



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 901**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05024749 .3**

96 Fecha de presentación : **12.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1661929**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.05.2006**

54

Título: **Mezclas de poliisocianatos, un procedimiento para su preparación y su uso como componente de endurecedor en barnices de poliuretano.**

30

Prioridad: **25.11.2004 DE 10 2004 056 849**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.11.2011

73

Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.
51368 Leverkusen, DE**

72

Inventor/es: **Wamprecht, Christian, Dr.;**
Melchior, Martin, Dr. y
Schmitz, Jörg, Dr.

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 367 901 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

Mezclas de poliisocianatos, un procedimiento para su preparación y su uso como componente de endurecedor en barnices de poliuretano

5 La presente invención se refiere a mezclas de poliisocianatos modificadas basadas en poliisocianatos y unidades de poliacrilato, a un procedimiento para su preparación y a su uso como componente de endurecedor en barnices de poliuretano.

10 En barnices de poliuretano, especialmente cuando deban utilizarse en el sector de los vehículos, la industria o el mobiliario, se da generalmente mucha importancia a la resistencia de aquellos barnices a diferentes influencias medioambientales. A este respecto se trata frecuentemente de los criterios dureza, resistencia a productos químicos y a disolventes, resistencia al rayado, incluido el llamado "comportamiento de reflujo", así como la estabilidad a la luz y la resistencia a la intemperie.

Por "comportamiento de reflujo" se entiende la capacidad de un recubrimiento (barniz) curado de volver a compensar daños menores al barniz (en el intervalo de μm) que se han producido por la acción de rayado o impactos sobre el barniz mediante flujo frío del barniz en el sitio dañado.

15 Para mejorar la resistencia al rayado se utilizan frecuentemente poliisocianatos oligoméricos basados en hexametildiisocianato (HDI) como componente de poliisocianato. Los barnices de poliuretano preparados a partir de éste son generalmente viscoelásticos y disponen de un buen "comportamiento de reflujo". En aquellos barnices es desventajoso el secado algo lento a temperatura ambiente y a temperatura ligeramente elevada, así como la sólo moderada resistencia a ácidos. Los barnices de poliuretano duros que secan rápidamente con muy buena
20 resistencia a ácidos se obtienen generalmente con endurecedores de poliisocianato basados en isoforondiisocianato (IPDI). Sin embargo, la resistencia al rayado y el "comportamiento de reflujo" de aquellos barnices no son generalmente suficientes. Además, los poliisocianatos basados en IPDI tienen una alta viscosidad y un contenido de isocianato relativamente bajo.

25 El documento US-A 4.419.513 describe isocianurato-poliisocianatos que pueden obtenerse mediante trimerización mixta de HDI e IPDI. Se expone que los trímeros mixtos descritos presentan propiedades deseables en lo referente a la dureza y la elasticidad. En estos trímeros mixtos repercute desventajosamente que, debido a la proporción de IPDI que es necesaria para la dureza necesaria y el rápido secado físico, el contenido de grupos isocianato (referido al peso molecular) sea menor que en trímeros de HDI puros, lo que trae consigo desventajas económicas.

30 El documento EP-A 0 646 608 se refiere a poliisocianatos que pueden obtenerse mediante trimerización cíclica de al menos un diisocianato alifático o alicíclico bien después de su reacción con un alcohol polifuncional o bien mediante trimerización en presencia de un alcohol tal. Aunque aquellos poliisocianatos presentan altas funcionalidades, la proporción de alcohol polifuncional en la molécula de poliisocianato preparada disminuye la proporción en peso de grupos isocianato por molécula y como consecuencia de los grupos uretano que se forman
35 aumenta claramente la viscosidad. Esto requiere en el uso del poliisocianato una cantidad de utilización económicamente alta no deseada de endurecedor de poliisocianato y una elevada cantidad de disolvente para ajustar la viscosidad de aplicación del barniz.

40 En el documento US-A 4.454.317 se mencionan, entre otros, poliisocianato-isocianuratos que pueden obtenerse mediante trimerización de HDI. A modo de ejemplo se describe un trímero de HDI con un contenido de NCO del 20,8% en peso y una viscosidad de 14 Pas a temperatura ambiente. En el documento no se informa nada sobre la posibilidad de preparar barnices de poliuretano con resistencia a productos químicos mejorada a partir de aquellos poliisocianatos altamente viscosos en combinación con polioles adecuados.

45 Las mezclas de poliisocianatos modificadas según el documento DE-A 100 13 187 destacan por una alta funcionalidad isocianato; sin embargo, esto se obtiene a expensas del contenido de isocianato del poliisocianato respectivo. En la preparación de poliisocianatos altamente funcionales o de alto peso molecular mediante oligomerización de diisocianatos mediante reacciones de isocianatos habituales como, por ejemplo, biuretización, uretanización, trimerización, alofanatización se consumen generalmente muchos grupos isocianato para estas reacciones de isocianato que aumentan el peso molecular y la funcionalidad, es decir, el contenido de isocianato del producto final disminuye tanto más cuanto mayor sea el peso molecular del poliisocianato. Esta circunstancia trae consigo desventajas económicas.

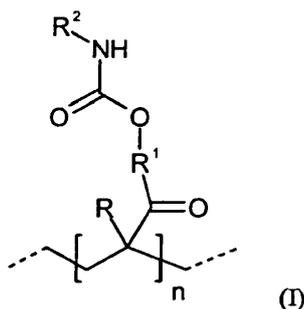
50 El documento US-A-4.732.960 describe preparaciones de poliisocianato basadas en prepolímeros de NCO modificados con uretano cuya viscosidad se reduce por un alto contenido de poliisocianato de partida monomérico sin reaccionar. La uretanización de los poliisocianatos de partida se realiza mediante poliacrilatos con funcionalidad OH.

5 Existía la necesidad de poner a disposición nuevas composiciones de poliisocianato que hicieran de componente de endurecedor en barnices de poliuretano, que pudieran cubrir a este respecto de la mejor forma posible el amplio espectro de los perfiles de requisitos de barnices requeridos y que no presentaran las desventajas mencionadas del estado de la técnica. Estas nuevas composiciones de poliisocianato deberían ser además variables en una amplia forma y representar en la medida de lo posible un óptimo de contenido de isocianato, peso molecular y funcionalidad alcanzable.

10 Se ha encontrado ahora que los poliisocianatos que están modificados con poliacrilatos presentan las propiedades requeridas. Estos nuevos poliisocianatos pueden obtenerse mediante reacción parcial de poliisocianatos convencionales conocidos con compuestos insaturados hidroxifuncionales con formación de uretano y posterior polimerización de los grupos insaturados, dado el caso también copolimerización con otros compuestos insaturados. Estas nuevas mezclas de poliisocianatos son ampliamente variables en lo referente a su composición, su peso molecular, su funcionalidad y, por tanto, su perfil global de propiedades.

15 Las mezclas de poliisocianatos modificadas según la invención son muy compatibles con multiplicidad de polioles y pueden formularse en barnices de poliuretano con un amplio espectro de propiedades. A este respecto ha demostrado ser especialmente ventajoso en comparación con la utilización de los poliisocianatos de base correspondientes el secado físico fuertemente mejorado y la resistencia a disolventes y a productos químicos claramente mayor de los barnices de poliuretano correspondientes, especialmente los basados en HDI, no perdiéndose las propiedades viscoelásticas, el buen "comportamiento de reflujo" y la alta resistencia al rayado.

20 El objeto de la invención son poliisocianatos modificados con poliacrilatos basados en poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o alifáticos con un contenido de NCO del 5 al 25% en peso, una funcionalidad NCO ≥ 2 , una viscosidad en el estado sin disolventes de 150 a 200 000 mPa·s a 23°C, medida con un viscosímetro de rotación según DIN 53019, caracterizados porque contienen por lo menos una unidad estructural de fórmula (I)



en la que

25 R es hidrógeno o un grupo metilo,

R¹ es un resto de hidrocarburo que dado el caso contiene heteroátomos y

R² es un resto de hidrocarburo con por lo menos un grupo isocianato y además opcionalmente unidades de uretano, alofanato, biuret, uretdiona, isocianurato y/o iminooxadiazindiona y

n es un número ≥ 1 .

30 El resto de hidrocarburo R² se basa preferiblemente en di y/o poliisocianatos aromáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o alifáticos y presenta preferiblemente por lo menos una de las unidades estructurales mencionadas como opcionales.

También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de los poliisocianatos según la invención en el que

35 A) se hace reaccionar una parte de los grupos isocianato de un poliisocianato de partida con

B) al menos un monoalcohol que contiene grupos acrilato y/o metacrilato con formación de uretano y

C) a continuación o simultáneamente a la uretanización los grupos insaturados del producto de reacción así formado se hacen reaccionar por polimerización iniciada por radicales, por homo o copolimerización, con dado el caso otros monómeros insaturados.

Como poliisocianatos de partida en la etapa A) pueden utilizarse los di y/o poliisocianatos en sí habituales en la química de los poliuretanos. A este respecto es irrelevante si éstos se preparan mediante fosgeno o según procedimientos sin fosgeno. Como poliisocianatos de partida en A) se utilizan preferiblemente los productos de modificación que contienen grupos uretano, uretdiona, alofanato, biuret, isocianurato y/o iminooxadiazindiona de di o triisocianatos sencillos.

Aquellos isocianatos sencillos que también pueden utilizarse en mezclas discretionales entre sí son, por ejemplo, 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano y sus mezclas con hasta el 35% en peso referido a la mezcla total de 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, 2,4-diisocianatotolueno (TDI) y sus mezclas con hasta el 35% en peso referido a la mezcla total de 2,6-diisocianatotolueno.

En A) se utilizan con especial preferencia los llamados poliisocianatos de barniz. Éstos pueden ser, por ejemplo, poliisocianatos de barniz que presentan grupos uretano que pueden prepararse mediante reacción de 2,4- y dado el caso 2,6-diisocianatotolueno o 1-metil-2,4- y dado el caso 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano con cantidades inferiores a la equivalente de trimetilolpropano o sus mezclas con dioles sencillos como, por ejemplo, los propanodiolos o butanodiolos isoméricos. La preparación de poliisocianatos de barniz que presentan grupos uretano de este tipo en forma casi libre de monómeros se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 109 01 96.

A los poliisocianatos de barniz que presentan grupos biuret pertenecen especialmente aquellos basados en 1,6-diisocianatohexano cuya preparación se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 003505, DE-B 1 101 394, US-B 3 358 010 o US-B 3 903 127.

A los poliisocianatos de barniz que presentan grupos isocianurato pertenecen los trímeros o trímeros mixtos de los diisocianatos anteriormente mencionados a modo de ejemplo como, por ejemplo, los poliisocianatos que presentan grupos isocianurato basados en TDI según los documentos GB-A 1 060 430, GB-A 1 506 373 o GB-A 1 485 564, los trímeros mixtos de TDI con 1,6-diisocianatohexano que, por ejemplo, son accesibles según los documentos DE-A 164 480 9 o DE-A 314 467 2. Poliisocianatos de barniz que presentan grupos isocianurato especialmente preferidos son los trímeros o trímeros mixtos alifáticos, alifáticos/cicloalifáticos y/o cicloalifáticos basados en 1,6-diisocianatohexano e/o isoforondiisocianato que pueden obtenerse, por ejemplo, según los documentos US-B 4 324 879, US-B 4 288 586, DE-A 310 026 2, DE-A 310 026 3, DE-A 303 386 0 o DE-A 314 467 2.

También pueden encontrarse poliisocianatos de barniz que presentan grupos iminooxadiazindiona adecuados y su preparación, por ejemplo, en los documentos EP-A 798 299, EP-A 896 009, EP-A 962 454 y EP-A 962 455.

En una forma de realización muy especialmente preferida de la invención, como poliisocianatos de partida se utilizan poliisocianatos que contienen grupos uretano, uretdiona, alofanato, biuret, isocianurato y/o iminooxadiazindiona con exclusivamente grupos NCO unidos alifática y/o cicloalifáticamente.

Los poliisocianatos de partida utilizados en A) presentan preferiblemente un contenido de grupos NCO del 5 al 25% en peso, una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,8 a 4,0, y un contenido residual de diisocianatos monoméricos inferior al 1% en peso, preferiblemente inferior al 0,5% en peso.

Como monoalcoholes que contienen grupos acrilato y/o metacrilato en B) se utilizan preferiblemente ésteres hidroxifuncionales de ácido acrílico y/o metacrílico.

Ésteres adecuados son, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo (mezcla de isómeros formada en la adición de óxido de propileno a ácido acrílico), metacrilato de hidroxipropilo (mezcla de isómeros formada en la adición de óxido de propileno a ácido metacrílico) y monoacrilato de butanodiol.

Aquí también son adecuados los productos de reacción de los hidroxieésteres de ácido acrílico o metacrílico previamente mencionados con diferentes cantidades de lactonas cíclicas o monoepóxidos. La lactona cíclica preferida es ϵ -caprolactona y los monoepóxidos preferidos son óxido de etileno, óxido de propileno o sus mezclas.

También es posible la utilización de productos de reacción de acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo con ácidos monocarboxílicos discretionales o la utilización de productos de reacción de ácido acrílico o metacrílico con monoepóxidos discretionales como componente hidroxifuncional en B).

Además de los monoalcoholes con funcionalidad (met)acrilato, en B) también puede utilizarse alcohol alílico o sus productos de alcoxilación como, por ejemplo, alcohol alílico mono, di o polietoxilado. Sin embargo, se prefiere el uso de alcoholes con exclusivamente funcionalidad (met)acrilato del tipo previamente mencionado en B).

Además de los alcoholes insaturados hidroxifuncionales en B) también pueden añadirse monómeros no funcionales

olefínicamente insaturados como, por ejemplo, estireno, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilonitrilo, etc. Estos monómeros no reaccionan con los isocianatos de partida en A), pero posteriormente pueden copolimerizarse con los grupos insaturados de los alcoholes B).

5 La reacción de A) con B) puede realizarse sin disolventes o en presencia de disolventes y dado el caso otros monómeros insaturados no funcionales. Disolventes adecuados son aquellos que no reaccionan con grupos isocianato e hidroxilo. Éstos son normalmente hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos como alquilbencenos, por ejemplo, tolueno, xileno; ésteres como acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acetato de n-hexilo, acetato de 2-etilhexilo, propionato de etilo, propionato de butilo, propionato de pentilo, acetato de éter monoetílico de etilenglicol, el acetato de éter metílico correspondiente, éteres como éter monometílico, monoetílico o monobutílico de acetato de etilenglicol; cetonas como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, metil-n-amilcetona o mezclas de disolventes de este tipo.

15 En la uretanización que transcurre inicialmente se hacen reaccionar A) con B) entre sí en una relación tal que sólo se consume una parte de los grupos NCO de A). Preferiblemente se utiliza una cantidad de componente B) tal que como máximo el 40% en moles, preferiblemente como máximo el 30% en moles, con especial preferencia como máximo el 25% en moles y de manera muy especialmente preferida como máximo el 20% en moles referido a los grupos isocianato de los poliisocianatos de partida A) se conviertan en grupos uretanos.

20 La uretanización ya tiene lugar a temperatura ambiente (23°C), pero también puede realizarse, si se desea, por debajo o por encima. Para acelerar la reacción, la reacción también puede realizarse a hasta 160°C. No se prefieren temperaturas mayores ya que entonces ya puede producirse una polimerización incontrolada de los grupos acrilato o metacrilato.

Los grupos (met)acrilato insaturados se hacen reaccionar mediante una (co)polimerización por radicales preferiblemente sólo después de finalizar la uretanización.

25 Iniciadores adecuados para la realización de la (co)polimerización de los grupos insaturados de los poliisocianatos uretanizados insaturados C) y dado el caso otros grupos insaturados de compuestos no funcionales son iniciadores de radicales habituales basados en azo o peróxido, pero sólo aquellos que en el intervalo de temperatura mencionado más adelante poseen una semivida suficientemente grande para la polimerización de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 60 minutos. Son adecuados, por ejemplo, azodiisobutironitrilo, azo-bis-2-metilvaleronitrilo, 2,2'-azobis-(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis-(2-metilbutanonitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), peróxidos de diacilo simétricos como, por ejemplo, peróxido de acetilo, propionilo o butirilo, peróxidos de benzoílo sustituidos con bromo, nitro, metilo o metoxi, peróxidos de laurilo; peroxidicarbonatos, por ejemplo, peroxidicarbonato de dietilo, diisopropilo, dicitlohexilo, dibenzoílo, así como peroxi-isopropilcarbonato de terc-butilo; peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, perbenzoato de terc-butilo, peroxidietilacetato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-butilo; hidroperóxidos como, por ejemplo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno; peróxidos de dialquilo como peróxido de dicumilo; peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, 1,1-di-terc-butil-peroxi-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-terc-butilperoxiciclohexano.

35 En general, la polimerización se realiza en el intervalo de temperatura de 50 a 240°C, preferiblemente de 60 a 220°C y con especial preferencia de 70 a 200°C.

A este respecto, la polimerización puede realizarse bajo una presión de hasta 15 bar (1,5 MPa).

40 Los iniciadores se utilizan en cantidades del 0,05 al 15% en peso, preferiblemente del 0,1 al 10% en peso, especialmente del 0,2 al 8% en peso referido a la cantidad total de la cantidad de compuestos insaturados utilizados en B).

45 Para la realización de la reacción de polimerización, la mezcla de poliisocianatos modificados con uretano C) obtenida mediante la reacción de A) con B) se calienta a la temperatura de polimerización deseada. Luego se dosifica el iniciador de radicales a la mezcla de reacción y la polimerización por radicales iniciada por la descomposición del iniciador de radicales se realiza a la temperatura de polimerización ajustada. A este respecto, la temperatura de polimerización también puede modificarse según se desee para efectuar ajustes de peso molecular especiales. Después de terminar la polimerización, la mezcla de reacción se enfría a temperatura ambiente. Los poliisocianatos modificados con poliácridatos resultantes según la invención son generalmente líquidos viscosos de color claro o disoluciones en caso de que se emplearan disolventes.

50 También es posible dosificar a la mezcla de reacción durante la realización de la polimerización otros monómeros insaturados no funcionales que luego pueden copolimerizarse con los poliisocianatos insaturados C).

En principio, en el procedimiento según la invención todavía es posible añadir los coadyuvantes y aditivos en sí

habituales como catalizadores de PUR, por ejemplo, N,N-dimetilbencilamina, N-metilmorfolina, octoato de cinc, octoato de estaño II o dilaurato de dibutilestaño.

5 Los poliisocianatos modificados con poliacrilatos según la invención representan materias primas valiosas para la preparación de combinaciones de aglutinantes que sirven para la preparación de agentes de recubrimiento, adhesivos o sellantes basados en poliuretano.

Además, los grupos isocianato reactivos de los poliisocianatos modificados con poliacrilatos según la invención todavía pueden bloquearse con agentes de bloqueo, de manera que de esta manera existe la posibilidad de utilizar éstos como reticulantes en agentes de recubrimiento de PUR de 1C.

10 Agentes de bloqueo adecuados son ϵ -caprolactama, butanoxima, fenol o derivados de fenol, aminas secundarias, 3,5-dimetilpirazol, ésteres alquílicos de ácido malónico o monoalcoholes.

Por tanto, son otro objeto de la invención combinaciones de aglutinantes que contienen al menos un poliisocianato modificado con poliacrilato según la invención cuyos grupos NCO están dado el caso completa o parcialmente bloqueados, así como un aglutinante con grupos reactivos con grupos NCO.

15 Como aglutinantes con grupos reactivos con grupos NCO se utilizan preferiblemente las resinas con funcionalidad OH y/o NH en sí habituales en la tecnología de los recubrimientos.

Tales resinas y su preparación son conocidas por la bibliografía y proceden preferiblemente del grupo de los poliésteres, poliacrilatos, poliuretanos, poliureas, policarbonatos o poliéteres. También es posible la utilización de resinas híbridas discrecionales o mezclas discrecionales de distintas resinas hidroxifuncionales.

20 Preferiblemente, las resinas utilizadas tienen funcionalidad hidroxilo y/o amino, como otra funcionalidad pueden presentar agrupaciones de ácido carboxílico y/o sulfónico, así como grupos epóxido. También es posible utilizar, además de las resinas hidroxifuncionales, resinas no funcionales que se secan sólo física u oxidativamente, solas o en combinación con resinas hidroxifuncionales como componente de aglutinante y correactante para las mezclas de poliisocianatos según la invención.

25 Estas resinas tienen normalmente contenidos de hidroxilo del 0,5 al 15,0% en peso, preferiblemente del 0,5 al 12,0% en peso, con especial preferencia del 1,0 al 10,0% en peso y de manera muy especialmente preferida del 1,0 al 8,0% en peso referido a la resina sólida. Los índices de acidez de las resinas sólidas se encuentran por debajo de 50 mg de KOH/g, preferiblemente por debajo de 30 mg de KOH/g, con especial preferencia por debajo de 20 mg de KOH/g y muy preferiblemente por debajo de 15 mg de KOH/g.

30 Las resinas del tipo previamente mencionado basadas en polímero y/o poliéster, especialmente basadas en poliacrilato, son de especial interés en lo referente al nivel de requisitos en los sectores de pintado original de automóviles, de reparación de automóviles y de vehículos grandes, en general el barnizado industrial, barnizado de plásticos, protección contra la corrosión, así como el barnizado de madera y mobiliario. En el sector de la construcción o para el recubrimiento de sustratos minerales se utilizan preferiblemente resinas basadas en poliéter.

35 En las combinaciones de aglutinantes según la invención, la relación de grupos NCO libres y bloqueados con respecto a los grupos reactivos con NCO de los aglutinantes asciende a 5 : 1 a 1 : 2, preferiblemente a 2 : 1 a 1 : 2, con especial preferencia a de 1,5 : 1 a 1 : 1,5 y de manera muy especialmente preferida a 1,2 : 1 a 1 : 1,2.

40 Si los grupos NCO de los poliisocianatos modificados con poliacrilatos según la invención no están bloqueados, las combinaciones de aglutinantes sólo tienen un tiempo de procesamiento limitado de aproximadamente 3 a 24 horas y se procesan o bien como tales (barnices transparentes) o bien preferiblemente usando conjuntamente los coadyuvantes y aditivos habituales. Estos coadyuvantes y aditivos dado el caso usados conjuntamente pueden añadirse o bien a la mezcla o bien a los componentes individuales antes de su mezclado.

45 Como coadyuvantes y aditivos se consideran disolventes como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de iso-propilo, acrilato de n-butilo, acetato de n-hexilo, acetato de n-heptilo, acetato de 2-etilhexilo, acetato de metoxipropilo, metiletilcetona, metilisobutylcetona, tolueno, xileno, mezclas de compuestos aromáticos superiores, gasolina diluyente o mezclas discrecionales de estos disolventes.

50 Otros coadyuvantes y aditivos que dado el caso van a usarse conjuntamente son plastificantes como fosfato de tricresilo, diéster de ácido ftálico, cloroparafinas, pigmentos y cargas como dióxido de titanio, sulfato de bario, creta, negro de humo, catalizadores como, por ejemplo, N,N-dimetilbencilamina, N-metilmorfolina, octoato de cinc, octoato de estaño II o dilaurato de dibutilestaño, agentes nivelantes, espesantes, dado el caso estabilizadores como fenoles sustituidos; silanos organofuncionales como promotores de la adhesión, así como agentes fotoprotectores y absorbentes de UV. Los agentes fotoprotectores de este tipo son, por ejemplo, aminas estéricamente impedidas

como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-OS 2 417 353 y DE-OS 2 456 864. Agentes fotoprotectores preferidos son sebacato de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperid-4-ilo), sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo), éster bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperid-4-ílico) de ácido n-butyl-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibencil)-malónico.

5 La humedad que se adhiere a las cargas y los pigmentos puede eliminarse mediante un secado precedente o mediante el uso conjunto de sustancias absorbentes del agua como, por ejemplo, zeolitas de tamiz molecular.

10 El secado de las películas de barniz obtenidas a partir de las combinaciones de aglutinantes según la invención puede realizarse a temperatura ambiente y no requiere ningún aumento de temperatura para alcanzar las propiedades óptimas mencionadas al principio. Sin embargo, en la aplicación de los aglutinantes como barniz de reparación se recomienda frecuentemente un aumento de temperatura a aproximadamente 60 a 100°C, preferiblemente a 60 a 80°C, durante un periodo de tiempo de 20 a 60 minutos para acortar el tiempo de secado y de curado.

15 Las películas de barniz formadas destacan por una alta dureza, una buena elasticidad, una excelente resistencia a la intemperie y a productos químicos, así como un alto brillo. Los tiempos de curado tanto para el secado físico como también para la reticulación química son especialmente muy cortos, es decir, más cortos que en el uso de poliisocianatos modificados no con poliacrilatos, de manera que objetos de uso correspondientemente recubiertos son muy rápidamente resistentes a disolventes y productos químicos y pueden ponerse en uso.

20 Por tanto, los barnices que van a utilizarse según la invención son adecuados sobre todo para el pintado de vehículos grandes como, por ejemplo, aviones, vagones de trenes y de tranvías, superestructuras de camiones y similares. Otros campos de utilización preferidos son el pintado de reparación de automóviles y de plásticos. Además, los barnices son adecuados para aplicaciones de protección contra la corrosión como, por ejemplo, el recubrimiento de puentes y postes eléctricos, para el barnizado de madera y de mobiliario, para el barnizado industrial en general y para el pintado original de automóviles.

25 La aplicación de tales barnices se realiza según procedimientos habituales, por ejemplo, mediante pulverizado, vertido, inmersión, pintura, aspersión o con rodillos. Los barnices según la invención son adecuados tanto para la preparación de imprimaciones como también para la preparación de capas intermedias y especialmente para la preparación de capas de cubrición pigmentadas y barnices de base y sobre todo para la preparación de barnices transparentes sobre los sustratos que van a barnizarse.

Ejemplos:

Siempre y cuando no se especifique de otra forma, todos los datos en porcentaje se refieren al peso.

30 Abreviaturas y sustancias de utilización usadas:

HEA: acrilato de hidroxietilo

HEMA: metacrilato de hidroxietilo

HPMA: metacrilato de hidroxipropilo

35 **Desmodur® 3200:** poliisocianato alifático que contiene grupos biuret basado en HDI, sin disolventes, contenido de NCO 23,0%, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Desmodur® N 3300: trímero de HDI que contiene grupos NCO, sin disolventes, contenido de NCO 21,8%, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Desmodur® N 3600: trímero de HDI que contiene grupos NCO de baja viscosidad, sin disolventes, contenido de NCO 23,0%, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

40 **Desmodur® N 75 BA:** HDI-biuret que contiene grupos NCO, del 75% en acrilato de butilo, contenido de NCO 16,5%, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Desmodur® XP 2410: poliisocianato alifático de baja viscosidad basado en hexametilendiisocianato, sin disolventes, contenido de NCO 23,7%, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

45 **Peroxan® PO 49B:** peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, del 49% en acrilato de butilo, Pergan GmbH, Bocholt, GE.

Como datos característicos se determinaron el contenido de sólidos (procedimiento de capa gruesa: tapa, muestra de 1 g, 1 h a 125°C, horno de convección, base DIN EN ISO 3251), la viscosidad (viscosímetro de rotación VT 550

de la empresa Haake GmbH, Karlsruhe, DE, copa MV-DIN a viscosidad < 10.000 mPa·s/23°C, copa SV-DIN a viscosidad > 10.000 mPa·s/23°C), el contenido de NCO (disolvente acetona, exceso de dibutilamina, formación de urea, valoración con 1 mol/l de HCl, base DIN EN ISO 11909) y el índice de color de Hazen (índice de color de Hazen según DIN 53995, instrumento de medición del índice de color Lico® 400, Dr. Lange GmbH, Berlín, DE).

5 **Preparación de los poliisocianatos modificados con poliacrilatos según la invención**

10 En un matraz de tres bocas de 1 litro con agitador, condensador de reflujo y embudo de goteo se dispuso el poliisocianato de partida respectivo y dado el caso acrilato de butilo como disolvente y se calentó bajo atmósfera de nitrógeno a 130°C. Luego se dosificó el monoalcohol insaturado en el transcurso de 10 minutos y a continuación se siguió agitando durante 1 hora a 130°C antes de ajustarse la temperatura de polimerización (T) deseada. Después de alcanzarse esta temperatura, el iniciador de la polimerización Peroxan® PO 49B se añadió en una porción y se agitó otra 1 hora a la temperatura de polimerización ajustada. Luego se enfrió a temperatura ambiente, obteniéndose los poliisocianatos (PIC) de color claro viscosos según la invención.

En la siguiente Tabla 1 se indican las materias primas respectivas, relaciones cuantitativas y condiciones de reacción. Datos de cantidades en g.

PIC	Acrilato de butilo [g]	D'dur N 3300 [g]	D'Dur N 3600 [g]	HEA [g]	HEMA [g]	Peroxan® [g]	T [°C]
1	75	412,25	-	12,11	-	0,64	130
2	75	412,25	-	12,11	-	0,64	100
3	-	679,00	-	19,95	-	1,05	130
4	75	408,00	-	16,15	-	0,85	130
5	75	408,00	-	16,15	-	0,85	100
6	-	672,00	-	26,60	-	1,40	130
7	-	672,00	-	26,60	-	1,40	100
8	75	-	412,25	12,11	-	0,64	130
9	75	-	412,25	12,11	-	0,64	100
10	-	-	679,00	19,95	-	1,05	130
11	75	-	408,00	16,15	-	0,85	130
12	75	-	408,00	16,15	-	0,85	100
13	-	-	672,00	26,60	-	0,85	130
14	-	-	672,00	26,60	-	0,85	100
15	-	676,62	-	-	22,33	1,05	130
16	-	668,78	-	-	29,82	1,40	130
17	-	-	676,62	-	22,33	1,05	130
18	-	-	668,78	-	29,82	1,40	130

15 En la siguiente Tabla 2 se indican los datos característicos de los poliisocianatos PIC 1 a 18 según la invención.

PIC	Contenido de sólidos [% en peso]	Viscosidad a 23°C [mPa·s]	Contenido de NCO [% en peso]	Índice de color de Hazen [APHA]
1	84,7	593	16,8	0
2	85,2	726	16,8	0

PIC	Contenido de sólidos [% en peso]	Viscosidad a 23°C [mPa·s]	Contenido de NCO [% en peso]	Índice de color de Hazen [APHA]
3	99,9	13012	20,0	0
4	85,0	948	16,3	0
5	84,6	1510	16,6	11
6	99,9	27308	19,5	11
7	99,8	92062	18,5	11
8	85,3	250	17,8	6
9	84,7	314	17,8	0
10	100,0	3703	21,1	11
11	85,1	440	17,4	9
12	85,4	664	17,4	0
13	99,9	8489	20,6	8
14	100	12311	20,5	10
15	99,8	8958	20,8	2
16	99,9	12511	20,4	11
17	99,9	3032	21,0	9
18	100	6706	20,5	11

Preparación del poliisocianato modificado PIC 19

5 Análogamente a la descripción general del experimento, 604,8 g de Desmodur® XP 2410 en 35,0 g de acrilato de butilo se hicieron reaccionar con 23,94 g de HEA y a continuación se polimerizaron mediante 0,62 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo en 35,64 g de acrilato de butilo a 100°C. Resultó una mezcla incolora de poliisocianatos con un contenido de sólidos del 90% en peso, una viscosidad de 1181 mPa·s, un contenido de isocianato del 19,8% en peso y un índice de color de 16 APHA.

Preparación del poliisocianato modificado PIC 21

10 Análogamente a la descripción general del experimento, 676,62 g de Desmodur® N 3200 se hicieron reaccionar con 22,33 g de monoacrilato de butanodiol y a continuación se polimerizaron mediante 1,05 g de peróxido de di-terc-butilo a 160°C. Resultó una mezcla de poliisocianatos de color claro con un contenido de sólidos del 98,8% en peso, una viscosidad de 46272 mPa·s, un contenido de isocianato del 21,7% en peso y un índice de color de 50 APHA.

Preparación del poliisocianato modificado PIC 22

15 Análogamente a la descripción general del experimento, 676,65 g de Desmodur® N 75 se hicieron reaccionar con 16,75 g de HPMA en 5,81 g de acetato de metoxipropilo (MPA) / xileno 1:1 y a continuación se polimerizaron mediante 0,79 g de peróxido de di-terc-butilo a 145°C. Resultó una mezcla de poliisocianatos de color claro con un contenido de sólidos del 74,9% en peso, una viscosidad de 308 mPa·s, un contenido de isocianato del 15,6% en peso y un índice de color de 16 APHA.

Preparación del poliisocianato modificado PIC 25

20 Análogamente a la descripción general del experimento, 601,9 g de Desmodur® N 3600 disueltos en 35,0 g de acrilato de butilo se hicieron reaccionar con 13,42 g de HEMA. Luego se añadieron 13,42 g de estireno y la mezcla se polimerizó a continuación mediante 0,62 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo en 35,64 g de acrilato de butilo a 100°C. Resultó una mezcla incolora de poliisocianatos con un contenido de sólidos del 89,7% en peso, una

viscosidad de 1531 mPa·s, un contenido de isocianato del 18,7% en peso y un índice de color de 9 APHA.

Preparación del poliisocianato modificado PIC 26

5 Análogamente a la descripción general del experimento, 601,9 g de Desmodur® N 3600 en 35,0 g de acrilato de butilo se hicieron reaccionar con 13,42 g de HEMA. Luego se añadieron 13,42 g de metacrilato de metilo y la mezcla se polimerizó a continuación mediante 0,62 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo en 35,64 g de acrilato de butilo a 100°C. Resultó una mezcla incolora de poliisocianatos con un contenido de sólidos del 89,9% en peso, una viscosidad de 2662 mPa·s, un contenido de isocianato del 18,9% en peso y un índice de color de 15 APHA.

Preparación del poliisocianato modificado PIC 27

10 Análogamente a la descripción general del experimento, 601,9 g de Desmodur® N 3600 en 35,0 g de acrilato de butilo se hicieron reaccionar con 13,42 g de HEMA. Luego se añadieron 13,42 g de estireno y la mezcla se polimerizó a continuación mediante 0,62 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo en 35,64 g de acrilato de butilo a 100°C. Resultó una mezcla incolora de poliisocianatos con un contenido de sólidos del 89,7% en peso, una viscosidad de 1531 mPa·s, un contenido de isocianato del 18,7% en peso y un índice de color de 9 APHA.

Preparación del poliisocianato modificado PIC 28

15 Análogamente a la descripción general del experimento, 601,9 g de Desmodur® XP 2410 en 35,0 g de acrilato de butilo se hicieron reaccionar con 13,42 g de HEMA. Luego se añadieron 13,42 g de estireno y la mezcla se polimerizó a continuación mediante 0,62 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo en 35,64 g de acrilato de butilo a 100°C. Resultó una mezcla incolora de poliisocianatos con un contenido de sólidos del 89,8% en peso, una viscosidad de 1010 mPa·s, un contenido de isocianato del 18,65% en peso y un índice de color de 16 APHA.

Preparación del poliisocianato modificado PIC 29

20 25 Análogamente a la descripción general del experimento, 601,9 g de Desmodur® XP 2410 en 35,0 g de acrilato de butilo se hicieron reaccionar con 13,42 g de HEMA. Luego se añadieron 13,42 g de metacrilato de metilo y la mezcla se polimerizó a continuación mediante 0,62 g de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo en 35,64 g de acrilato de butilo a 100°C. Resultó una mezcla incolora de poliisocianatos con un contenido de sólidos del 90,0% en peso, una viscosidad de 919 mPa·s, un contenido de isocianato del 19,2% en peso y un índice de color de 11 APHA.

Ejemplos de uso:

Estos ejemplos describen la preparación de barnices listos para usar basados en poliisocianatos PIC en comparación con los poliisocianatos de partida modificados no con poliacrilatos respectivos, su aplicación y el ensayo de las películas de barniz resultantes.

30 35 Se prepararon barnices transparentes para la evaluación de las propiedades de barnices generales. Para este fin, los poliisocianatos se combinaron respectivamente con un poliol, manteniéndose una relación de NCO/OH de 1 : 1. Como poliol sirvió Desmophen® A 870, un polioliacrilato de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE, con un contenido de sólidos del 70% en peso en acrilato de butilo, una viscosidad de 3500 mPa·s a 23°C, un índice de acidez de 7,5 mg de KOH/g (referido a la forma de suministro) y un contenido de OH del 2,95% en peso (referido a la forma de suministro). Con referencia a la resina sólida (suma de las proporciones sólidas de poliol y poliisocianato) se usaron las siguientes proporciones de aditivos.

Constituyentes		% en peso como sólidos
Dabco 33 LV	(catalizador de PUR de Air Products, del 10% en acrilato de butilo)	0,3
BYK 331	(agente nivelante de BYK-Chemie Wesel, DE, del 50% en acrilato de butilo)	0,3
BYK 141	(antiespumante de silicona de BYK-Chemie Wesel, DE, del 3% en alquibenceno / isobutanol 11:2)	0,03
Tinuvin 292	(agente fotoprotector de Ciba Geigy Basel, CH, del 50% en xileno)	1,0

40 Mediante la adición de una mezcla de nafta disolvente 100, acetato de metoxipropilo, xileno y acrilato de n-butilo (1 : 1 : 1 : 1) se ajustó a un contenido del 56% en peso de aglutinantes y el 2% en peso de aditivos. El tiempo de derrame (DIN 53 211, boquilla de 4 mm) de los barnices así formulados ascendió a 25 s. Por tanto, los barnices se ajustan listos para ser pulverizados y sólo poseen un valor de COV ("VOC") (compuestos orgánicos volátiles, de

“volatile organic compounds”) de 3,5 lb/gal (0,42 kg/l).

Para la comprobación del tiempo de procesamiento se midió el aumento de la viscosidad de los barnices en el transcurso de un periodo de tiempo de 7 horas.

5 Los barnices se aplicaron a 23°C y 50% de humedad relativa del aire sobre discos de vidrio, se secaron tanto a temperatura ambiente como también durante 30 minutos a 60°C, determinándose la velocidad de secado (DIN 53 150), y luego se almacenaron 7 días a temperatura ambiente. El espesor de la película seca ascendió a 55 a 60 µm. A continuación se comprobó la dureza según König (DIN 53 157), el brillo según Gardner a un ángulo de 20° y el Haze (DIN 67 530), así como la solubilidad parcial por agua, gasolina super, acetato de metoxipropilo y xileno [inmediatamente, después de 1, 4, 7 días después de un curado de 30 minutos a 60°C].

10 En la siguiente Tabla 3 se representan los resultados de los ensayos de los barnices según la invención ensayados y de los barnices comparativos.

Tabla 3: Resultados de los ensayos de barnices transparentes de PUR de 2C (B1 = ® Desmodur N 3300, B2 = ® Desmodur N 3600)

Barniz basado en poliisocianato		PIC 1	PIC 2	PIC 4	PIC 5	PIC 8	PIC 9	PIC 11	PIC 12	B1	B2	
Viscosidad (s)	inmediatamente	24	24	25	25	25	25	24	25	25	25	
	después de	1h	24	26	25	25	25	25	25	25	25	25
		2h	25	26	25	26	25	25	25	25	25	26
		3h	26	26	26	26	26	25	25	25	26	27
		4h	26	26	27	26	26	26	26	26	27	27
		5h	27	27	28	28	27	27	27	28	27	27
		6h	28	29	28	28	28	27	28	28	29	28
Brillo (< 20°)		91	91	90	91	90	90	91	92	92	92	
Haze		<10	<10	14	10	14	12	<10	< 10	<10	<10	
Secado (h)	T1	1,5	1,5	1,5	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,5	
	T2	5,0	4,5	4,0	4,0	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	8,0	
	T3	5,5	5,5	5,0	5,0	6,5	6,5	7,0	6,0	8,0	> 8	
	T4	7,5	7,0	7,5	7,5	8,0	8,0	8,0	8,0	>8	>8	
Amortiguación del péndulo (s)	inmediatamente	37	39	38	36	58	51	34	31	32	21	
	después de 30 min a 60°C + 1 d a TA	4 d a TA	167	177	167	166	157	157	151	148	164	141
		7 d a TA	171	181	173	170	161	163	162	152	164	145
		Resistencia al agua ¹⁾²⁾ inmediatamente	2	2	2	2	2	2	2	2	3	4
después de 30 min a 60°C + 1 d a TA	4 d a TA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	7 d a TA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	16 h a 50°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

¹⁾ Tiempo de acción 60 min

²⁾ 0 = mejor valor (sin cambios), 5 = peor valor (disolución de la película)

Barniz basado en poliisocianato	PIC 1	PIC 2	PIC 4	PIC 5	PIC 8	PIC 9	PIC 11	PIC 12	B1	B2
Resistencia a gasolina super ¹⁾²⁾ inmediatamente	4	4	4	4	4	4	4	4	4-5	4-5
después de 30 min a 60°C + 1 d a TA	2	1-2	1-2	2	2	2	1-2	2	2-3	2-3
4 d a TA	0	0	0	0	0-1	0-1	0	0	0	0-1
7 d a TA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16 h a 50°C	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Resistencia a MPA ¹⁾²⁾ inmediatamente	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
después de 30 min a 60°C + 1 d a TA	2	3	2	2	3	2	3	3	3	4
4 d a TA	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1
7 d a TA	1	0-1	0	1	1	1	1	1	1	1
16 h a 50°C	1	0-1	0	1	1	1	1	1	1	1
Resistencia a xileno ¹⁾²⁾ inmediatamente	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5
después de 30 min a 60°C + 1 d a TA	3	3	2	2	3	2	3	3	3	4
4 d a TA	1	1	0-1	1	1	1	1	0	1	1
7 d a TA	1	0-1	0-1	0	1	1	0-1	0	1	0
16 h a 50°C	0-1	0-1	0-1	0	0	0	0	0	0-1	0
Ácido sulfúrico, del 2% ¹⁾²⁾ 7 d a TA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Solución de sosa cáustica, del 2% ¹⁾²⁾ 7 d a TA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

¹⁾ Tiempo de acción 5 min

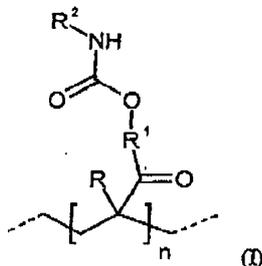
²⁾ 0 = mejor valor (sin cambios), 5 = peor valor (disolución de la película)

5 Tanto los barnices según la invención basados en poliisocianatos modificados con poliacrilatos como también los barnices comparativos basados en los poliisocianatos B) tienen un largo tiempo de procesamiento sin aumento apreciable de la viscosidad y proporcionan películas de barniz de alto brillo con valores de Haze muy bajos. Sin embargo, los ensayos muestran claramente que los recubrimientos según la invención basados en los PIC 1, 2, 4 y 5 en comparación con el barniz comparativo basado en el poliisocianato B1 sin modificar presenta un secado más rápido, una mayor dureza y una resistencia a disolventes insignificamente mejor. Los mismos resultados también proporcionan los barnices según la invención basados en PIC 8, PIC 9, PIC 11 y PIC 12 en comparación con el barniz comparativo basado en el poliisocianato B2 sin modificar. Los resultados de los ensayos muestran las claras ventajas de los barnices según la invención, especialmente en las propiedades importantes de velocidad de secado, dureza y resistencia temprana al agua y a disolventes, que desempeñan una función significativa en el pintado de reparación de automóviles.

10

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de poliisocianatos modificados con poliacrilatos que contienen por lo menos una unidad estructural de fórmula (I)



5 en la que

R es hidrógeno o un grupo metilo,

R¹ es un resto de hidrocarburo que dado el caso contiene heteroátomos y

R² es un resto de hidrocarburo con por lo menos un grupo isocianato y además opcionalmente unidades de uretano, alofanato, biuret, uretdiona, isocianurato y/o iminoxadiazindiona y

10 n es un número 1, en el que

A) se hace reaccionar una parte de los grupos isocianato de un poliisocianato de partida con

B) al menos un monoalcohol que contiene grupos acrilato y/o metacrilato con formación de uretano y

C) a continuación o simultáneamente a la uretanización los grupos insaturados del producto de reacción así formado se hacen reaccionar por polimerización iniciada por radicales, por homo o copolimerización, con dado el caso otros monómeros insaturados,

15

siendo los poliisocianatos de partida poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, cicloalifáticos y/o alifáticos con un contenido de NCO del 5 al 25% en peso, una funcionalidad NCO ≥ 2 y una viscosidad en el estado sin disolventes de 150 a 200.000 mPa·s a 23°C, medida con un viscosímetro de rotación según DIN 53019.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianatos de partida se utilizan poliisocianatos que contienen grupos uretano, uretdiona, alofanato, biuret, isocianurato y/o iminoxadiazindiona con exclusivamente grupos NCO unidos alifática y/o cicloalifáticamente.

3.- Poliisocianatos modificados con poliacrilatos que pueden obtenerse según un procedimiento de las reivindicaciones 1 ó 2,

presentando los poliisocianatos de partida un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1% en peso.

25

4.- Uso de los poliisocianatos modificados con poliacrilatos según la reivindicación 3 en la preparación de poliuretanos y/o poliureas.

5.- Adhesivos, sellantes y recubrimientos que pueden obtenerse usando poliisocianatos modificados con poliacrilatos según la reivindicación 3.

6.- Sustratos recubiertos con recubrimientos o pegados con adhesivos según la reivindicación 5.

30

7.- Combinaciones de aglutinantes que contienen al menos un poliisocianato modificado con poliacrilatos según la reivindicación 3 cuyos grupos NCO están dado el caso completa o parcialmente bloqueados, así como un aglutinante con grupos reactivos con grupos NCO.