



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 847**

51 Int. Cl.:
C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03012665 .0**

86 Fecha de presentación : **04.06.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1375548**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Poliisocianatos bloqueados.**

30 Prioridad: **17.06.2002 DE 102 26 926**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

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

72 Inventor/es: **Schelhaas, Michael;**
Gürtler, Christoph;
Baumbach, Beate y
Füssel, Christian

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poliisocianatos bloqueados.

La invención se refiere a poliisocianatos bloqueados, a su preparación y uso en barnices de un componente.

El bloqueo de poliisocianatos para la protección temporal de grupos isocianato es un procedimiento de trabajo conocido y se describe, por ejemplo, en Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, páginas 61-70. Las composiciones curables que contienen poliisocianatos bloqueados se usan, por ejemplo, en barnices de poliuretano (PUR).

Se sabe que los aglutinantes de un componente y estables durante el almacenamiento para barnices de secado al horno de PUR se preparan mediante mezclado de poliisocianatos bloqueados con policondensados o polímeros que contienen OH (poliésteres y/o poliácridatos).

El agente de bloqueo cumple dos objetivos en estos barnices de un componente: por una parte impide la reacción prematura de los grupos NCO bloqueados con éste con el componente de OH y por otra parte regula, mediante su propiedad específica de desbloqueo, el curado de los barnices en un intervalo de temperatura determinado. Pero, además de estas propiedades deseadas, los agentes de bloqueo por separado también aportan propiedades no deseadas, como por ejemplo la tendencia a la cristalización o al amarilleamiento, escasa rentabilidad, problemas medioambientales y efectos fisiológicos críticos.

Para aclarar esto, a modo de ejemplo se mencionan butanona-oxima y 3,5-dimetilpirazol. Ambos agentes de bloqueo son compatibles con los poliisocianatos de barnices conocidos y se desbloquean aproximadamente en el plazo de 30 minutos a 130-140°C. Por otro lado, la butanona-oxima conduce a amarilleamiento térmico del barniz secado al horno y la sustancia como tal da que pensar desde el punto de vista toxicológico. El dimetilpirazol es relativamente más caro de preparar a partir de acetilacetona e hidrato de hidracina y confiere a los recubrimientos un olor desagradable (véase, por ejemplo, T. Engbert, E. König, E. Jürgens, Farbe & Lack, editorial Curt R. Vincentz, Hanover 07/1996).

La disociación del agente de bloqueo y su desprendimiento en forma gaseosa de la película de barniz puede conducir además a la formación de burbujas en el barniz. Dado el caso puede ser necesario un secado al horno posterior del agente de bloqueo desprendido. Una visión general de agentes de bloqueo fundamentalmente adecuados se encuentra, por ejemplo, en Wicks y col. en Progress in Organic Coatings **1975**, 3, páginas 73-79, **1981**, 9, páginas 3-28 y **1999**, 36, páginas 148-172.

Para el campo de utilización de revestimientos de bobinas, los poliisocianatos bloqueados deben poder reticularse en el transcurso de un periodo de tiempo muy corto a temperaturas de secado al horno de hasta 254°C PMT (temperatura pico del metal, Peak Metal temperature) y durante el proceso de secado al horno los polímeros sólo pueden presentar un amarilleamiento térmico muy bajo, preferiblemente ninguno. La temperatura de secado al horno necesaria depende fundamentalmente de la reactividad del poliisocianato bloqueado y del catalizador usado para este procedimiento.

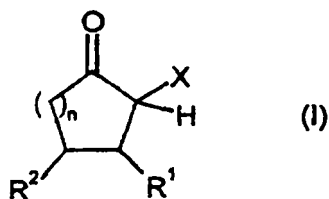
Por tanto, la presente invención se basó en el objetivo de proporcionar nuevos sistemas de poliisocianato bloqueado que reaccionan sin disociación del agente de bloqueo, es decir, sin emisiones, y disponen de bajas temperaturas de reticulación, por tanto de una alta reactividad. Además, estos sistemas de poliisocianato bloqueado debían ser estables durante el almacenamiento a temperatura ambiente y también son especialmente adecuados en combinación con componentes de poliálcool adecuados para la preparación de barnices de un componente, especialmente barnices de secado al horno.

Este objetivo pudo alcanzarse con los poliisocianatos bloqueados según la invención y los aglutinantes que pueden obtenerse sobre la base de éstos.

Ahora se ha descubierto que para el bloqueo de poliisocianatos son muy adecuados los compuestos ácidos en CH con la estructura de una cetona cíclica activada, especialmente del éster de ciclopentanona-2-carboxi, para obtener recubrimientos con baja tendencia al amarilleamiento sin una disociación no deseada de sustancias volátiles.

Por tanto, son objeto de la invención poliisocianatos bloqueados con cetonas cíclicas activadas, procedimiento para su preparación, así como los barnices de 1 C que pueden obtenerse sobre la base de éstos, especialmente barnices de secado al horno, que se caracterizan porque se utilizan poliisocianatos bloqueados según la invención como componentes reticulantes para compuestos polihidroxílicos orgánicos.

Para el procedimiento según la invención, se usan poliisocianatos orgánicos con al menos dos grupos isocianato, grupos isocianato que han sido bloqueados con cetonas cíclicas ácidas en CH de fórmula general (I),



en la que

X representa un grupo atrayente de electrones,

R^1 y R^2 , independientemente entre sí, los restos H, (ciclo)alquilo C_1 - C_{20} , arilo C_6 - C_{24} , éster (ciclo)alquilico C_1 - C_{20} o (ciclo)alquil C_1 - C_{20} -amida, éster arílico C_6 - C_{24} o aril C_6 - C_{24} -amida, restos alifáticos/aromáticos mixtos con 1 a 24 átomos de carbono, que también pueden ser parte de un anillo de 4 a 8 miembros,

y

n es un número entero de 0 a 5.

Estos poliisocianatos presentan un contenido total de grupos isocianato bloqueados (calculado como NCO) del 0,1 al 25% en peso. Ya se describieron en la antigua solicitud propia DE-A10132016.

Se prefiere un contenido de grupos isocianato bloqueados (calculado como NCO) del 0,1 al 15,6% en peso referido al poliisocianato. Se prefiere especialmente un contenido de grupos isocianato bloqueados (calculado como NCO) del 0,1 al 14% en peso. Dado el caso puede existir un bloqueo parcial del poliisocianato; entonces, los grupos isocianato no bloqueados pueden usarse para otras reacciones. Normalmente se bloquean todos los grupos isocianato.

En caso del grupo X atrayente de electrones puede tratarse de todos los sustituyentes que conduzcan a una acidez en CH del hidrógeno en posición α . Éstos pueden ser, por ejemplo, grupos éster, grupos amida, grupos sulfóxido, grupos sulfona, grupos nitro, grupos fosfonato, grupos nitrilo, grupos isonitrilo, grupos carbonilo o grupos polihaloalquilo, como también halógenos, especialmente flúor y cloro. Se prefieren grupos nitrilo y éster, se prefieren especialmente el grupo éster metílico de ácido carboxílico y éster etílico de ácido carboxílico.

También son adecuados compuestos de fórmula general (I) cuyo anillo contiene, dado el caso, heteroátomos como átomos de oxígeno, azufre o nitrógeno.

La cetona cíclica activada de fórmula (I) presenta preferiblemente un tamaño de anillo de 5 ($n = 1$) ó 6 ($n = 2$).

Compuestos preferidos de fórmula general (I) son éster metílico y éster etílico de ciclopentanona-2-carboxi, nitrilo del ácido ciclopentanona-2-carboxílico, éster metílico y éster etílico de ciclohexanona-2-carboxi o ciclopentanona-2-carbonilmetilo. Se prefieren especialmente éster metílico y éster etílico de ciclopentanona-2-carboxi, así como éster metílico y éster etílico de ciclohexanona-2-carboxi. Los sistemas de ciclopentanona son técnicamente fáciles de obtener mediante una condensación de Dieckmann del éster dimetílico del ácido adípico o éster dietílico del ácido adípico. El éster metílico de ciclopentanona-2-carboxi puede prepararse mediante hidrogenación de éster metílico del ácido salicílico.

El poliisocianato que va a bloquearse puede ser cualquier poliisocianato orgánico que sea adecuado para reticular compuestos con hidrógeno activo, es decir, poliisocianatos alifáticos incluidos cicloalifáticos, aromáticos y heterocíclicos con al menos dos grupos isocianato, así como mezclas de los mismos. Ejemplos típicos de poliisocianatos son isocianatos alifáticos como di o triisocianatos, por ejemplo butanodiisocianato (BDI), pentanodiisocianato, hexanodiisocianato (HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN) o sistemas cíclicos, como 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianato-metilciclohexano (IPDI), así como ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H_6 XDI). Ejemplos de poliisocianatos aromáticos son 1,5-naftalendiisocianato, diisocianato-difenilmetano (MDI) o MDI en bruto, diisocianatometilbenceno (TDI), especialmente el isómero 2,4 y el 2,6 y mezclas industriales de ambos isómeros, así como 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI).

También son adecuados poliisocianatos que pueden obtenerse a través de grupos isocianato mediante reacción de los di o triisocianatos con ellos mismos, como uretdionas o compuestos de carbodiimida, o como isocianuratos e iminooxadiazindionas, que se forman mediante reacción de tres grupos isocianato. Los poliisocianatos también pueden contener di y/o triisocianatos monoméricos y/o poliisocianatos oligoméricos con elementos de estructura biuret, alofanato y acilurea, di, triisocianatos monoméricos pobres en monómero o proporcionalmente modificados, así como cualquier mezcla de los poliisocianatos mencionados.

También son adecuados prepolímeros de poliisocianato que por término medio presentan más de un grupo isocianato por molécula. Se obtienen mediante reacción previa de un exceso molar, por ejemplo de uno de los poliisocianatos

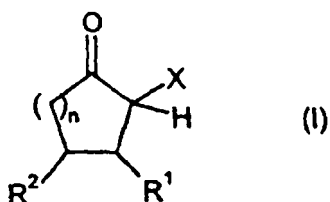
ES 2 272 847 T3

anteriormente mencionados, con un material orgánico que presenta al menos dos átomos de hidrógeno activos por molécula, por ejemplo en forma de grupos hidroxilo.

Poliisocianatos preferidos son aquellos que contienen una estructura uretdiona, isocianurato, iminooxadiazindiona, acilurea, biuret o alofanato, por ejemplo aquellos basados en butanodiisocianato (BDI), pentanodiisocianato, hexanodiisocianato (HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triiisocianatononano, TIN), o sistemas cíclicos como 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato) (Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (IPDI), así como ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI). Ejemplos preferidos de poliisocianatos aromáticos son 1,5-naftalendiisocianato, diisocianato-difenilmetano (MDI) y/o MDI en bruto, diisocianatometilbenceno (TDI), especialmente el isómero 2,4 y el 2,6 y mezclas industriales de ambos isómeros, así como 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI).

Poliisocianatos especialmente preferidos son aquellos basados en hexanodiisocianato (HDI), 4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato), así como en 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (IPDI).

A continuación se describe un procedimiento para la preparación de poliisocianatos orgánicos bloqueados según la invención que se caracteriza porque se hacen reaccionar poliisocianatos en presencia de un catalizador con cetonas cíclicas ácidas en CH de fórmula general (I),



en la que

X representa un grupo atrayente de electrones,

R¹ y R², representan, independientemente entre sí, los restos H, (ciclo)alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₄, éster (ciclo)alquílico C₁-C₂₀ o (ciclo)alquil C₁-C₂₀-amida, éster arílico C₆-C₂₄ o aril C₆-C₂₄-amida, restos alifáticos/aromáticos mixtos con 1 a 24 átomos de carbono, que también pueden ser parte de un anillo de 4 a 8 miembros,

y

n es un número entero de 0 a 5,

en el que por equivalente de grupos isocianato de los poliisocianatos que van a bloquearse se utiliza de 0,8 a 1,2 mol de la cetona cíclica de fórmula (I).

Preferiblemente se hace reaccionar un equivalente de grupos isocianato del componente de poliisocianato que va a bloquearse con 1 equivalente de agente de bloqueo.

Como catalizadores son adecuados bases de metales alcalinos y alcalinotérreos, como por ejemplo carbonato sódico en polvo (sosa). Dependiendo de la cetona cíclica usada también puede utilizarse fosfato de trisodio o bases de amina como Dabco (1,4-diazabicyclo [2.2.2]octano). También son adecuados los carbonatos de los metales del grupo IIb. Preferiblemente se utiliza carbonato sódico o carbonato potásico. Alternativamente, la reacción de la cetona cíclica con el isocianato también puede realizarse en presencia de sales de cinc como catalizadores. Se prefiere especialmente la reacción con 2-etilhexanoato de cinc. También pueden usarse mezclas de catalizadores.

En el procedimiento según la invención se añade, referido a los poliisocianatos utilizados, del 0,05 al 10% en peso, preferiblemente del 0,07 al 3% en peso de catalizador. Con especial preferencia se usa del 0,1 al 1% en peso de catalizador.

La reacción puede realizarse de 0°C a 140°C. Se prefiere un intervalo de temperatura de 15°C a 90°C.

El bloqueo puede tener lugar en sustancia o bien en presencia de disolventes adecuados. Disolventes adecuados son los disolventes habituales de barnices, como por ejemplo acetato de butilo, acetato de metoxipropilo o nafta disolvente, como ofrece, por ejemplo, la empresa Exxon-Chemie como disolvente que contiene compuestos aromáticos, así como mezclas de los disolventes mencionados. El bloqueo se efectúa preferiblemente en los disolventes mencionados, en los que la cantidad de sólidos que va a ajustarse asciende generalmente a entre el 10 y el 90%.

Además de las cetonas cíclicas de fórmula general (I) utilizadas según la invención, en el procedimiento según la invención también pueden usarse adicionalmente mezclas de cualquier agente de bloqueo para conseguir las propieda-

des respectivamente deseadas de los barnices, en el que la proporción de compuestos de fórmula (I) asciende al menos al 30% en peso, preferiblemente al 50% en peso, con especial preferencia al 100% en peso.

También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de barnices de secado al horno de 1 C, caracterizados porque los poliisocianatos orgánicos según la invención se utilizan como componente reticulante para compuestos polihidroxílicos orgánicos.

Los poliisocianatos bloqueados para el uso según la invención destacan porque se curan en combinación con un compuesto polihidroxílico orgánico adecuado y en presencia de catalizadores adecuados en tiempos de secado al horno de como máximo dos minutos, preferiblemente en el plazo de 5 a como máximo 60-80 segundos, con especial preferencia en el plazo de 5 a como máximo 35 s. A este respecto, la temperatura del horno asciende a 300-400°C. Aquí las condiciones de secado al horno dependen naturalmente del material utilizado, así como del espesor de chapa del fleje de chapa que va a recubrirse. La temperatura del horno está generalmente a una temperatura de como mínimo 180°C y como máximo 260°C de PMT. Se prefiere un intervalo de temperatura de 210°C a 245°C de PMT. Se prefiere especialmente un intervalo de 216°C a 241°C de PMT. Las propiedades técnicas de los barnices de la película de barniz secada al horno, como resistencia a disolventes de MEC (metiletilcetona), dureza y elasticidad a una temperatura de secado al horno dada y tiempo de secado al horno dado, dependen, entre otros, de la cantidad de catalizador utilizado. Preferiblemente se seca al horno durante un periodo de tiempo de 38 segundos a una temperatura de 232°C. También son posibles temperaturas de 216°C. En caso de sustrato de aluminio resulta un tiempo de secado al horno de 33 segundos. Las condiciones óptimas específicas se determinan de manera habitual para el experto mediante ensayos preliminares orientativos y en la aplicación las temperaturas en el horno de revestimiento de bobinas se controlan mediante un fleje sensible.

Catalizadores adecuados para la reticulación son, por ejemplo, DBTL (dilaurato de dibutilestaño), 2-etilhexanoato de titanio, tetraisopropilato de titanio, así como otros compuestos corrientes de titanio (IV), 2-etilhexanoato de circonio, así como otros compuestos corrientes de circonio (IV), trietilato de aluminio, trifluorometanosulfonato de escandio, 2-etilhexanoato de itrio, trifluorometanosulfonato de itrio, 2-etilhexanoato de lantano, trifluorometanosulfonato de lantano, 2-etilhexanoato de cobalto, 2-etilhexanoato de cobre, trifluorometanosulfonato de indio, acetilacetato de galio, acetilacetato de níquel, 2-etilhexanoato de litio, trifluorometanosulfonato de litio, 2-etilhexanoato de sodio, acetato de sodio, trifluorometanosulfonato de sodio, 2-etilhexanoato de magnesio, trifluorometanosulfonato de magnesio, 2-etilhexanoato de calcio, trifluorometanosulfonato de calcio, 2-etilhexanoato de cinc, ditiocarbamato de cinc, acetilacetato de cinc, tetrametilheptadionato de cinc, salicilato de cinc, cloruro de cinc, así como otros compuestos corrientes de cinc (II), 2-etilhexanoato de bismuto, así como acetato de bismuto. Los catalizadores preferidos son compuestos de cinc y bismuto, se prefieren especialmente 2-etilhexanoato de cinc y 2-etilhexanoato de bismuto.

De la bibliografía, por ejemplo de los documentos DE-A19738497 o EP-A0159117, pueden extraerse compuestos polihidroxílicos adecuados para este fin de utilización, así como otros detalles referentes a la preparación y aplicación de los barnices de secado al horno de este tipo.

Campos de aplicación especialmente preferidos para los productos según la invención es su uso como reticulante en el sector de los revestimientos de bobinas.

En la siguiente tabla se encuentra una visión general de polioles que pueden aplicarse para el procedimiento de revestimiento de bobinas. Pueden usarse poliolésteres, poliolcarbonatos y poliolacrilatos. En principio pueden utilizarse todos los aglutinantes con contenido de OH suficientemente alto.

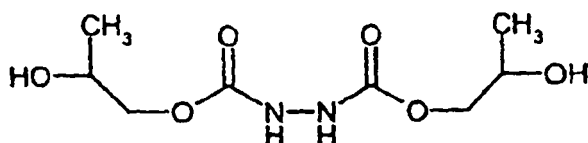
(Tabla pasa a página siguiente)

Nombre comercial / marca	Tipo	Forma de suministro
Alkynol 1665 SN/IB	Poliéster sin aceite, ramificado y saturado	SN100/IB al 65%
Alkynol VP LS 2013	Poliéster sin aceite, ramificado	SN100 al 70%
Alkynol VP LS 2326	Poliéster sin aceite, ramificado y saturado	SN100 al 60%
Desmophen 651 MPA	Poliéster ramificado	MPA al 67%
Desmophen 670	Poliéster ligeramente ramificado	Sin disolvente
Desmophen 690 MPA	Poliéster ramificado	MPA al 70%
Desmophen 1200	Poliéster ligeramente ramificado	Sin disolvente
Desmophen 1652	Poliéster sin aceite, lineal	Sin disolvente
Desmophen C 200	Poliéstercarbonato lineal	Sin disolvente

Con los poliisocianatos bloqueados según la invención se obtienen recubrimientos o revestimientos de barniz de alta calidad y sin desprendimiento con valores de amarilleamiento extraordinariamente bajos.

Además de los componentes mencionados, los aglutinantes según la invención adicionalmente contienen otros aditivos estabilizantes, como por ejemplo, aminas HALS o disolventes, así como hasta el 5% en peso de un compuesto de hidracida con funcionalidad OH (referido al sólido del barniz fabricado). Como otros aditivos se consideran todavía, por ejemplo, CAB (acetobutirato de celulosa), así como por ejemplo Acronal® 4 F (agente nivelante y antiespumante).

Como componente de estabilización contra el amarilleamiento térmico puede utilizarse el producto de adición de hidrato de hidracina a 2 mol de carbonato de propileno ya mencionado en el documento EP-A0829500 con la siguiente fórmula:



(Peso molecular 236)

Materiales de partida: Poliisocianatos bloqueados

Preparación de los poliisocianatos bloqueados con cetonas cíclicas ácidas en α

Poliisocianato bloqueado A

A una disolución de 193,5 g (1 eq) de Desmodur® N3300, disuelto en 14 g de acetato de metoxipropilo (8 partes) y 29,9 g de xileno (17 partes) (en total disolución al 70%), se añaden 0,17 g de 2-etilhexanoato de cinc (0,05% en peso) como catalizador. La siguiente reacción tiene lugar en atmósfera de nitrógeno. Después de que la mezcla se haya agitado homogéneamente se añaden cuidadosamente gota a gota 156,2 g (1 eq) de éster etílico de ciclopentanona-2-carboxi (destilado). A este respecto la temperatura de reacción no debe superar los 40°C. Después de finalizar la adición del éster se sigue agitando todavía a 40°C hasta que el valor de NCO alcance cero (después de aproximadamente 6 horas). El contenido de NCO teórico bloqueado asciende al 8,3%. A continuación se ajusta la viscosidad deseada con 2-butanol al 7% referido al sólido. Además, se añade el 2,5% al sólido (8,7 g) de Tinuvin® 770 DF. En el caso del poliisocianato utilizado se trata de un poliisocianato de HDI con estructura isocianurato, contenido de NCO del 21,8%, viscosidad de 3000 mPas, (Desmodur® N 3300, Bayer AG, Leverkusen).

Poliisocianato bloqueado B

3 eq (580,5 g) de Desmodur® N3300 y 1 eq (353 g) de Desmodur® Z4470 se disuelven bajo nitrógeno en 415 g de xileno (mezcla al 70% después de la reacción). A esta mezcla se añaden 1,45 g (0,1% en peso) de 2-etilhexanoato de cinc como catalizador. Después de que la mezcla se haya agitado homogéneamente se añaden cuidadosamente gota a gota 4 eq (624,8 g) de éster etílico de ciclopentanona-2-carboxi. A este respecto la temperatura de reacción no debe superar los 40°C. Después de finalizar la adición del éster se sigue agitando todavía a 40°C hasta que el valor de NCO sea próximo a cero (aproximadamente 12 h). Entonces, el contenido de NCO bloqueado asciende al 8,1%. Después de terminar la reacción se añaden todavía 101,7 g de 2-butanol (7% referido al sólido) y 29 g (2% referido al sólido) de Tinuvin® 770 DF. En el caso del poliisocianato utilizado se trata de una mezcla de un poliisocianato de HDI con estructura isocianurato, contenido de NCO del 21,8%, viscosidad de 3000 mPas, (Desmodur® N 3300, Bayer AG, Leverkusen) y un poliisocianato con estructura isocianurato basado en IPDI (contenido de NCO del 11,9%, viscosidad de 2000 mPas, Desmodur® Z4470, Bayer AG, Leverkusen).

Poliisocianato bloqueado C

0,9 eq (174,2 g) de Desmodur® N3300 y 0,1 eq (29 g) de Desmodur® W-trimer se disuelven bajo nitrógeno en 141,6 g de xileno (mezcla al 70% después de la reacción). A esta mezcla se añaden 0,351 g (0,1% en peso) de 2-etilhexanoato de cinc como catalizador. Después de que la mezcla se haya agitado homogéneamente se añade cuidadosamente gota a gota 1 eq (156,2 g) de éster etílico de ciclopentanona-2-carboxi. A este respecto la temperatura de reacción no debe superar los 40°C. Después de finalizar la adición del éster se sigue agitando todavía a 40°C hasta que el valor de NCO sea próximo a cero (aproximadamente 12 h). Entonces, el contenido de NCO bloqueado asciende al 8,16%. Después de terminar la reacción se añaden todavía 7 g (2% referido al sólido) de Tinuvin 770 DF. En el caso del poliisocianato utilizado se trata de una mezcla de un poliisocianato de HDI con estructura isocianurato, contenido de NCO del 21,8%, viscosidad de 3000 mPas, (Desmodur® N3300, Bayer AG, Leverkusen) y un poliisocianato con estructura isocianurato basado en Desmodur W (Desmodur® N3300 al 13,5%, grado de trimerización del 20%, contenido de NCO del 14,5%, 65% de sólido (disuelto en xileno/ acetato de metoxipropilo).

El agente de bloqueo usado éster etílico de ciclopentanona-2-carboxi se recibió de la empresa Fluka.

Poliisocianatos bloqueados preparados como comparación

BL 3175 (Bayer AG), resina de uretano reticulante de secado al horno basada en hexametildiisocianato, disuelto al 75% en nafta disolvente 100, viscosidad de aproximadamente 3300 mPas, contenido de NCO (bloqueado) de aproximadamente el 11,1%, agente de bloqueo butanona-oxima.

BL 3370 (Bayer AG), resina de uretano reticulante alifática de secado al horno, aproximadamente disuelta al 70% en acetato de 1-metoxi-2-propilo (MPA), viscosidad de aproximadamente 3500 1200 mPas, contenido de NCO (bloqueado) de aproximadamente el 8,9%, agente de bloqueo diisopropilamina.

Poliolios usados: véase la siguiente tabla.

Preparación del barniz de poliuretano según la invención

La preparación del barniz según la invención se describe según las instrucciones de preparación de los componentes de isocianato bloqueados.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla: Polioles utilizados para el procedimiento de revestimiento de bobinas

Nombre comercial / marca	Tipo	Forma de suministro	Viscosidad [mPa·s]	Índice de ácido	Proporción de OH [%]	Peso equivalente
Alkynol 1665 SN/IB	Poliéster sin aceite, ramificado y saturado	SN100/IB al 65%	2700 ± 300	≤ 5,5	Aprox. 1,7	1000
Alkynol VP LS 2013	Poliéster sin aceite, ramificado	SN100 al 70%	4000 ± 200	5,0 ± 1,0	Aprox. 2,0	850
Alkynol VP LS 2326	Poliéster sin aceite, ramificado y saturado	SN100 al 60%	Aprox. 1500	Aprox. 2,2	Aprox. 0,6	2830
Desmophen 651 MPA	Poliéster ramificado	MPA al 67%	14500 ± 3500	≤ 3,0	5,5 ± 0,4	309
Desmophen 670	Poliéster ligeramente ramificado	Sin disolvente	> 200000	≤ 2,5	4,3 ± 0,4	395
Desmophen 690 MPA	Poliéster ramificado	MPA al 70%	10000 ± 3500	≤ 6,0	1,4 ± 0,2	1214
Desmophen 1200	Poliéster ligeramente ramificado	Sin disolvente	300 ± 100 (70% en MPA)	≤ 4,0	Aprox. 5,0	340
Desmophen 1652	Poliéster sin aceite, lineal	Sin disolvente	11000 ± 2000	≤ 4,0	1,6 ± 0,2	1063
Desmophen C 200	Poliéstercarbonato lineal	Sin disolvente	1050 ± 250 a 75°C	≤ 0,1	1,7 ± 0,2	1000

ES 2 272 847 T3

Barniz protector para revestimiento de bobinas de PUR de 1 C, blanco, componente de polioli Alkynol® 1665

A = poliisocianato A, B = poliisocianato B, C = poliisocianato C

	1	2	3	4	5
Formulación en molino de perlas (finura de grano < 5 µm)	BL 3175	BL 3370	A	B	C
Alkynol 1665, al 65% en nafta disolvente 100 Isobutanol 31,5:3,5	9,8	9,8	9,8	9,8	9,8
Kronos 2160	29,3	29,3	29,3	29,3	29,3
Solvesso 200 S (SN 200 S)	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Barnizado					
Alkynol 1665, forma de suministro al 65%	21,5	20,0	19,3	19,1	19,2
Desmodur BL 3175, al 75% en nafta disolvente 100	11,9				
Desmodur BL 3370, al 70% en acetato de 1-metoxi-2-propilo		14,1			
A, al 70% en xileno / MPA 17 : 8			14,8		
B, al 70% en xileno				15,0	
C, al 70% en xileno					14,9
2-etilhexanoato de cinc, al 10% en SN 200 S			0,7	0,7	0,7
DBTL , al 10% en SN 200 S (3)	0,7	0,7			
Acronal 4 F, al 50% en SN 200 S (4)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
CAB 531-1, al 10% en SN 200 S / butildiglicol 2:1 (5)	7,3	7,3	7,3	7,3	7,3
SN 200 S	10,3	9,6	9,6	9,6	9,6
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
	Ejemplos comparativos		Según la invención		

ES 2 272 847 T3

Datos característicos

Aglutinante	29,3
Pigmento	29,3
Aditivos	1,5
Disolventes	39,3
	100,00
Relación OH / NCO	1 : 1
Relación aglutinante pigmento	1 : 1
Contenido de sólido (% en peso)	Aprox. 60
Dilución	Solvesso 200 S
Viscosidad de aplicación, DIN EN ISO 2431 con boquilla de 5 mm / 23°C	Aprox. 100 s
Condición de secado al horno	PMT: véase los resultados del ensayo % en peso

Aditivo (sustancia
activa calculada
sobre la base de
aglutinante-plástico
reforzado con
fibras)

Adición de catalizador 0,2

Acronal® 4F	2,6
Acetobutirato de celulosa	2,5

Observaciones (4 + 5) La combinación de CAB y Acronal® 4 F
proporciona aireación y nivelación.

Proveedores	(1) Kronos International INC, Leverkusen
	(2) Deutsche Exxon, Colonia
	(3) Brenntag, Mülheim / Ruhr
	(4) BASF AG, Ludwigshafen
	(5) Krahne Chemie, Hamburgo

ES 2 272 847 T3

Materias primas utilizadas

Alkynol® 1665, poliéster sin aceite saturado basado en ácido isoftálico/ácido adípico/NPG/propilglicol, Bayer AG, Leverkusen, contenido de OH: 1,7% basado en la forma de suministro al 65% en nafta disolvente 100/isobutanol 31,5: 3,5.

CAB (acetobutirato de celulosa) proveedor: Krahn Chemie, Hamburgo, fabricante: Eastman Kingsport, EE.UU.; *CAB 531-1* (aproximadamente 53% de contenido de butirilo, contenido de hidroxilo 1,7% - no se tiene en cuenta en el cálculo).

Acronal® 4 F, fabricante BASF Ludwigshafen, polímero basado en acrilato de butilo (agente de nivelación y antiespumante)

Solvesso® 200 S, fabricante Esso/Exxon, disolvente con 99% de contenido de compuestos aromáticos, índice de evaporación (éter = 1) ~ 1000.

Determinación del valor de blanco

ASTM E 313, White index

Grado de blancura según Berger (sin DIN)

Grado de blancura = $R_y + 3 (R_z - R_x)$

El índice de amarillo G según DIN 6167 se calcula según la siguiente fórmula:

$$G = \frac{a \cdot x - b \cdot z}{y} \cdot 100$$

X, Y + Z = valores cromáticos según DIN 5033

a = eje rojo/verde*

b = eje azul/amarillo**

* Valores positivos $\Rightarrow$ rojo negativo $\Rightarrow$ verde

** Valores positivos $\Rightarrow$ amarillo negativo $\Rightarrow$ azul

Determinación de la resistencia a MEC

Descripción del procedimiento (siguiendo la ECCA -T11, así como DIN EN ISO 2812-1 y DIN EN 12720)

La prueba de frotamiento con MEC es un ensayo rápido para comprobar el curado definitivo de la película de barniz. Para ello, un algodón impregnado con MEC se mueve de un lado para otro sobre la película de barniz con una presión constante.

Aparato/medios auxiliares: balanza (marca Bizerba), pesas de 100 g, 1 kg y 2 kg.

Realización

En caso de espesores de capa de hasta 20 μm usar 1 kg de contrapresión, superior a 20 μm , 2 kg de contrapresión.

En el plato de la balanza se fija la chapa de prueba mediante pinzas para películas y láminas antideslizamiento. La balanza se ajusta con ayuda de la pesa de 100 g y el ajuste de la tara. Un algodón impregnado con MEC se mueve de un lado para otro sobre la película de barniz con la presión de ensayo elegida hasta que la película de barniz se rompe.

Valoración

El número de carreras dobles realizadas hasta la destrucción del recubrimiento se indica en el informe del ensayo, efectuándose como máximo 100 carreras dobles. Después de alcanzarse, dado el caso, 100 carreras dobles, la película se evalúa en lo referente a modificaciones (deslustrado, reblandecimiento).

ES 2 272 847 T3

Determinación del ensayo por doblado en T

Siguiendo la ECCA T 7. (ECCA: European Coil Coating Association) Descripción del procedimiento

5 *Fin*

Este procedimiento describe la determinación de la resistencia de un recubrimiento orgánico a la formación de grietas cuando se dobla 180°.

10 *Principio*

En este experimento, la muestra se dobla 180° durante 1-2 s paralelamente a la dirección de laminado, encontrándose el recubrimiento sobre la superficie exterior. Debe existir un estrecho contacto entre las chapas para garantizar un doblado homogéneo. El radio de flexión más pequeño que permite un doblado sin grietas de la muestra determina la resistencia cuando se dobla a 180°. En este sentido, la adherencia se comprueba después de cada doblado mediante cinta adhesiva.

Aparato

20 El aparato con el que puede realizarse este procedimiento está compuesto por un tornillo de banco y un grupo de mordazas de protección.

Preparación

25 Las muestras se almacenan al menos 24 h a la temperatura y humedad del aire del laboratorio. Las mediciones se realizan bajo las mismas condiciones.

Si se prescriben condiciones más detalladas o en arbitraje deben tenerse en cuenta las indicaciones según la ISO 3270-1984, concretamente $23 \pm 2^\circ\text{C}$ de temperatura y $50 \pm 5\%$ de humedad relativa del aire.

30 *Procedimiento*

Se recorta una tira de chapa de aproximadamente 2 cm de ancho en contra de la dirección de laminado. Esta tira de chapa se dobla 180° durante 1-2 s paralelamente a la dirección de laminado, encontrándose el recubrimiento sobre la superficie exterior. Después, la chapa se comprime en el tornillo de banco.

El borde de flexión se estudia con una lupa de 20 x para buscar grietas. La adherencia se examina posteriormente presionando y desprendiendo tres veces una cinta adhesiva.

40 La evaluación de esta flexión de 0 T tiene lugar con R para grietas y H para adherencia con la valoración de 0-5, en la que 0 es el mejor valor y 5 el peor valor.

Ahora, la chapa se doble sobre sí misma hasta que en la formación de grietas y adherencia se alcance el valor de 0.

45 El ensayo finaliza como muy tarde a 3,0 T.

Resistencia a rotura ulterior

La tira doblada en T deformada se carga con temperatura, 30 min a 100°C, y después se evalúa de nuevo para determinar grietas.

Preparación de barniz

55 El ensayo tuvo lugar en barniz protector blanco para revestimiento de bobinas según una formulación habitual (formulación normalizada RR 6830). Para esto en primer lugar se preparó un material molido con el poliéster sin aceite saturado según la siguiente formulación en molino de perlas:

9,8 partes	Poliéster sin aceite Alkynol® 1665, forma de suministro al 65%,
60 7,8 partes	Disolvente Solvesso® 200 S
22,3 partes	Pigmento blanco Kronos 2330

65 El material molido se dispersó con 2 mm de perlas Siliquarz. La dispersión tuvo lugar durante 1 hora en la mezcladora Skandex®. (Nota: en el molino de perlas y en la mezcladora Skandex® (agitadora) puede trabajarse con la misma formulación. Con la mezcladora Skandex® se tiene la ventaja de que pueden dispersarse varias muestras al mismo tiempo y se muelen en un recipiente cerrado. El posterior tamizado de las perlas tiene lugar en vitrina).

ES 2 272 847 T3

El material molido se separa de las perlas de vidrio mediante tamizado.

Los restantes componentes del barniz se añaden con agitación.

5	21,5 partes	Poliéster sin aceite Alkynol® 1665, forma de suministro al 65%,
	11,9 partes	Poliisocianato bloqueado*)
10	0,7 partes	DBTL, al 10% en Solvesso® 200 S,
	7,3 partes	Acetobutirato de celulosa CAB 531-1, al 10% en Solvesso® 200 S/butildiglicol 2: 1
	1,5 partes	Acrynol® 4 F, al 50% en Solvesso® 200 S
15	X partes	Solvesso® 200 S (en caso de BL 3175 como poliisocianato bloqueado son 10,3 partes)

*) La cantidad añadida de PIC bloqueado cambia en función del peso equivalente del PIC (en este caso Desmodur® BL 3175 -como comparación). El poliol y el poliisocianato bloqueado se combinan de manera equivalente, es decir, la proporción de PIC bloqueado debe aumentar si deben estar a disposición menos grupos NCO bloqueados. Los pesos equivalentes se indican en la ficha descriptiva.

El ajuste del barniz a la viscosidad de trabajo de aproximadamente 70 s DIN 4/23°C tiene lugar mediante Solvesso® 200 S. La aplicación del barniz sobre la chapa de aluminio cromada (1 mm de espesor) tuvo lugar mediante rasqueta. Inmediatamente después de la aplicación del barniz, las chapas se secaron al horno en el horno de Aalborg sobre el plato giratorio.

	PMT de 210°C	30 s a 350°C de temperatura del horno
30	PMT de 216°C	33 s a 350°C de temperatura del horno
	PMT de 224°C	35 s a 350°C de temperatura del horno
	PMT de 232°C	38 s a 350°C de temperatura del horno
35	PMT >254°C	50 s a 350°C de temperatura del horno

El espesor de la capa seca asciende a 20-22 µm.

(Tabla pasa a página siguiente)

Barnices para revestimiento de bobinas

Aglutinante: Alkynol 1665

Relación de aglutinante: equivalente

Pigmento: dióxido de titanio Kronos 2330

Relación aglutinante-pigmento: 1:1

Catalizador: 0,2% (referido al aglutinante)

Condiciones de secado al horno: 232°C (PMT)

Pesa: 42

Sustrato: chapa de Al previamente tratada con Bonder 722

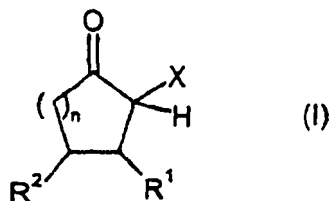
Polisocianato bloqueado estudiado	BL 3175*	Ejemplo A	Ejemplo B	Ejemplo C	BL 3370*
Espesor de capa [µm] EECA-T1 (*1)	20-22	20-22	20-22	20-22	20-22
Grado de blancura Wb = Ry +3 (Rz-Rx) (según Berger)	92,3	91,6	92,2	91,4	91,6
Índice de amarillo	-3,1	-2,4	-2,6	-2,5	-2,8
Brillo según Gardner a 60° ECCA-T2 (1*)	76	67	68	65	69
Prueba de frotamiento con MEC (PMT de 196°C)/ grado de blancura	-	-	-	-	95 X /92,4
Prueba de frotamiento con MEC (PMT de 199°C)/ grado de blancura	10X /94,1	100X /94,6	65X /94,0	100M /93,9	100X /92,4
Prueba de frotamiento con MEC (PMT de 204°C)/ grado de blancura	95X /93,6	100X /94,6	100M /94,3	100X /94,4	100X /92,5
Prueba de frotamiento con MEC (PMT de 210°C)/ grado de blancura	100X /93,6	<u>100X /94,2</u>	100X /94,0	100X /94,1	100X /92,4
Prueba de frotamiento con MEC (PMT de 216°C)/ grado de blancura	100X /93,3	<u>100X /93,8</u>	100X /94,0	100X /94,2	100X /92,0

(*) : siguiendo
- = roto ulteriormente;
+ = sin romper ulteriormente

* Ejemplo comparativo

REIVINDICACIONES

1. Poliisocianatos orgánicos con al menos dos grupos isocianato, cuyos grupos isocianato están bloqueados con
5 cetonas cíclicas ácidas en CH de fórmula general (I),



15 en la que

X representa un grupo atrayente de electrones,

20 R¹ y R², representan, independientemente entre sí, los restos H, (ciclo)alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₄, éster (ciclo)alquílico C₁-C₂₀ o (ciclo)alquil C₁-C₂₀-amida, éster arílico C₆-C₂₄ o aril C₆-C₂₄-amida, restos alifáticos/aromáticos mixtos con 1 a 24 átomos de carbono, que también pueden ser parte de un anillo de 4 a 8 miembros,

25 n es un número entero de 0 a 5,

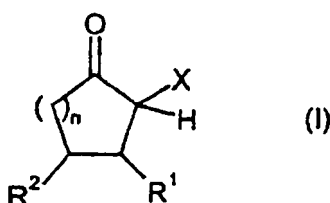
y presentan un contenido de grupos isocianato bloqueados (calculado como NCO) de en total del 25 al 0,1% en peso.

30 2. Poliisocianatos orgánicos según la reivindicación 1, **caracterizados** porque el grupo X atrayente de electrones se selecciona del grupo de los grupos éster, amida, sulfóxido, sulfona, nitro, fosfonato, nitrilo, isonitrilo, polihalogenoalquilo, halógeno o carbonilo.

35 3. Poliisocianatos orgánicos según la reivindicación 1 y 2, **caracterizados** porque las cetonas cíclicas ácidas en CH de fórmula general (I) son éster metílico y éster etílico de ciclopentanona-2-carboxilo, nitrilo del ácido ciclopentanona-2-carboxílico, éster metílico y éster etílico de ciclohexanona-2-carboxi o ciclopentanona-2-carbonilmetilo.

40 4. Poliisocianatos orgánicos según la reivindicación 1 y 2, **caracterizados** porque las cetonas cíclicas ácidas en CH de fórmula general (I) son éster metílico y éster etílico de ciclopentanona-2-carboxi, éster metílico y éster etílico de ciclohexanona-2-carboxi.

45 5. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos orgánicos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se hacen reaccionar poliisocianatos en presencia de un catalizador con cetonas cíclicas ácidas en CH de fórmula general (I),



55 en la que

X representa un grupo atrayente de electrones,

60 R¹ y R², independientemente entre sí, los restos H, (ciclo)alquilo C₁-C₂₀, arilo C₆-C₂₄, éster (ciclo)alquílico C₁-C₂₀ o (ciclo)alquil C₁-C₂₀-amida, éster arílico C₆-C₂₄ o aril C₆-C₂₄-amida, restos alifáticos/aromáticos mixtos con 1 a 24 átomos de carbono, que también pueden ser parte de un anillo de 4 a 8 miembros,

n es un número entero de 0 a 5.

65 en el que por equivalente de grupos isocianato de los poliisocianatos que van a bloquearse se utiliza de 0,8 a 1,2 mol de cetona cíclica de fórmula (I).

ES 2 272 847 T3

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el poliisocianato orgánico contiene una estructura uretdiona, isocianurato, iminooxadiazindiona, acilurea, biuret o alofanato.

5 7. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque como catalizadores se utilizan bases de metales alcalinos y alcalinotérreos o sales de cinc u otros ácidos de Lewis.

8. Uso de poliisocianatos orgánicos según las reivindicaciones 1 a 4 para la preparación de barnices de PUR.

10 9. Uso según la reivindicación 8, **caracterizado** porque en el caso de los barnices de PUR se trata de barnices de secado al horno de PUR de 1 C.

10. Barnices de PUR que contienen poliisocianatos orgánicos según las reivindicaciones 1 a 4.

15 11. Uso de barnices según la reivindicación 10 para el recubrimiento de bobinas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65