cicloalquilo con 0 a 3 grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono,

R_{5'} y R_{6'} son iguales y representan un resto seleccionado del grupo constituido por

35 i) grupos alquilo C₁ a C₈ que pueden estar interrumpidos con un átomo de oxígeno, ii) grupos arilo C₆ a C₁₀, que pueden estar sustituidos con hasta tres grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono, y iii) grupos cicloalquilo C₆ a C₁₂, que pueden estar sustituidos con hasta tres grupos alquilo que tienen de 1 a 3 átomos de carbono,

40 y

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

2. Un procedimiento para preparar un aspartato según la reivindicación 1, que comprende

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

50 a) poliaminas correspondientes a la fórmula (II)



55 con

b) compuestos correspondientes a la fórmula (III)



60 en la que

X, R₁, R₂, R₃ y R₄ son como se definen en la reivindicación 1 y

65 m representa un número entero de 2 a 6, y

B) hacer reaccionar el producto resultante con un compuesto de oxirano seleccionado del grupo constituido por óxidos de alquíleno, óxidos de cicloalquíleno y fenilglicidiléter.

ES 2 331 135 T3

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

a) un componente poliisocianato y

5 b) un componente reactivo con isocianato que contiene

b1) el aspartato de la reivindicación 1,

10 b2) opcionalmente otros compuestos reactivos con isocianato,

en la que la relación de equivalentes 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.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65