

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 383**

51 Int. Cl.:
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04012191 .5**
96 Fecha de presentación: **24.05.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1484350**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.12.2004**

54 Título: **BARNICES DE PUR TRANSPARENTES SÓLIDOS A LA LUZ.**

30 Prioridad:
06.06.2003 DE 10325669

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.02.2012

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

72 Inventor/es:
Dietrich, Bernd-Peter;
Halpaap, Reinhard ;
Irlé, Christoph ;
Niessen, Meike y
Tillack, Jörg

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 383 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

Barnices de PUR transparentes sólidos a la luz

5 La invención se refiere a nuevas mezclas de aglutinantes de poliuretano de dos componentes exentas de disolvente para preparar recubrimientos o piezas moldeadas de alta calidad sin amarilleo y un procedimiento para su preparación.

Los sistemas de poliuretano (sistemas PUR) y su uso para la preparación de piezas moldeadas y recubrimientos son, en general, conocidos y se describen, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A21, Polyurethanes, Dieterich, Uhlig, 1992, páginas 665-716.

10 Debido a la problemática de VOC (compuestos orgánicos volátiles), los sistemas PUR exentos de disolvente y disociador son de gran interés, ya que pueden endurecerse después de la aplicación sustancialmente sin emisión de componentes volátiles. Además, de este modo pueden recubrirse sustratos que son sensibles al disolvente. Las mezclas de aglutinantes exentas de disolvente se usan, sobre todo, para aplicaciones de capa gruesa, tanto por motivos ecológicos como también debido a que la emisión total del disolvente con formación simultánea de una capa homogénea y carente de burbujas no es posible.

15 Las piezas moldeadas masivas pueden fabricarse mediante procedimientos conocidos en general tales como fundición manual o mediante procedimientos RIM (moldeo por inyección con reacción).. Para preparar recubrimientos con un grosor de capa elevado es particularmente ventajosa la denominada tecnología de recubrimiento en molde (IMC) en la que los componentes de recubrimiento se aplican y se endurecen sobre el objeto que hay que recubrir correspondiente con una herramienta de moldeo. El lustre de la superficie del sustrato recubierto puede mejorarse, por ejemplo, mediante un pulido posterior. Las grandes ventajas de la técnica IMC son los tiempos rápidos de procesamiento y una pérdida muy reducida de materiales brutos.

20 Son particularmente importantes para el recubrimiento transparente, por ejemplo, en la fabricación de vehículos o en la industria del mueble, resistencia al rayado, brillo elevado y una tendencia particularmente baja al amarilleo del aglutinante. Los barnices con una temperatura de transición vítrea (T_g) > 70 °C son en este caso particularmente ventajosos, debido a que se pueden reparar mecánicamente, por ejemplo mediante pulido.

25 En los documentos EP-A 0 943 637 y 0 978 523 se describen recubrimientos de poliuretano transparentes con una T_g > 70 °C a base de di- y/o poliisocianatos en combinación con poliéter-poliololes y/o poliésteres y dado el caso alcoholes de bajo peso molecular polihidroxílicos. Además, los documentos mencionados enseñan que el componente polioliol debe presentar una funcionalidad de hidroxilo promedio > 3 para lograr una T_g correspondientemente alta. De todas las maneras, es desventajosa su sensibilidad al amarilleo, de modo que no son adecuados como recubrimientos de sustrato sólidos a la luz de alta calidad.

30 El documento EP-A 0 693 512 enseña la preparación de recubrimientos de poliuretano sólidos a la luz, resistentes a la abrasión y exentos de disolvente mediante el uso de mezclas de poliisocianatos de HDI con poliisocianatos de isocianurato a base de diisocianatos cicloalifáticos. Como componente reactivo con isocianato para la reticulación se divulgan, a este respecto, compuestos polihidroxílicos del tipo poliéster, poliéter, policarbonato o poliéstercarbonato y aceite de ricino y derivados.

Ahora, el objetivo de la invención era proporcionar una mezcla de aglutinantes, que pueda aplicarse exenta de disolvente y que dé como resultado recubrimientos que puedan pulirse posteriormente sin amarilleo con una dureza suficiente (T_g > 70 °C).

40 Se ha descubierto ahora que las mezclas de poliisocianatos a base de diisocianato de hexametileno (HDI) con poliisocianatos a base de poliisocianatos cicloalifáticos en combinación con mezclas de poliololes exentos de grupos éter de una funcionalidad OH promedio < 3 a base de compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular y poliésteres de ácidos carboxílicos aromáticos dan como resultado capas de barniz particularmente poco tendentes al amarilleo con una T_g > 70 °C.

45 Son objeto de la invención mezclas de aglutinantes de contienen

A) un componente poliisocianato con una viscosidad a 23 °C de 2.000 a 150.000 mPas, un contenido de NCO del 14 al 23 % en peso y una funcionalidad NCO promedio calculada de al menos 2,8, que contiene

A1) del 40 al 80 % en peso de uno o varios poliisocianatos a base de diisocianato de hexametileno (HDI) con un contenido de NCO del 16 al 24 % en peso y

50 A2) del 20 al 60 % en peso de uno o varios poliisocianatos a base de diisocianatos cicloalifáticos con un contenido de NCO del 10 al 22 % en peso,

B) un componente polioliol con una funcionalidad de OH promedio < 3, una viscosidad a 23 °C de 5.000 a 150.000 mPas y un índice de hidroxilo de 400 a 700 mg de KOH/g que contiene

55 B1) del 50 al 80 % en peso de uno o varios poliésteres exentos de grupos éter a base de ácidos carboxílicos aromáticos de una funcionalidad OH promedio < 3, un índice de hidroxilo de 200 a 500 mg de KOH/g y un peso molecular promedio de 200 a 900 g/mol y

B2) del 20 al 50 % en peso de uno o varios compuestos hidroxilofuncionales exentos de grupos éter distintos de los compuestos del componente B1) de una funcionalidad OH promedio de al menos 1,8 y un peso molecular numérico medio M_n de 32 a 1.000 g/mol,

C) dado el caso uno o varios catalizadores

D) dado el caso coadyuvantes y/o aditivos.

Las cantidades de los componentes A1) y A2) o bien B1) y B2) se eligen preferentemente de modo que juntas sumen el 100 % en peso.

- 5 Otro objeto de la invención es un procedimiento para preparar las mezclas de aglutinantes según la invención, en el que los componentes A) a D) se mezclan, dado el caso a temperatura elevada.

Otro objeto de la invención es el uso de las mezclas de aglutinantes según la invención para fabricar cuerpos moldeados y recubrimientos.

El componente A) presenta preferentemente una funcionalidad NCO promedio de 3 a 5.

- 10 En el caso de los poliisocianatos A1) se trata de poliisocianatos conocidos por sí mismos que presentan grupos alofanato, biuret, isocianurato, iminooxadiazindiona, uretdiona y/o uretano a base de HDI con una viscosidad a 23 °C de 100 a 12.000 mPas, un contenido de grupos isocianato del 16 al 24 % en peso y un contenido de HDI monomérico inferior al 0,5 % en peso.

- 15 Éstos se describen, por ejemplo, en Laas y col., J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185-200, documentos EP-A 0 798 299 y DE-A 167 066 6.

Preferentemente, en el caso de los poliisocianatos del componente A1) se trata de poliisocianatos a base de HDI del tipo mencionado anteriormente con estructura uretdiona, alofanato, isocianurato y/o iminooxadiazindiona, que presentan a 23 °C una viscosidad de 100 a 1.600 mPas y un contenido de grupos isocianato del 18 al 24 % en peso.

- 20 De modo particularmente preferente, en el caso de los poliisocianatos del componente A1) se trata de poliisocianatos HDI que presentan grupos isocianurato y/o grupos iminooxadiazindiona del tipo mencionado anteriormente con una viscosidad a 23 °C de 300 - 1.400 mPas y un contenido de grupos isocianato del 20 al 24 % en peso.

- 25 En el caso de los poliisocianatos del componente A2) se trata de poliisocianatos conocidos por sí mismos que contienen grupos alofanato, biuret, isocianurato, uretdiona y/o uretano a base de diisocianatos cicloalifáticos con un contenido de grupos isocianato del 10 al 22 % en peso y un contenido de diisocianatos monoméricos de menos del 0,5 % en peso, estando presente dicho poliisocianato a 23 °C en forma sólida o presentando una viscosidad superior a 200.000 mPas. Se pueden mencionar como ejemplos de diisocianatos cicloalifáticos en este contexto 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 1,3- y 1,4'-diisocianatociclohexano, 2(4)-metil-1,3'-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4'-diisocianatometilciclohexano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano y mezclas discrecionales de estos diisocianatos.
- 30

Preferentemente, en el caso de los poliisocianatos del componente A2) se trata de compuestos del tipo mencionado anteriormente con grupos isocianuratos que son conocidos por sí mismos y se describen en forma de ejemplos por Laas y col., J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185-200 y en la bibliografía original citada allí.

- 35 De modo particularmente preferentemente, en el caso de los poliisocianatos del componente A2) se trata de los del tipo mencionado anteriormente a base de IPDI y/o 2,4'- y 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano con un contenido de grupos isocianato del 13 al 19 % en peso.

De modo muy particularmente preferentemente, en el caso de los poliisocianatos del componente A2) se trata de los del tipo mencionado anteriormente a base de IPDI con un contenido de grupos isocianato del 15 al 18 % en peso.

- 40 En el caso de los isocianatos base de los componentes A1) y A2) es indiferente si éstos se han preparado en procedimientos con fosgeno o sin fosgeno.

El componente polioliol B) tiene una funcionalidad OH promedio < 3,0, preferentemente de 2,0 a 2,5, una viscosidad a 23 °C de 5.000 a 150.000 mPas, preferentemente de 10.000 a 100.000 mPas, de modo particularmente preferente de 10.000 a 70.000 mPas y un índice de hidroxilo promedio de 400 a 700 mg de KOH/g, preferentemente de 450 a 650 mg de KOH/g.

45

Como parte constituyente del componente polioliol B) los polioliésteres exentos de grupos éter del componente B1) adecuados son los que presentan una funcionalidad OH promedio < 3,0, preferentemente de 2,0 a 2,5, un índice de hidroxilo de 200 a 500 mg de KOH/g, preferentemente de 200 a 400 mg de KOH/g y un peso molecular numérico medio de 200 a 900 g/mol, preferentemente de 200 a 750 g/mol, tal como pueden prepararse de un modo conocido mediante reacción de alcoholes polihidroxílicos con cantidades deficitarias de ácidos carboxílicos polivalentes, anhídridos de ácidos carboxílicos, lactonas o ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes C1-C4 de bajo peso molecular.

50

Para la preparación de los polioliésteres del componente B1) se usan uno o varios ácidos carboxílicos aromáticos polivalentes o sus derivados de anhídrido, lactona o éster, dado el caso en mezcla con uno o varios ácidos carboxílicos polivalentes alifáticos o cicloalifáticos o sus derivados. Son adecuados, en particular, compuestos con un peso molecular numérico medio de 118 a 300 g/mol y una funcionalidad carboxilo promedio ≤ 2, tales como, por ejemplo, ácido succínico, ácido atípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, éster metílico del ácido tereftálico o éster bis-glicólico de ácido tereftálico o sus derivados anhídrido, lactona o éster. Son preferentes mezclas de ácido adípico y ácido isoftálico.

55

60

Alcoholes polihidroxílicos adecuados para la preparación de estos poliésteres son preferentes los que tienen un peso molecular numérico medio de 62 a 400 g/mol, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, heptanodiol y octanodiol isoméricos, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletilideno)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetilolefano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilopropano, 2,2-(bis(hidroxi)metil)-1,3-propanodiol. Son preferentes 1,3-butanodiol, neopentilglicol y/o trimetilopropano.

Para la preparación de poliésteres pueden policondensarse los ácidos carboxílicos polivalentes mencionados y/o sus derivados anhídrido, lactona o éster y alcoholes polihidroxílicos sin catalizador o dado el caso en presencia de catalizadores de esterificación, adecuadamente en una atmósfera de gas inerte, tales como, por ejemplo, nitrógeno, dióxido de carbono, helio, argón, en estado fundido a temperaturas de 150 a 220 °C, preferentemente de 180 a 220 °C dado el caso a presión reducida hasta el índice de acidez deseado, que de forma ventajosa es inferior a 10, preferentemente inferior a 5 mg de KOH/g. Como catalizadores de esterificación se consideran, por ejemplo, catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, cinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en forma de metales, óxido metálicos o sales metálicas. No obstante, la policondensación también puede llevarse a cabo en fase líquida en presencia de diluyentes y/o agentes de arrastre tales como, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para retirar mediante destilación azeotrópica el agua de condensación.

El componente B2) exento de grupos éter hidroxilo-funcional contiene uno o varios de compuestos hidroxílicos distintos de los compuestos de B1) con un peso molecular numérico medio de 32 a 1.000 g/mol, una funcionalidad OH promedio de al menos 1,8, preferente de 1,8 a 6,0. Éstos son bien alcoholes de bajo peso molecular monohidroxílicos o polihidroxílicos o bien polioles de alto peso molecular a base de poliéster según los datos anteriores.

Por ejemplo, se usan compuestos hidroxílicos de bajo peso molecular de peso molecular de 32 a 350 g/mol tales como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3-, 1,5-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol- 1,8-octanodiol, α,ω -alcanodiolos de alto peso molecular con 9 a 18 átomos de carbono, ciclohexanodimetanol, ciclohexanodiol, glicerina, trimetilopropano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, bis(trimetilopropano), pentaeritritol, manitol o metilglucósido. En parte, pero menos preferentemente, también pueden usarse alcoholes monohidroxílicos tales como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol o butanol.

Los polioles a base de poliésteres de alto peso molecular del componente B2) pueden prepararse, por ejemplo, a partir de los alcoholes de bajo peso molecular mencionados en B1) con lactonas, tales como, por ejemplo, ϵ -caprolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona, γ - y δ -valerolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona o mezclas discretionales de dichas lactonas.

Compuestos preferentes del componente B2) son trimetilopropano, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ciclohexanodimetanol, 1,2-propanodiol y/o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol) y mezclas discretionales de estos compuestos.

Son particularmente preferentes ciclohexanodimetanol, 1,2-propanodiol y/o 2,2-dimetil-1,3-propanodiol y mezclas discretionales de estos compuestos.

Como compuestos del componente B2) son muy particularmente preferentes mezclas de ciclohexanodimetanol y 1,2-propanodiol.

Debe indicarse expresamente con respecto a esto que el uso de compuestos que contienen grupos éter, tales como, por ejemplo, poli(óxido de alquileo)-poliéter-polioles como parte constituyente del componente B) no se encuentra en el ámbito de la presente invención.

En las mezclas de aglutinante según la invención se usan los componentes A) y B) en una relación de cantidades entre sí de tal modo que la proporción de grupos NCO con respecto a grupos OH sea de 0,7 a 1,5, preferentemente de 0,9 a 1,1, de modo particularmente preferente 1,0.

Como catalizadores C) que se usan dado el caso, pueden usarse compuestos conocidos por sí mismos en la química del poliuretano para acelerar la reacción NCO/OH (véase "Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane" Carl-Hanser-Verlag, Múnich - Viena, 1984, páginas 97-98).

Éstos pueden ser, por ejemplo: aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietiltriethylamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina o sales metálicas tales como cloruro de hierro (III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), palmitato de estaño (II), dilaurato de dibutilestano (IV) y glicolato de molibdeno o mezclas discretionales de dichos catalizadores. Preferentemente, como compuestos del componente C) se usan compuestos de estaño y aminas terciarias.

El componente catalizador C) se usa, en caso necesario, en cantidades del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 al 1 % en peso, con relación a la cantidad de componentes individuales A) y B).

Coadyuvantes o aditivos D) que dado el caso están incluidos pueden ser, por ejemplo, tensioactivos, separadores internos, cargas, colorantes, pigmentos, protectores de llama, protectores de hidrólisis, microbicidas, coadyuvantes de procesamiento, antioxidantes tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, absorbentes de UV del tipo 2-hidroxiifenil-benzotriazol o protectores de luz del tipo de los compuestos HALS sustituidos en el átomo de nitrógeno o no sustituidos tales como Tinuvin® 292 y Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, Alemania) u otros agentes estabilizantes comerciales tales como los que se describen, por ejemplo, en "Lichtschutzmittel für Lacke" (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996 y "Stabilization of Polymeric Materials" (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlín, 1997, apéndice 3, páginas 181-213) o mezclas discretionales de estos compuestos.

En una forma de realización preferente de la invención, la preparación de las mezclas de aglutinantes según la invención y dado el caso su aplicación y dado el caso su endurecimiento según el procedimiento de la técnica de moldeado por inyección con reacción se realiza en moldes cerrados, por ejemplo, para preparar cuerpos moldeados. También es preferente en este contexto evitar en la técnica mencionada una forma cerrada, aplicando la mezcla de aglutinantes lista para su aplicación inmediatamente sobre el sustrato adecuado, por ejemplo metal, vidrio, madera o plástico y dado el caso endureciéndose por acción de la temperatura. Estos recubrimientos endurecidos pueden repasarse, dado el caso para concluir mediante procedimientos mecánicos tales como, por ejemplo, pulido.

Como sustrato para el recubrimiento con las mezclas de aglutinantes según la invención son adecuados, en particular, metal, vidrio, madera o plástico. Son particularmente preferentes para el recubrimiento de piezas de fabricación en la fabricación de vehículos, por ejemplo, revestimiento de cuadros de mando, puertas u otras superficies, volantes o similares que dado el caso presentan en uno o varios lados un enchapado de madera noble que hay que recubrir.

Ejemplos

Todos los datos de porcentaje se entienden como porcentajes en peso (% en peso), mientras no se indique lo contrario.

La determinación del contenido de NCO de las resinas descritas en los **ejemplos** y en los **ejemplos comparativos** se realizó mediante valoración según la norma DIN 53 185.

Las viscosidades se determinaron a 23 °C con un viscosímetro de rotación (velocidad 40 s⁻¹) (ViscoTester® 550, Thermo Haake GmbH, D-76227 Karlsruhe, Alemania).

La temperatura de transición vítrea T_g se determinó mediante DSC (calorimetría de barrido diferencial) con un medidor DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, Alemania) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La medición del amarilleo de los recubrimientos preparados se realizó por aplicación de las mezclas de aglutinantes usando un marco de fijación sobre placas portadoras iluminadas con luz blanca y secando al horno a continuación a 100 °C durante 5 min. A continuación, las placas se almacenaron 24 horas a 23 °C y después de 7 días se calentaron a 90 °C. Mediante mediciones CIELAB según las normas DIN 6174 y DIN 6176 o bien ISO DIS 7724 parte 3 se determinó el valor de delta de E como medida del amarilleo antes y después del almacenamiento a temperatura elevada.

Ejemplo 1:

Preparación de poliisocianatos del tipo A)

30 Poliisocianato A1-I:

El poliisocianato de HDI A1-I que presenta grupos isocianurato se preparó según el documento EP-A 330 966, ejemplo 11, usándose 2-etilhexanol en vez de 2-etil-1,3-hexanodiol como disolvente catalizador. Después de retirar los HDI monoméricos en exceso por medio de destilación en capa fina se obtuvo el poliisocianato de HDI con un contenido de NCO del 22,9 %, una viscosidad de 1.200 mPas a 23 °C y una funcionalidad NCO promedio de 3,1 (calculada a partir del contenido de NCO y el peso molecular numérico medio; determinado mediante medición GPC).

Poliisocianato A1-II:

Se calentaron 4000 g (23,8 mol) de hexametildiisocianato (HDI) en un matraz de cuatro bocas de seis litros con aparato agitador, enfriador de reflujo, dispositivo dosificador para el catalizador, termómetro interno y entrada de gas a 60 °C y se liberaron los gases disueltos a 2 kPa agitando durante 1 hora. A continuación se aireó con nitrógeno y se inició la trimerización con agitación y el paso de una corriente de nitrógeno añadiendo en porciones una solución al 50 % en peso de hidrogenodifluoruro de tetrabutilfosfonio, n-Bu₄P⁺ [HF₂]⁻, en iso-propanol/metanol (2:1) se inició la trimerización, aumentando la temperatura en aproximadamente 1-2 °C. Se realizó un seguimiento del transcurso de la reacción mediante control refractométrico del índice de refracción a 20 °C ($n_{D(\text{inicio})} = n_{D(\text{HDI})} = 1,4523$ a 20 °C) con un GPR 11-37 de la empresa Index Instruments, Reino Unido. Para lograr la conversión de NCO deseada (N_p^{20} (detención) = 1,4600) la reacción se detuvo añadiendo 0,48 g de una solución al 60 % en peso de ácido p-toluenosulfónico en iso-propanol por cada gramo usado de la solución de catalizador mencionada anteriormente. El procesamiento del material bruto obtenido se realizó mediante destilación en capa fina en un evaporador de capa fina de laboratorio del tipo evaporador de corto recorrido, a un vacío de 0,02 kPa y una temperatura del medio de calentamiento en el preevaporador y en el evaporador principal de 130 y 150 °C. Se obtuvo un poliisocianato que presentaba grupos isocianurato e iminooxadiazinadiona con un contenido de NCO del 23,7 %, una viscosidad de 65 mPas (23 °C), un contenido de monómeros de HDI inferior al 0,15 % y una funcionalidad NCO promedio de 3,2 (calculada a partir del contenido de NCO y el peso molecular numérico medio; determinado mediante medición GPC).

55 Poliisocianatos A2-I:

Se desgasificaron 4000 g de IPDI a 40 °C al vacío y con atmósfera de N₂ se añadieron en porciones 25 g de una solución al 5 % en peso de hidróxido de trimetil-bencilamonio en n-butanol/metanol (9:1) y se hizo reaccionar a 70 °C hasta haber obtenido un contenido de NCO del 30 %. La reacción se inactivó mediante la adición de 5 g de una solución al 25 % en peso de éster dibutílico del ácido fosfórico en IPDI y se agitó adicionalmente durante 1 h a 60 °C. Los monómeros de IPDI se retiraron a continuación por destilación usando un evaporador de capa fina a 180 – 190 °C y 0,02 kPa, obteniéndose 1.600 g de una resina sólida con un contenido de NCO del 16,7 % y una funcionalidad

NCO promedio de 3,3 (calculada a partir del contenido de NCO y el peso molecular numérico medio; determinado mediante medición GPC).

Poliisocianato A2-II:

- 5 Se trimerizaron 2.620 g de 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano a 60 °C con 6 g de una solución al 10 % en peso de hidróxido de trimetil-bencilamonio en 2-etilhexanol : metanol (5:1) hasta un contenido de NCO del 26,8 %. Para finalizar la reacción de trimerización se añadieron 0,5 g de bis(fosfato de 2-etilhexilo). A continuación se añaden a la solución bruta transparente 130 g de un poliisocianato de isocianurato a base de HDI, que se ha obtenido según el ejemplo 12 del documento EP-A 330 966, y se retira a 200 °C y 0,015 kPa mediante destilación en capa fina el 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano monomérico. Se obtuvo una resina sólida transparente, ligeramente amarillenta, con un contenido de NCO del 15,1 %, un punto de fusión de 100 °C, un contenido de diisocianato monomérico < 0,2 % y una funcionalidad NCO promedio de 3,5 (calculada a partir del contenido de NCO y el peso molecular numérico medio; determinado mediante medición GPC).

Poliisocianatos del tipo A):

- 15 Los poliisocianatos sólidos del tipo A2) a base de diisocianato cicloalifático se trituraron en trozos gruesos y se dispusieron en un recipiente de reacción a temperatura ambiente conjuntamente con el poliisocianato de HDI líquido del tipo A1) en atmósfera de N₂. Para disolver la resina sólida y homogeneizar la mezcla se calentó a 100 – 140 °C y se agitó hasta que se obtuvo una solución casi transparente. A continuación se enfrió a 50 °C y se filtró a través de un filtro de 200 µm.

De este modo se prepararon los poliisocianatos siguientes.

20 Poliisocianato A-I:

Mezcla del 70 % en peso de trimerizado HDI A1-I y el 30 % en peso de trimerizado IPDI A2-I, contenido de NCO: 21,2 %, viscosidad a 23 °C: 20.000 mPas, funcionalidad NCO: 3,2

Poliisocianato A-II:

- 25 Mezcla del 60 % en peso de trimerizado HDI A1-I y el 40 % en peso de trimerizado IPDI A2-I, contenido de NCO: 20,3 %, viscosidad a 23 °C: 140.000 mPas, funcionalidad NCO: 3,2

Poliisocianato A-III:

Mezcla del 70 % en peso de trimerizado HDI A1-I y el 30 % en peso de trimerizado IPDI A2-I, contenido de NCO = 21,7 %, viscosidad a 23 °C: 12.100 mPas, funcionalidad NCO: 3,2

Poliisocianato A-IV:

- 30 Mezcla del 60 % en peso de trimerizado HDI A1-II y el 40 % en peso de trimerizado IPDI A2-I, contenido de NCO: 21,1 %, viscosidad a 23 °C: 46.000 mPas, funcionalidad NCO: 3,2

Poliisocianato A-V:

Mezcla del 70 % en peso de trimerizado HDI A1-II y el 30 % en peso de trimerizado IPDI A2-II, contenido de NCO = 20,8 %, viscosidad a 23 °C: 19.800 mPas, funcionalidad NCO: 3,3

35 Poliisocianato A-VI:

Prepolímero de IPDI y un poli(óxido de propileno)-poliol iniciado con trimetilolpropano, índice de OH 878 (Poliéter V250, Bayer AG, Leverkusen, Alemania).

- 40 En un intervalo de una hora se añadieron gota a gota con agitación a 80 °C 13 g de poliéter V250 a 87 g de IPDI, siendo la relación de NCO a OH de 3,8. Después de finalizar la adición se completó la reacción durante 2 horas a la misma temperatura hasta que se hubo alcanzado un contenido de NCO del 24,4 %.

El prepolímero tenía un contenido de NCO del 24,4 %, una viscosidad a 23 °C de 13.100 mPas y un contenido de IPDI libre del 11,7 %.

Poliisocianato A-VII:

- 45 Mezcla del 70 % en peso de uretdiona HDI/trimerizado (preparada según el **ejemplo 2** del documento EP-A 0377177, contenido de NCO del 22,5 %, viscosidad a 23 °C: 170 mPas, funcionalidad NCO por GPC y contenido de NCO: 2,5) y el 30 % en peso de IPDI-trimerizado A2-I, contenido de NCO del 20,0 %, viscosidad a 23 °C: 3.000 mPas, contenido de monómeros < 0,5 %, funcionalidad NCO: 2,7.

Ejemplo 2:

Preparación de poliols del tipo B)

50 Poliéster del tipo B1)

Los reactantes para la preparación del poliéster se pesaron según la tabla siguiente conjuntamente en un reactor, que estaba equipado con agitador, calefacción, aumento de temperatura automático, entrada de nitrógeno, columna,

- 5 extractor de agua y colector, y con agitación y paso de nitrógeno se calentaron a 200 °C de tal modo que la temperatura de cabeza de la columna no superó 103 °C. Después de finalizar la destilación de la cantidad calculada teóricamente del agua de reacción se substituyó el extractor de agua por un puente de destilación y la mezcla de reacción se agitó a 200 °C hasta que la temperatura de cabeza de la columna hubo descendido hasta por debajo de 90 °C. La columna se retiró y el producto se condensó adicionalmente hasta un índice de acidez ≤ 5 mg de KOH/g.

Tabla 1

Poliésteres B1-I a B1-IV (datos de cantidades en partes en peso)				
Composición	B1-I	B1-II	B1-III	B1-IV
Trimetilolpropano	20,55	19,02	19,57	19,44
1-3 butanodiol	24,90	23,05	23,71	23,55
Neopentilglicol	14,82	13,80	14,11	14,02
Ácido adípico	53,74	0	20,10	10,3
Ácido isoftálico	0	56,35	35,00	45,00
Agua de reacción	-13,3	-12,22	-12,49	-12,31
Índices característicos				
Funcionalidad promedio	2,7	2,7	2,7	2,7
Índice OH (-)	314	281	287	294
Viscosidad a 23 °C (mPa.s)	4.000	n.m	n.m.	n.m.
n.m: no medible, viscosidad a temperatura ambiente demasiado alta (>300.000 mPas)				

Preparación de polioles del tipo B)

- 10 A continuación se mezcló el poliéster preparado anteriormente a 100 °C con alcoholes (B2) según la tabla siguiente y se agitó durante 2 h a 100 °C.

Tabla 2

Poliésteres B1-I a B1-IV (datos de cantidades en partes en peso)				
Composición	B-I	B-II	B-III	B-IV
Poliéster B1-I	53,9			
Poliéster B1-II		53,9		
Poliéster B1-III			66,9	
Poliéster B1-IV				66,9
Trimetilolpropano	9,2	9,2		
2-Butil-2-etil-1,3-propanodiol	17,4	17,4		
2,2,4-Trimetil-1,3-pentanodiol	19,5	19,5		
Ciclohexanodimetanol			23,15	23,15
1,2-Propanodiol			9,93	9,93
Índices característicos				
Funcionalidad promedio	2,4	2,4	2,5	2,5
Índice OH (-)	512	538	518	515
Viscosidad a 23 °C (mPa.s)	1.900	37.000	14.400	38.800

15 Poliol B-V

- 20 Una mezcla de polioles con un índice OH de 657 y una viscosidad a 23 °C de 10.600 mPas compuesta por el 50 % en peso de poli(óxido de propileno)-poliol iniciado con trimetilolpropano con un índice OH de 878 y una viscosidad a 23 °C de 6.100 mPas (poliéter V 250, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), el 25 % en peso de óxido de propileno poliol iniciado con etilendiamina con un índice OH de 792 y una viscosidad a 23 °C de 33.000 mPas (poliéter E 810, Bayer AG, Leverkusen, Alemania) y el 25 % en peso de una poliéster-poliol a base de ácido adípico, dietilenglicol y trimetilolpropano con un índice OH de 60, una funcionalidad OH promedio de 2,7 (Desmophen® 2015W, Bayer AG, Leverkusen, Alemania).

Poliol B-VI

Poliéster-poliol sólido a 23 °C a base de anhídrido de ácido ftálico, etilenglicol y trimetilolpropano con un índice OH de 386 y una funcionalidad promedio de 3,4.

Poliol B-VII

- 5 Poliéster-poliol con un índice OH de 60 y una funcionalidad promedio de 2,7 a base de ácido atípico, dietilenglicol y trimetilolpropano, viscosidad a 75 °C de 1.000 mPas (Desmophen® 2015W, Bayer AG Leverkusen, Alemania).

Ejemplo 3:

Recubrimientos (según la invención)

- 10 Se añaden a 100 g del polioli correspondiente del tipo B) 100 ppm (con relación a la formulación total) de DBTL como catalizador con agitación. A continuación este componente polioli, el componente poliisocianato del tipo A) y todos los aparatos necesarios para la aplicación se calentaron a 50 °C, antes de haber añadido conjuntamente ambos componentes. El agente de recubrimiento obtenido de este modo se aplicó con un marco de fijación de 800 µm sobre una placa de vidrio y se endureció a 100 °C durante 5 minutos.

Tabla 3

<i>Agentes de recubrimiento 3-1 a 3-7 (datos de cantidades en partes en peso)</i>							
<i>Ejemplo</i>	<i>3-1</i>	<i>3-2</i>	<i>3-3</i>	<i>3-4</i>	<i>3-5</i>	<i>3-6</i>	<i>3-7</i>
<i>Poliol B-II</i>	100						
<i>Poliol B-III</i>		100	100			100	100
<i>Poliol B-IV</i>				100	100		
<i>Poliisocianato A-I</i>	190	183		182			
<i>Poliisocianato A-II</i>			185		184		
<i>Poliisocianato A-III</i>						162	
<i>Poliisocianato A-IV</i>							185
<i>DBTL (ppm)</i>	100	100	100	100	100	100	100
<i>T_g (°C)</i>	75	76	86	78	81	71	81
<i>Valor de amarilleo después de almacenamiento, 7 d/90 °C</i>	1,09	0,99	0,57	1,26	0,95	0,34	0,39
<i>Aspecto</i>	<i>Trans- parente</i>						

- 15 Los recubrimientos 3-1 a 3-7 según la invención son transparentes y destacan por una T_g alta (> 70 °C) y superficies lisas a la vez que una propensión muy reducida al amarilleo (ΔE < 1,5).

Ejemplo 4:

Recubrimientos (comparativos)

- 20 Al polioli correspondiente se añadió DBTL como catalizador con agitación y se calentó a 50 °C. Después se añadió componente poliisocianato templado también a 50 °C con agitación. A continuación se aplicó el agente de recubrimiento obtenido de este modo con un marco de fijación de 800 µm sobre una placa de vidrio y se endureció a 100 °C durante 5 minutos.

Tabla 4

Agentes de recubrimiento 4-1 a 4-5 (datos de cantidades en partes en peso)					
Ejemplo	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
Poliol B-I					100
Poliol B-III				100	
Poliol B-V	100				
Poliol B-VI			100		
Poliol B-VII		100			
Poliisocianato A-I		21,4	137		183
Poliisocianato A-VI	200				
Poliisocianato A-VII				198	
DBTL (ppm)	100	100	100	100	100
T _g (°C)	119	n.m.	n.m.	62	54
Valor de amarilleo después de almacenamiento, 7 d/90 °C	5,19	< 1,5	< 1,5	< 1,5	< 1,5
Aspecto	transparente	blando, mate	deslustrado	transparente	transparente
n.m. no medible, el recubrimiento es blando y no tiene una T _g medible superior a la temperatura ambiente					

- 5 Los recubrimientos según el ejemplo comparativo 4-1 (correspondiente al ejemplo 3 del documento EP-A-0 943 637) presentan un amarilleo relativamente fuerte, por lo que la formulación no es adecuada para la preparación de recubrimientos sin amarilleo de alta calidad.
- Los recubrimientos del ejemplo 4-2 a base del poliisocianato que se usa según la invención dan como resultado con un poliéster-poliol a base de ácido carboxílicos alifáticos con una funcionalidad OH promedio de 2,7 (poliol B-VII) películas muy blandas y mates.
- 10 Los recubrimientos según el ejemplo comparativo 4-3 con un poliéster a base de ácido ftálico de una funcionalidad de 3,4 como aglutinantes dan como resultado con poliisocianatos que se usan según la invención películas deslustradas.
- Los recubrimientos según el ejemplo comparativo 4-5 a base de ácido atípico con una funcionalidad promedio de 2,7 dan como resultado en el uso de poliisocianatos que se usan según la invención una T_g demasiado baja de 54 °C.
- 15 Los recubrimientos según el ejemplo comparativo 4-4 a base de poliol de ácido adípico/ácido isoftálico con una funcionalidad promedio de 2,7 dan como resultado en el uso de poliisocianato del documento EP 0 693 512 B1 una T_g baja de 62 °C.

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de aglutinantes que contienen

A) un componente poliisocianato con una viscosidad a 23 °C de 2.000 a 150.000 mPas, un contenido de NCO del 14 al 23 % en peso y una funcionalidad NCO promedio calculada de al menos 2,8, que contiene

5 A1) del 40 al 80 % en peso de uno o varios poliisocianatos a base de diisocianato de hexametileno (HDI) con un contenido de NCO del 16 al 24 % en peso y

A2) del 20 al 60 % en peso de uno o varios poliisocianatos a base de diisocianatos cicloalifáticos con un contenido de NCO del 10 al 22 % en peso,

10 B) un componente polioliol con una funcionalidad OH promedio < 3, una viscosidad a 23 °C de 5.000 a 150.000 mPas y un índice de hidroxilo de 400 a 700 mg de KOH/g que contiene

B1) del 50 al 80 % en peso de uno o varios polioliésteres exentos de grupos éter a base de ácidos carboxílicos aromáticos de una funcionalidad OH promedio < 3, un índice de hidroxilo de 200 a 500 mg de KOH/g y un peso molecular numérico medio de 200 a 900 g/mol y

15 B2) del 20 al 50 % en peso de uno o varios compuestos hidroxifuncionales exentos de grupos éter distintos de los compuestos del componente B1) de una funcionalidad OH promedio de al menos 1,8 y un peso molecular numérico medio M_n de 32 a 1.000 g/mol,

C) dado el caso uno o varios catalizadores

D) dado el caso coadyuvantes y/o aditivos.

20 2. Mezcla de aglutinantes según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente A) presenta una funcionalidad NCO promedio de 3 a 5.

3. Mezcla de aglutinantes según la reivindicación 1, **caracterizada porque** en el componente A1) se usan poliisocianatos de HDI que presentan grupos isocianurato y/o grupos iminoxadiazindiona con una viscosidad a 23 °C de 300 a 1.400 mPas y con un contenido de grupos isocianato del 20 al 24 % en peso.

25 4. Mezcla de aglutinantes según la reivindicación 1, **caracterizada porque** en el componente A2) se usan poliisocianatos que contienen grupos isocianurato a base de IPDI y/o 2,4'- y 4,4'-diisocianatodihexilmetano con un contenido de grupos isocianato del 13 al 19 % en peso.

5. Mezcla de aglutinantes según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente B) presenta una funcionalidad OH promedio de 2,0 a 2,5, una viscosidad a 23 °C de 10.000 a 70.000 mPas y un índice de hidroxilo de 450 a 650 mg de KOH/g.

30 6. Mezcla de aglutinantes según la reivindicación 1, **caracterizada porque** en el componente B1) se usan compuestos con una funcionalidad OH promedio de 2,0 a 2,5, un índice de hidroxilo de 200 a 400 mg de KOH/g y un peso molecular numérico medio de 200 a 750 g/mol.

35 7. Mezcla de aglutinantes según la reivindicación 1, **caracterizada porque** en el componente B2) se usan compuestos hidroxilo-funcionales con un peso molecular numérico medio de 32 a 1.000 g/mol y una funcionalidad OH promedio de 1,8 a 6,0.

8. Procedimiento para preparar las mezclas de aglutinantes según la reivindicación 1, en el que los componentes A) a D) se mezclan, dado el caso a temperatura elevada.

9. Recubrimientos que se pueden obtener a partir de mezclas de aglutinantes según la reivindicación 1.

10. Sustrato recubierto con recubrimientos según la reivindicación 9.