



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 336**

51 Int. Cl.:
C08G 18/80 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05025866 .4**
96 Fecha de presentación : **28.11.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1669385**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2006**

54 Título: **Procedimiento continuo de fabricación de un isocianato sólido con bloqueo funcional de ácido.**

30 Prioridad: **08.12.2004 US 7015**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.08.2011

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

72 Inventor/es: **Fäcke, Thoma;**
Vidra, Eric J.;
Halpaap, Reinhard y
Laue, Jörg

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 336 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 continuo de fabricación de un isocianato sólido con bloqueo funcional de ácido

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de isocianatos bloqueados sólidos con al menos una funcionalidad carboxílica adicional, que son útiles como un agente de reticulación para revestimientos en forma de polvo.

Descripción de la técnica anterior

- 10 Los isocianatos bloqueados sólidos son bien conocidos en los revestimientos en forma de polvo. Por ejemplo, se han desarrollado isocianatos bloqueados sólidos con funcionalidad adicional de al menos un grupo carboxílico para mejorar la resistencia química (patente de EE.UU. Nº. 4.480.008) o para obtener efectos mate consistentes (documento EP 0 104 424). Los últimos son importantes en los revestimientos en forma de polvo, ya que las técnicas alternativas para conseguir superficies de bajo brillo en los revestimientos en forma de polvo poseen dificultades inherentes en su uso o se comportan de forma deficiente.

- 15 Por ejemplo, las denominadas técnicas de mezcla en seco divulgadas en la patente de EE.UU. Nº. 3.842.035 incluyen una composición de revestimiento en forma de polvo que contiene un agente de reticulación y dos resinas diferentes con tiempos de formación de gel considerablemente diferentes. Además de que éste procedimiento resulta caro, el reciclaje de sobre-pulverización de dichos materiales da lugar a brillo inconsistente en el revestimiento final.

- 20 La patente de EE.UU. Nº 3.947.384 divulga amidinas cíclicas para resolver los problemas anteriormente mencionados. Las amidinas cíclicas provocan la reticulación de determinados poli(ácidos carboxílicos). El uso de estas resinas se encuentra restringido en su mayoría a resinas que contienen epóxido que no proporcionan una buena exposición a la intemperie.

- 25 El documento CA 2001300 C divulga otro enfoque, que usa compuestos de epoxi con di-, tri- o tetraquis(β -carboxietil)-ciclohexanonas o ciclopentanonas. El efecto mate en estos casos se atribuye a las diferentes reactividades de los grupos carboxílicos alifáticos del agente de reticulación frente a los grupos carboxílicos aromáticos en las resinas de poliéster.

- 30 Otro procedimiento usado para obtener efectos mates en los revestimientos en forma de polvo es utilizar los agentes de reticulación anteriormente mencionados que contienen grupos carboxílicos e isocianatos bloqueados como se divulga en el documento EP 0 104 424. Para obtener el efecto mate este compuesto debe satisfacer requisitos adicionales, es decir, debe contener un número de ácido de 20-150 mg de KOH/g y debe satisfacer una proporción de contenido de NCO con respecto a número de ácido de 0,075 a 0,340.

- 35 Las síntesis de estos agentes de endurecido se puede llevar a cabo por medio de la adición simultánea de un agente de bloqueo y un ácido hidroxicarboxílico al poliisocianato. De forma alternativa, se divulga que se puede usar un procedimiento de dos etapas que implica a) la reacción del poliisocianato con el ácido hidroxicarboxílico y la posterior adición de agente de bloqueo o b) mediante reacción del poliisocianato con el agente de bloqueo y la posterior adición del ácido hidroxicarboxílico. Se recomienda el uso de un disolvente. Para más detalles sobre los procedimientos de síntesis, véase por ejemplo el documento EP 0104 424 y las patentes de EE.UU. Nos. 3.959.348 y 4.098.933.

- 40 La patente de EE.UU. Nº. 3.959.348 divulga la reacción de ácidos hidroxicarboxílicos con mezclas de poliisocianatos aromáticos, mientras que la patente de EE.UU. Nº. 4.098.933 divulga un procedimiento de preparación de un poliisocianato soluble en agua o dispersable en agua haciendo reaccionar un poliisocianato con un agente de bloqueo en una primera etapa. En una segunda etapa, se añade una solución acuosa de un compuesto reactivo de isocianato o un poliéter para mejorar la solubilidad en agua del producto. En la etapa final, se dispersa el producto en agua.

- 45 Como se ha mencionado, la patente de EE.UU. 4.480.008 divulga agentes de reticulación para revestimientos en forma de polvo que contienen dos grupos funcionales diferentes con el fin de lograr una resistencia química mejorada. Se cita el documento DE-OS 2 708 611 en el presente documento en referencia a procedimientos de preparación de estos agentes de reticulación. El documento DE-OS 2 708 611 divulga un procedimiento para sintetizar pre-polímeros de poliuretano que contienen grupos de ácido carboxílico en un procedimiento de dos etapas. El ejemplo tres divulga de manera específica que se hace reaccionar ácido dimetilolpropiónico en una primera etapa con un poliisocianato aromático. En la segunda etapa se hace reaccionar el producto con ϵ -caprolactama. En los otros ejemplos, se usa ácido tartárico como ácido hidroxicarboxílico.

También se sabe que los grupos carboxílicos son capaces de reaccionar con grupos isocianato. La reacción produce

una amida y dióxido de carbono. El último es un gas que conduce a una intensa formación de espuma. La reacción secundaria se hace más y más dominante a temperaturas de reacción elevadas. De manera adicional, la introducción de grupos carboxílicos también se puede atribuir a viscosidades más elevadas en el producto final. Estos dos efectos conducen a grandes dificultades a la hora de producir los agentes de reticulación que se divulgan en el documento EP 0 104 424. Aunque resulta viable preparar los agentes de reticulación en un procedimiento por lotes a escala de laboratorio, la síntesis a gran escala típicamente falla por dos motivos. A temperaturas elevadas la reacción de ácido-isocianato se hace más dominante y se observa una intensa formación de espuma. El producto se degrada y se hace inservible. Por otra parte, a temperaturas de reacción bajas la mezcla de reacción se hace demasiado viscosa para poder ser agitada en un reactor convencional de producción en lotes.

De este modo, existe la necesidad en la técnica de proporcionar un procedimiento de preparación de isocianatos bloqueados sólidos que contengan al menos un grupo funcional de ácido carboxílico adicional de manera que el producto satisfaga la calidad conseguida en las reacciones a escala de laboratorio. De manera específica, el procedimiento debe exhibir una mínima formación de espuma mientras que es capaz de manejar las viscosidades relativamente elevadas que tienen lugar durante el procesado.

15 **Sumario de la invención**

La presente invención proporciona un procedimiento continuo para preparar un isocianato con bloqueo funcional de ácido. El procedimiento incluye alimentar de forma continua y mezclar

- a) uno o más poliisocianatos;
- b) uno o más ácidos hidroxicarboxílicos; y
- c) uno o más de otros agentes de bloqueo de isocianato;

en un reactor de 100-240 °C.

La presente invención también proporciona isocianatos con bloqueo funcional de ácido preparados de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente.

Descripción detallada de la invención

En caso distinto a los ejemplos operativos, o donde se especifique lo contrario, debe entenderse que todos los números o expresiones que se refieren a cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc, usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones se pueden modificar en todos los casos por el término "aproximadamente".

El presente procedimiento está destinado a un procedimiento continuo que se puede desarrollar, sin limitación, en un dispositivo de extrusión, una mezcla estática, un reactor con forma de tubo, una máquina de moldeo por inyección de reacción (RIM) u otro reactor similar de alimentación en continuo.

De manera sorprendente, se encontró la solución al problema de la formación de espuma y al manejo de la viscosidad elevada en un procedimiento en continuo que permite la fabricación de un producto consistente que satisface la calidad de reacción similares llevadas a cabo a escala de laboratorio. De manera sorprendente, se pudieron resolver los problemas de formación de espuma y se pudo resolver la viscosidad elevada del producto que conduce a dificultades grandes en cuanto a agitación en un procedimiento por lotes mediante el uso de un diseño de reactor continuo.

El procedimiento divulgado en el presente documento proporciona la preparación de compuestos sólidos que tienen más de un isocianato bloqueado por molécula y un número de ácido que varía de 20 a 150, en algunos casos de 25 a 80 y una proporción de contenido de NCO con respecto a número de ácido de 0,075 a 0,340, en algunos casos de 0,100 a 0,300. Los isocianatos bloqueados sólidos resultan apropiados para su uso como agentes de reticulación para revestimientos mates en forma de polvo que contienen polímeros funcionales de hidroxilo y poliepóxidos.

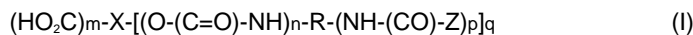
De este modo, la presente invención está destinada a un procedimiento continuo para preparar un isocianato con bloqueo funcional de ácido mediante la alimentación de forma continua y la mezcla de

- a) uno o más poliisocianatos;
- b) uno o más ácidos hidroxicarboxílicos; y
- c) uno o más de otros agentes de bloqueo de isocianato;

en un reactor.

La temperatura en el reactor puede ser de al menos 100, en algunos casos 110 y en otros casos de al menos 125 °C y puede ser de hasta 240, en algunos casos de hasta 200 y en otros casos de hasta 175 °C. La temperatura en el reactor puede ser cualquiera valor o intervalo entre cualquier de los valores citados anteriormente.

La Formula I representa un ejemplo no limitante de materiales que se pueden preparar de acuerdo con el presente procedimiento:



En la fórmula I:

- X representa un grupo orgánico funcional ($q \cdot n+m$), que puede ser un grupo de enlace C_1 a C_{28} cíclico alifático, aromático o aralifático, o ramificado, lineal, que tiene $(m+q)$ grupos funcionales o un poliéster que tiene un peso molecular medio expresado en número de 154 a 1500 con una eliminación formal de grupos funcionales de ácido; y OH
- R representa un grupo orgánico funcional ($n+p$) y puede ser un grupo de enlace C_2 a C_{18} cíclico alifático, aromático o aralifático, ramificado, lineal, que tiene $(n+p)$ grupos funcionales;
- Z representa un residuo de un agente de bloqueo de isocianato con el hidrógeno activo retirado y puede ser un grupo C_1 a C_{32} cíclico alifático o aromático o ramificado, lineal, que contiene un grupo de hidrógeno activo con el hidrógeno activo retirado;
- m representa un número entero que varía de 1-3, y puede ser 1 ó 2 y en algunos casos 1;
- n representa un número entero que varía de 1-4, y puede ser 1-3, en algunos casos 1 ó 2 y en otros casos 1;
- p representa un número entero que varía de 1-5, y puede ser 1-4, en algunos casos 1-3, en otro caso 2-4, en algunos casos 1 ó 2 y en otros casos 1; y
- q representa un número entero que varía de 1-4, y puede ser 1-3, en algunos casos 1 ó 2 y en otros casos 1; y la suma de $p+q$ es mayor que 2.

En una realización de la invención:

- X representa un grupo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, lineal o ramificado, que contiene 1-28, en algunos casos 2-28, y en otros casos 1-17 átomos de carbono. X también puede ser un poliéster con un peso molecular expresado en número de 154 a 1500 con la eliminación formal de los grupos funcionales de ácido. y OH

5

En otra realización de la invención:

- R representa un grupo alifático, cicloalifático, aralifático o aromático, lineal o ramificado, que contiene 2-18, en algunos casos 6-13 átomos de carbono que pueden estar sustituidos de forma opcional por 1 a 4 átomos de cloro o grupos metoxi o contener otros 1-2 átomos de oxígeno dentro de la cadena principal.

Se pueden determinar otras descripciones con respecto a X y R a partir de la memoria descriptiva de los materiales de partida descritos anteriormente.

- 10 En una realización de la invención, el agente de bloqueo es uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula



en la que R^2 se selecciona entre grupos C_2 a C_{24} cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos, ramificados, lineales, y Z es un grupo que contienen hidrógeno activo que se selecciona entre hidroxilo, mercaptano, oxima, lactama, triazol, pirazol, aminas secundarias, ésteres malónicos, ésteres de ácido acetilacético y ésteres de ciclopentanona.

- 15 Los agentes de endurecido se pueden preparar de acuerdo con este procedimiento a partir de poliisocianatos que contienen $n+p$ grupos isocianato, ácidos hidroxicarboxílicos que contienen n grupos hidroxilo y m grupos carboxílicos y agentes de bloqueo ZH que son capaces de reaccionar con grupos isocianato.

- Isocianatos útiles se divulgan en la bibliografía estándar bien conocida, por ejemplo en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben-Weyl), Bd. 14/2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, página 61-70 y W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, páginas 75-136, cuyas partes relevantes se incorporan a modo de referencia en el presente documento.

- 25 Poliisocianatos útiles incluyen, pero no se limitan a, diisocianato de 1,2-etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecano, ω,ω -diisocianatodipropiléter, 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato de 1- metilciclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo ("diisocianato de isoforona), 2,5- y 3,5-bis(isocianatometil)-8-metil-1,4-metano, decahidronaftalina, 1,5-, 2,5-, 1,6- y 2,6-bis(isocianometil)-4,7-metanohexahidroindano, 1,5-, 2,5-, 1,6- y 2,6-bis(isocianato)-4,7-metanohexahidroindano, 2,4'- y 4,4'-diisocianato de dicitlohexilo, ω,ω -diisocianato-1,4-dietilbenceno, 1,3- y 1,4-diisocianato de fenileno, 4,4'-diisocianato de difenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-diclorofenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-metoxi-difenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-difenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-difenil-difenilo, 1,5-diisocianato de naftaleno, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno, N-N'-(4,4'-dimetil-3,3'-diisocianatodifenil)-uretdion, diisocianato de m-xilileno, 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-dicitlohexilmetano, 2,4,4'-trisisocianato-difeniléter, 4,4'-4''-trisisocianatotrifenilmetano, tiofosfato de tris(4-

30

isocianatofenilo) y todas sus mezclas.

Además, también se pueden usar los poliisocianatos que se obtienen haciendo reaccionar los di- y triisocianatos mencionados anteriormente con alcoholes multifuncionales que contienen 2-12 átomos de carbono y 2-6 grupos hidroxilo. También se pueden obtener poliisocianatos mediante oligomerización, que contiene cualquiera de los grupos siguientes: se pueden usar isocianurato, uretdiona, alofanato, biuret, uretonimina y urea en la invención.

En una realización de la invención los isocianatos son diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isofozona y 2,2', 2,4' y 4,4'-díciclohexilmetano o sus mezclas así como también productos preparados de estos diisocianatos mediante oligomerización, que contienen cualquiera de los grupos siguientes: isocianurato, uretdiona, alofanato, biuret, uretonimina y urea.

10 Ácidos hidroxicarboxílicos que se pueden usar en la invención incluyen polímeros que contienen OH y grupos ácido, siendo un ejemplo no limitante los basados en poliésteres. También se pueden usar oligómeros de poliéster, disponibles por medio de condensación de hidruro de trimetilcidano y dioles C₂-C₁₅. También se pueden usar compuestos de bajo peso molecular tales como ácido glucólico, ácido salicílico, ácido málico, ácido 2,3-dihidroxi butanodioico, ácidos bis-(4-hidroxifenil)-alcanoicos, por ejemplo, ácido bis-(4-hidroxifenil)-acético y ácidos dialquilalcanoicos, por ejemplo, ácido dimetilolpropiónico, ácidos dimetilolbutíricos, ácido dimetilolhexanoico y sus combinaciones.

También se pueden usar mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos monoméricos o mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos monoméricos con polímeros que contienen y grupos ácidos y OH en la invención

En una realización de la invención, el ácido hidroxicarboxílico es ácido dimetilolpropiónico.

20 También se pueden usar alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, ciclohexanol y fenol como agentes de bloqueo en la invención. También se pueden usar oximas, mercaptanos, lactamas (gamma-pirrolidona, laurilactama, epsilon-caprolactama), triazoles, dimetil pirazol, aminas secundarias tales como diisopropil amina y bencil-terc-butil amina, éster de ciclopentanona- α -etilo y ésteres malónicos y ésteres de ácido acetilacético como agentes de bloqueo. Agentes de bloqueo adicionales se divulgan en "Methoden der Organischen Chemie" (Houben Weyl), Bd. 14/2, 4^a ed., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, página 61), cuyas partes relevantes se incorporan a modo de referencia en el presente documento. En una realización de la invención, el agente de bloqueo es epsilon-caprolactama.

30 El procedimiento de fabricación de los tipos de materiales sólidos de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en cualquier procedimiento de fabricación continuo apropiado. Como ejemplo no limitante, se mezclan al menos dos componentes 10 y 12 en una unidad de mezcla 14 como se muestra en la Fig. 1. Se puede usar cualquier unidad de mezcla apropiada, por ejemplo, la unidad de mezcla puede ser tan simple como un tubo con forma de Y o puede ser una cabeza de mezcla, es decir, es posible un número de diseños. Los elementos de mezcla de la cabeza de mezcla favorecen la mezcla mediante el control de flujo másico para una mejor mezcla de los componentes. También resultan útiles elementos móviles de mezcla, por ejemplo, dispositivos agitados, que resultan especialmente útiles cuando entran en juego viscosidades elevadas. Cuando los valores de viscosidad de los componentes son muy distintos, los elementos creadores de alta cizalladura resultan apropiados, por ejemplo, elemento de dispersión a chorro y similares.

En una realización del presente procedimiento, a), b) y/o c) se mezclan usando un elemento de mezcla que se selecciona entre al menos un tubo con forma de Y, una unidad de mezcla con al menos un elemento mezclador estático, una unidad de mezcla con elementos de mezcla activados por agitación y sus combinaciones.

40 Una vez que se han mezclado los dos componentes, se puede colocar el material directamente sobre la cinta 16. En este caso es posible, pero no necesario, transportar el material sobre la cinta a través de un horno (no mostrado).

En otra realización de la invención, se bombea el material mezclado a través de un tubo, que puede contener o no elementos de mezcla estática, con el fin de mejorar el procedimiento de mezcla y la disipación de calor. De manera alternativa, se puede usar un elemento activo móvil en el tubo para obtener una mezcla adicional. Un dispositivo de extrusión es un dispositivo que contiene un elemento de mezcla móvil, que se denomina, en este caso, husillo de extrusión. Se pueden usar varios elementos de husillo con el fin de mejorar la mezcla, mejorar el flujo de material o controlar los caudales totales y los tiempos de residencia.

50 En la presente invención, un componente incluye el poliisocianato mencionado anteriormente o una mezcla de estos y otro componente incluye el ácido hidroxicarboxílico y el agente de bloqueo. Cuando los dos componentes está formados por más de un material individual, se tiene que pre-mezclar en un tanque de almacenamiento o similar. Normalmente, en el caso de dos líquidos miscibles, estos se hace por medio de un dispositivo de mezcla (por ejemplo, un agitador) en el tanque de almacenamiento. Si uno de los materiales es sólido, se disuelve en la otra material prima, que es líquida. En algunos casos, resulta favorable usar temperaturas más elevadas para favorecer la solución. Las temperaturas elevadas también favorecen la estabilidad de dicha solución. En algunos casos, temperaturas elevadas de manejo pueden degradar la solución con el tiempo. Se pueden usar temperaturas de 20-160 °C para preparar la solución, en algunos casos la temperatura de mezcla es de 20-100 °C. El almacenamiento de dicha solución se puede llevar a cabo a una temperatura de 20-160 °C y en algunos casos de 20-70 °C.

También es posible introducir todos los componentes de forma individual, lo que puede resultar beneficioso desde el punto de vista de la eficacia total de procedimiento, ya que se requiere un menor número de etapas de preparación de la solución. Se pueden introducir los materiales que son sólidos en condiciones ambientales, en forma de polvo, mediante el uso de dispositivos de alimentación de polvo o se pueden usar como líquidos en masa fundida.

- 5 La adición del poliisocianato (mezcla de), agente de bloqueo y ácido hidroxicarboxílico se puede llevar a cabo en cualquier orden. El agente de bloqueo y el ácido hidroxicarboxílico se pueden disolver cada uno en el otro, primero en un procedimiento de pre-etapa, y posteriormente se pueden introducir en el poliisocianato. También resulta posible introducir el agente de bloqueo y el ácido hidroxicarboxílico en el reactor en primer lugar y disolverlos uno en el otro in situ, seguido de la adición del poliisocianato. También es posible introducir el poliisocianato y añadir cualquiera de los otros dos componentes (agente de bloqueo, ácido hidroxicarboxílico) paso a paso o juntos.

En otra realización, el agente de bloqueo se hace reaccionar con el poliisocianato en primer lugar y posteriormente se añade el ácido hidroxicarboxílico. De manera alternativa, se puede hacer reaccionar el ácido hidroxicarboxílico con el poliisocianato y posteriormente se puede añadir el agente de bloqueo.

- 15 Si se usa una mezcla de poliisocianatos, se puede hacer reaccionar un poliisocianato en primer lugar con el agente de bloqueo y/o con el ácido hidroxicarboxílico en una pre-etapa con la reacción posterior con el resto de componentes en un procedimiento de una etapa.

- 20 En una realización de la invención, se puede usar un procedimiento de tres etapas. En esta realización, se prepara un mezcla de pre-etapa a partir de los poliisocianatos con el agente de bloqueo y/o el ácido hidroxicarboxílico y el ácido hidroxicarboxílico y/o el agente de bloqueo y el resto de isocianato se añaden en la etapa final. El orden de adición se puede invertir.

Los diferentes órdenes de adición se pueden llevar a cabo de forma parcial en etapas separadas en un modo de tipo lote o algunos casos de manera continua.

- 25 En una realización de la invención, se usa una etapa de dispositivo de extrusión ya que puede proporcionar el mayor grado de libertad, debido a que dicho dispositivo normalmente presenta varios puertos de adición en los que se pueden añadir los componentes.

- 30 Las temperaturas utilizadas en el presente procedimiento dependen de los materiales específicos que se usan. Normalmente, los isocianatos aromáticos requieren temperaturas más bajas que los isocianatos alifáticos debido a su reactividad más elevada inherente. De manera adicional, se pueden usar catalizadores para aumentar la velocidad de reacción. Normalmente, los componentes que se introducen se someten a pre-calentamiento justo antes de la adición, con el fin de optimizar el tiempo de reacción en el reactor continuo. Cuando se usan materiales sólidos se pueden pre-calentar por encima de su punto de fusión. Cuando se usa un equipamiento de tipo dispositivo de extrusión, se pueden fundir los materiales sólidos en el interior del dispositivo de extrusión. En este caso, se puede utilizar un dispositivo de alimentación de polvo en lugar de una bomba para ajustar el caudal del material que se añade.

- 35 Cuando no se usa catalizador, todos los componentes se añaden al mismo tiempo en el procedimiento continuo y se requieren temperaturas mínimas de mezcla para garantizar un comienzo consistente de la reacción.

Cuando se usan isocianatos aromáticos, la temperatura mínima de mezcla está por encima de 40 °C, y cuando se usan isocianato alifáticos la temperatura mínima de mezcla está por encima de 80 °C. Cuando se usan catalizadores, es posible una reducción adicional de la temperatura.

- 40 El ajuste de la temperatura del reactor continuo tiene dos fines:

- a) ajustar la temperatura de reacción mínima para proporcionar los componentes de la reacción, y
- b) controlar el calor exotérmico del procedimiento con el fin de evitar el sobre-calentamiento y la degradación.

- 45 Dependiendo del diferente ajuste de la temperatura de reacción en el interior del reactor se pueden proporcionar los dos fines. Un intervalo óptimo de temperatura de la mezcla de reacción del reactor puede ser 100-240 °C, en algunos casos de 120-200 °C. Se espera que se cree un cierto perfil de temperatura a lo largo del tiempo, no obstante, pueden tener lugar pequeñas variaciones que superen el límite de temperatura de 220 °C.

- 50 La configuración de zonas distintas en las que tengan lugar las temperaturas descritas anteriormente puede ser considerablemente diferente, dependiendo de la disipación de calor en el propio dispositivo. Tras un determinado tiempo inicial, la configuración del procedimiento y los flujos másicos y la disipación de calor pueden variar. Resulta deseable mantener condiciones estables de procedimiento en lo que se refiere a flujo másico y perfil de temperatura durante el procedimiento. Típicamente, estas variables se controlan por medio de sensores de temperatura de caracterización de producto que se incorporan al reactor continuo y de tiempos de residencia.

Se puede medir de forma sencilla la temperatura de descarga del producto, y ésta puede variar de 100-200 °C, en

algunos casos de 140-190 °C.

Se pueden usar catalizadores conocidos que favorezcan la formación de uretano en el procedimiento. Catalizadores apropiados incluyen, pero no se limitan a, ácidos de Lewis por ejemplo carboxilatos de dialquilestaño (laurato de dibutilestaño, octoato de dibutilestaño, octoato de dioctilestaño, dilaurato de dioctilestaño), tricarboxilatos de monoalquilestaño, monocarboxilatos de dialquilestaño, carboxilatos de cinc, sales de bismuto, dicarboxilatos de dialquilestaño, así como también aminas alifáticas y aromáticas (por ejemplo, N,N-dimetil-bencilamina). Típicamente, se usan catalizadores en una cantidad de 0,00001-1% en peso, en algunos casos de 0,02-0,3 % en peso, basado en la composición resultante.

El isocianato con bloqueo funcional de ácido resultante del procedimiento descrito anteriormente se puede usar en composiciones de revestimiento en forma de polvo. Se puede preparar una composición termoestable en forma de polvo por medio de mezcla en seco de una resina y/o un polímero funcional que contiene grupos que contienen hidrógeno activo, que son reactivos con grupos isocianato, el presente isocianato con bloqueo funcional de ácido como agente de reticulación y aditivos opcionales, tales como rellenos, pigmentos, agentes de control de flujo, agentes desgasificantes y catalizadores, en un dispositivo de mezcla, como ejemplo no limitante en un dispositivo de mezcla de cuchillas Henschel. El dispositivo de mezcla se opera durante un período de tiempo suficiente para dar lugar a una mezcla seca homogénea de los materiales introducidos. Posteriormente, la mezcla seca homogénea se mezcla en estado fundido en un dispositivo de extrusión, típicamente un dispositivo de extrusión co-rotatorio de husillo, operado dentro de un intervalo de temperatura de 80 °C a 140 °C. Se enfría la mezcla resultante y se muele hasta obtener un tamaño medio de partícula de, por ejemplo, 15 a 30 micrómetros.

Los grupos que contienen hidrógeno activo de la resina y/o polímero funcional que contiene grupos que contienen hidrógeno activo pueden incluir uno o más grupos OH, uno o más grupos SH, una o más aminas primarias, una o más aminas secundarias y sus combinaciones.

El isocianato con bloqueo funcional de ácido de acuerdo con la invención para revestimientos en forma de polvo es apropiado para revestir sustratos de madera, metal, plástico, vidrio, textiles o sustancias minerales y/o sustratos ya revestidos de dichos materiales, o sustratos que consisten en cualquiera de las combinaciones deseadas de dichos materiales. En la presente memoria, se pueden mencionar aplicaciones en el revestimiento industrial de placas DMF o productos pre-ensamblados de alta calidad que contienen componentes estructurales sensibles a la temperatura, por ejemplo, componentes electrónicos, así como también el revestimiento de muebles, bobinas, objetos de uso diario, carrocerías de vehículos a motor y partes accesorias asociadas.

Más particularmente, la presente invención se describe en los siguientes ejemplos, que se pretende que únicamente sean ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones resultarán evidentes para los expertos en la técnica. A menos que se especifique lo contrario, todas las partes y porcentajes están en peso.

Ejemplo 1A

Procedimiento continuo que usa un dispositivo de mezcla estático

Se usó la configuración que se muestra en la Fig. 2 para sintetizar un isocianato con bloqueo funcional de ϵ -caprolactama apropiado para revestimientos mates en forma de polvo. Se usaron dos recipientes, A y B para preparar los componentes reactivos, dos tubos de metal con elementos de mezcla (dispositivos de mezcla estáticos 1 y 2) equipados con un termostato 22 de calentamiento/enfriamiento y una unidad de descarga 28 que era una cinta de refrigeración. El mezclador estático 1 tenía una longitud de 118 cm y un diámetro de 2 cm. El mezclador estático 2 tenía una longitud de 2 metros y un diámetro de 4 cm.

En un recipiente A, se preparó una mezcla 3,08:1 de diisocianato de isoforona con respecto a diisocianato de hexametileno (en lo sucesivo componente A). En un contenedor B, se mantuvo una solución de 1,68:1 de ácido dimetilolpropiónico con respecto a ϵ -caprolactama a 50 °C (en lo sucesivo, componente B). Se usaron dos bombas (24 y 26) para ajustar la proporción de alimentación y el caudal de alimentación de los componentes almacenados en los recipientes A y B, respectivamente. Se ajustó la proporción de alimentación en 1,14:1 de componente A: componente B

Se ajustó la temperatura del termostato del dispositivo de mezcla 1 en 100-120 °C y el termostato del dispositivo de mezcla 2 en 90-110 °C. Al comienzo, se ajustó la temperatura del dispositivo de mezcla 1 en 95 °C. La temperatura medida del producto en la descarga fue de 167-187 °C, dependiendo en mayor medida del punto de ajuste de la temperatura del termostato del dispositivo de mezcla 2. El producto fina presentó un contenido de NCO de 1,5%-1,9% en peso, un Tg de 60-63 °C y un número de ácido de ca. 68-70 mg de KOH/g.

Ejemplo 1b

Evaluación del agente de reticulación del Ejemplo 1a.

Se usó el material obtenido en el Ejemplo 1A en una formulación de revestimiento en forma de polvo, que utilizaba un poliésterpoliol (RUCOTE® 194, Bayer Material Science, Pittsburgh, PA) como resina, un agente de reticulación

adicional (un epóxido - ARALDIT® 910, Ciba specialty Chemicals, Basel, Switzerland) y otros ingredientes recogidos en la tabla siguiente. Las cantidades en peso usadas y la función de los ingredientes se recogen en la tabla siguiente. De manera adicional, se proporcionan las condiciones de extrusión.

RUCOTE® 194	46,0	Resina
Agente de reticulación del Ejemplo 1a	14,6	Agente de reticulación mate
ARALDIT® PT910	2,4	Pigmento
Negro de carbono	1,5	Agente de carga
Sachtleben™ micro ¹	33,5	Agente de desgasificación
Benzoina	0,5	Agente de nivelación
RESIFLOW® PV 88 ²	1,5	
Premezcla	30" 2000 Upm	
Extrusión ³	100 °C/120 °C/ 150 °C	
Número de extrusión	1	
Molino	ACM ⁴	
¹ Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Alemania ² Estron Chemical, Inc., Calvert City, KY ³ Dispositivo de extrusión de doble husillo Buss PLK 46 ajustado a 100 rpm y a las temperaturas indicadas para cada zona ⁴ Molino clasificador por aire		

5 La tabla dada a continuación muestra formulaciones de revestimiento en polvo y las condiciones de extrusión usadas para someter a ensayo los agentes de reticulación en polvo preparados bajo las condiciones de procedimiento mostradas en la tabla anterior.

10 Se usó la siguiente escala de resistencia a la acetona. Cuando la película de revestimiento no superó 50 frotados dobles con un paño impregnado en acetona, la calificación asignada fue un número negativo entre 1 y 50. Por ejemplo, -20 indica que la película quedó destruida tras 20 frotados dobles con acetona. Si la película superó 50 frotados dobles con acetona, se puntuó a la película tras un minuto de tiempo de arañado con la uña de acuerdo con la siguiente escala:

- 15 0: sin daño
 1: daño ligero pero la película no se desprende
 2: fue posible retirar la película con la uña

De igual forma, se puntuó el brillo de la película en el punto donde se llevaron a cabo los frotados dobles de acuerdo con la siguiente escala:

- Im: mateado ligero en comparación con el original
 m: mateado importante.

20

Resultados de ensayo			
Panel gradiente-horno			
Condiciones de curado	Espesor de película [µm]	Brillo 60° / 85° ⁵	
15 min @ 170 °C	63	9,0 / 54	
15 min @ 180 °C	66	9,4 / 54	

15 min @ 190 °C	63	10 / 54	
15 min @ 200 °C	64	9,4 / 53	
Condiciones de curado	Resistencia a la acetona	Indentación (mm)	
15 min @ 170 °C	2 / m	6,3	
15 min @ 180 °C	1 / m	7,3	
15 min @ 190 °C	1 / lm	7,5	
15 min @ 200 °C	1 / m	7,5	
Panel de aluminio [agente formador de enlace 722]	Espesor de película [µm]	Brillo 60° / 85° ⁵	Impacto [Newton-metros]
10 min @ 200 °C	50	7,4 / 49	4,52
15 min @ 200 °C	50	7,5 / 50	5,65
⁵ determinado de acuerdo con ASTM D523 usando un medidor de brillo MICRO-TRI-GLOSS® (Modelo 4520) disponible en BYK-Gardner GmbH, Geretariet, Alemania ⁶ determinado de acuerdo con DIN EN ISO 1520 ⁷ determinado de acuerdo con ASTM D2794			

Ejemplo 2a

Procedimiento continuo que usa un reactor continuo con elementos de dispositivo de mezcla activamente móviles, es decir, un dispositivo de extrusión.

- 5 Se usó un dispositivo de extrusión de doble husillo Wemer & Pfleiderer ZSK 53, con una configuración como la que se muestra en la Fig. 3. Se añadieron tres componentes (A, B1 y B2) usando una bomba. El componente B1 fue ε-caprolactama, que se añadió en forma fundida, el componente B2 fue ácido dimetilolpropiónico que se añadió con un dispositivo de alimentación de polvo y el componente A fue el mismo que en el ejemplo 1a. Las proporciones de todos los componentes fueron también las mismas que en el ejemplo 1a.
- 10 Se usaron seis controladores de temperatura para ajustar la temperatura del dispositivo de extrusión. Se ajustaron las zonas 1 y 2 a 200 °C. La zona 3 varió de 155-170 °C, la zona 4 varió de 150-165 °C y las zonas 5 y 6 variaron de 140-160 °C. Se ajustó el husillo del dispositivo de extrusión, accionado por el motor 32, en 292 rpm. La tasa de rendimiento fue de 80-100 libras/h. Se determinó que la temperatura de descarga del producto fue de 170 °C. El valor de Tg del producto final fue de 57-62 °C, el valor de NCO varió de 0,30-0,34 % y el número de ácido varió de
- 15 62,0-72,5 mg de KOH/g.

Ejemplo 2b

Ensayo del agente de reticulación preparado en el Ejemplo 2a

- 20 Se sometieron a ensayo las tres muestras del producto obtenido en los Ejemplos 2a con RUCOTE® 194, un poliésterpoliol sólido disponible en Bayer Material Science, Pittsburgh, PA que tenía un número de OH de 45 mg de KOH/g. La tabla siguiente muestra las formulaciones de ensayo:

Formulaciones de ensayo	A % en peso	B % en peso	C % en peso
RUCOTE® 194	46,43	46,43	46,43
Ejemplo 2a, muestra 1	14,85	--	--
Ejemplo 2a, muestra 2	--	14,85	--

Ejemplo 2a, muestra 3	--	--	14,85
Isocianato de triglicidilo (TGIC)	1,72	1,72	1,72
Blanc Fixe	33,50	33,50	33,50
RESIFLOW® PV88 ²	1,50	1,50	1,50
Raven™ 450 ⁶	1,50	1,50	1,50
Benzoina	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>	<u>0,50</u>

² Estron Chemical, Inc., Calvert City, KY

⁶ Raven 450 es un negro de carbono disponible en Columbian Chemicals Co., Marietta, GA

Condiciones de extrusión: zona 1 = 90C, zona 2 = 90C, RPM = 250, % Momento = 80-60 extrusión de paso doble.

Resultados del ensayo:

Artículo	Brillo a 60 grados	Cocido
Ejemplo de formulación 2b-A	3,0	15´/200 °C
Ejemplo de formulación 2b-B	6,1	15´/200 °C
Ejemplo de formulación 2b-C	6,9	15´/200 °C

- 5 Como puede observarse en los ejemplos 1b y 2b, el rendimiento del producto es excelente. Se ha comprobado que ambos procedimientos producen un agente de reticulación mate para un revestimiento en polvo con bajo brillo consistente.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento continuo para fabricar un isocianato con bloqueo funcional de ácido que comprende alimentar de forma continua y mezclar

- 5 a) uno o más poliisocianatos;
b) uno o más ácidos hidroxicarboxílicos; y
c) uno o más de otros agentes de bloqueo de isocianato;

en un reactor a 100-240 °C.

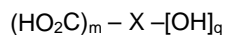
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliisocianato es uno o más poliisocianatos de acuerdo con la fórmula



en la que R¹ es un grupo de enlace que se selecciona entre grupos C₂ a C₂₄, aralifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, ramificados, lineales.

3. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el poliisocianato se selecciona entre el grupo que consiste en diisocianato de 1,2-etileno, diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4- y 2,4,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecano, ω,ω-diisocianatodipropiléter, 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3- y 1,4-diisocianato de ciclohexano, 2,4- y 2,6-diisocianato de 1- metilciclohexano, isocianato de 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilo ("diisocianato de isoforona), 2,5- y 3,5-bis(isocianatometil)-8-metil-1,4-metano, decahidronaftalina, 1,5-, 2,5-, 1,6- y 2,6-bis-(isocianometil)-4,7-metanohexahidroindano, 1,5-, 2,5-, 1,6- y 2,6-bis-(isocianato)-4,7-metanohexahidroindano, 2,4'- y 4,4'-diisocianato de dicitlohexilo, ω,ω-diisocianato-1,4-dietilbenceno, 1,3- y 1,4-diisocianato de fenileno, 4,4'-diisocianato de difenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-diclorofenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-metoxi-difenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-difenilo, 4,4'-diisocianato-3,3'-difenil-difenilo, 1,5-diisocianato de naftaleno, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno, N-N'-(4,4'-dimetil-3,3'-diisocianatodifenil)-uretdion, diisocianato de m-xilileno, 2,2'-, 2,4'- y 4,4'-dicitlohexilmetano, 2,4,4'-triisocianato-difeniléter, 4,4'-4''-triisocianatotrifenilmetano, tiosulfato de tris(4-isocianatofenilo) y sus mezclas.

4. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido hidroxicarboxílico es uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula



en la que X representa un grupo de enlace C₂ a C₂₈, aralifático o aromático, o cíclico alifático, ramificado lineal que tiene (m+q) grupos funcionales o un poliéster con un peso molecular medio expresado en número de 154 a 1500;

30 m es un número entero de 1 a 3; y
q es un número entero de 1 a 4.

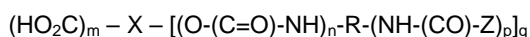
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el ácido hidroxicarboxílico se selecciona entre el grupo que consiste en polímeros que contienen grupos OH y grupos de ácido carboxílico, ácido glucólico, ácido salicílico, ácido málico, ácido 2,3-dihidroxiбутanodioico, ácidos bis-(4-hidroxifenil)-alcanoicos y ácidos dialquilolalcanoicos, ácido dimetilolhexanoico y sus combinaciones.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de bloqueo es uno o más compuestos de acuerdo con la fórmula



40 en la que R² se selecciona entre grupos C₂ a C₂₄ aralifáticos, aromáticos o cíclicos alifáticos, ramificados o lineales y Z es un grupo que contiene hidrógeno activo que se selecciona entre hidroxilo, mercaptano, oxima, lactama, triazol, pirazol, aminas secundarias, ésteres malónicos, ésteres de ácido acetilacético y ésteres de ciclopentanona.

7. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el isocianato con bloqueo funcional de ácido presenta una estructura de acuerdo con la fórmula



45 en la que

- X representa un grupo de enlace C₂ a C₂₈ aralifático, aromático o cíclico alifático, ramificado, lineal que tiene (m+q) grupos funcionales o un poliéster con un peso molecular medio expresado en número de 154 a 1500, con una eliminación formal grupos funcionales de ácido y OH;
R representa un grupo C₂ a C₁₈ aralifático, aromático cíclico alifático, o ramificado, lineal, que tiene (n+p) grupos funcionales;

Z representa un grupo C₁-C₃₂ cíclico alifático o aromático o ramificado, lineal, que contiene un grupo de hidrógeno activo con el hidrógeno activo retirado;
 m representa un número entero que varía de 1-3;
 n representa un número entero que varía de 1-4;
 p representa un número entero que varía de 1-5; y
 q representa un número entero que varía de 1-4; y
 la suma de p+q es mayor que 2.

8. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que a), b) y/o c) son mezclados usando un elemento de mezcla seleccionado entre al menos un tubo con forma de Y, una unidad de mezcla con al menos un elemento de mezcla estático, una unidad de mezcla con elementos de mezcla con agitación activa y sus combinaciones.
- 5 9. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reacción, tras la mezcla, se lleva a cabo en un tubo con o sin elementos de mezcla estáticos y/o en un dispositivo de extrusión que actúa directamente como elemento de mezcla y/o una cinta.
- 10 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el orden de adición de al menos dos de los componentes a), b) y/o c) se lleva a cabo mediante adición de los componentes atendiendo a cualquier orden secuencial, simultáneo o mediante la utilización de cualquier procedimiento de pre-etapa para disolver o hacer reaccionar cualquiera de los componentes antes de añadirlos juntos.
- 15 11. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que a) se selecciona entre un diisocianato, un poliisocianato, una mezcla de diisocianatos diferentes, una mezcla de poliisocianatos diferentes y una mezcla de diisocianato y poliisocianatos diferentes; y b) se selecciona entre ácido hidroxicarboxílico monomérico, un polímero que contiene grupos ácidos y OH, una mezcla de ácidos hidroxicarboxílicos monoméricos y mezclas de ácidos hidroxicarboxílicos monoméricos con polímeros que contienen grupos OH y ácidos; y c) es un agente de bloqueo para isocianatos de los grupos que se seleccionan entre oximas, mercaptanos, lactamas, ésteres malónicos, ésteres de ácido acetilacético y sus mezclas.
- 20 12. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que cualquiera de a), b) y c) son combinados en un procedimiento de pre-etapa para formar un componente.
13. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que cualquiera de a), b) y c) son divididos en sub-componentes.
- 25 14. El procedimiento según la reivindicación 11, en el que el componente a) es una mezcla de diisocianato de 1,6-hexametileno y diisocianato de isofozona; el componente b) es ácido dimetilpropiónico y el componente c) es ε-caprolactama.
15. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento se lleva a cabo en un reactor de tubo con elementos de mezcla estáticos.
16. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que el procedimiento se lleva a cabo en un dispositivo de extrusión.
- 30 17. El procedimiento según la reivindicación 1 que además comprende mezclar con a), b) y c), d) un catalizador seleccionado entre ácidos de Lewis, tricarboxilatos de monoalquilestaño, monocarboxilatos de trialquilestaño, carboxilatos de cinc, sales de bismuto, dicarboxilatos de dialquilestaño y aminas aromáticas.

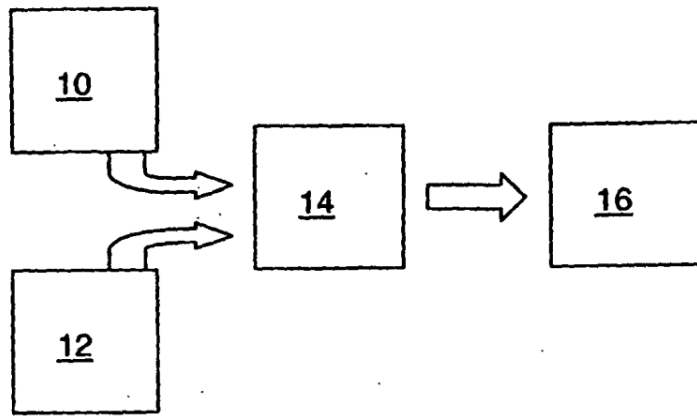


FIG. 1

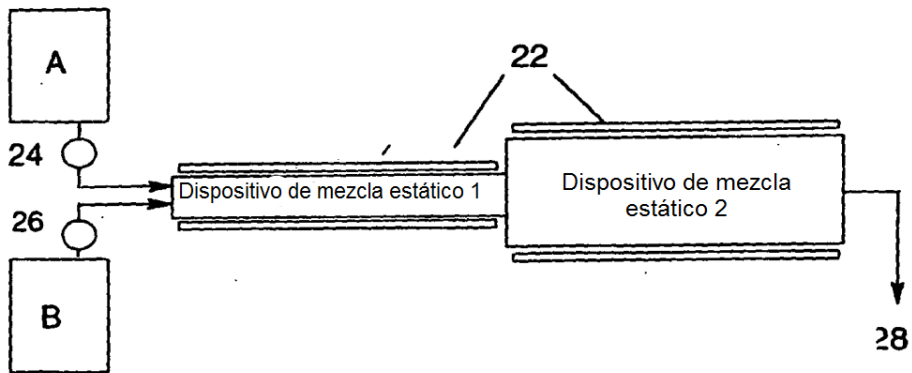


FIG. 2

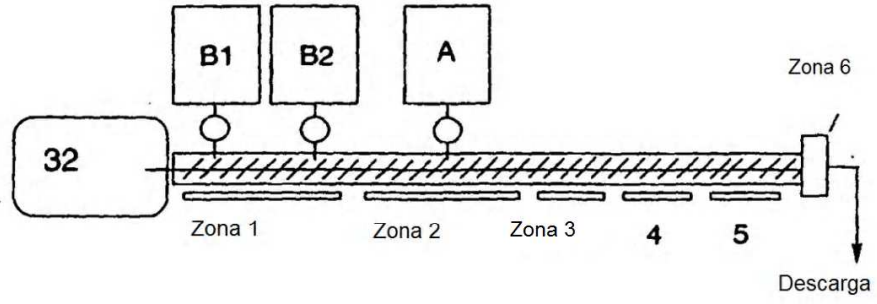


FIG. 3