

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 182**

51 Int. Cl.:
C08G 18/72 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09012788 .7**
96 Fecha de presentación: **09.10.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2180011**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.04.2010**

54 Título: **MEZCLAS DE POLIISOCIANATOS QUE SE ENDURECEN CON LA HUMEDAD.**

30 Prioridad:
22.10.2008 DE 102008052765

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.03.2012

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

72 Inventor/es:
**Wamprecht, Christian y
Zuazo Osaca, Iker**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 376 182 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 que se endurecen con la humedad

La invención se refiere a mezclas de poliisocianatos que se endurecen con la humedad, a un procedimiento para su preparación y a su uso como aglutinantes en barnices, recubrimientos, adhesivos y sellantes.

5 Los prepolímeros que se endurecen con la humedad como constituyentes de barnices de un componente son conocidos desde hace tiempo (por ejemplo H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, 2, S. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig, 1998). Estos sistemas constan de prepolímeros de poliuretano con grupos isocianato (grupos NCO) terminales libres. Después de la aplicación tiene lugar con la influencia de la humedad del aire una reticulación con formación de grupos urea.

10 Para un secado rápido son particularmente muy adecuados prepolímeros a base de isocianatos aromáticos, especialmente 2,4- y dado el caso 2,6-diisocianatotolueno (TDI). A este respecto, los poliisocianatos a base de los tipos de los TDI mencionados que presentan grupos isocianurato representan particularmente componentes valiosos para la fabricación de recubrimientos de poliuretano de secado rápido para el sector de la madera y de los muebles. A este respecto, el secado rápido está provocado por el alto grado de ramificación de estos productos. Éste causa un aumento rápido de la temperatura de transición vítrea durante la reacción de reticulación con formación de grupos urea.

15 Sin embargo, debido al alto grado de ramificación, los sistemas de secado rápido de este tipo son frecuentemente quebradizos, y las películas formadas por barnices de este tipo no presentan la elasticidad exigida. De este modo, sobre todo en el caso de un cambio de temperatura fuerte, pueden generarse grietas en el barniz. Esto tiene validez particularmente para recubrimientos de sustratos que experimentan variaciones de volumen fuertes, tales como, por ejemplo, la madera.

20 Para la flexibilización de trimerizados de TDI de este tipo son adecuados, por ejemplo, poliéteres de alto peso molecular para la formación de prepolímeros. Generalmente, mediante la flexibilización, los polímeros se vuelven blandos, de tal modo que la velocidad de secado disminuye claramente. En la práctica, esto significa que dichos recubrimientos que se endurecen con la humedad a base de prepolímeros de poliuretano se secan claramente más despacio que, por ejemplo, los barnices de combinación de nitrocelulosa (barnices NC), ampliamente extendidos. La compatibilidad de poliéteres de cadena larga con isocianuratos TDI está limitada, lo que en ocasiones provoca ya en el caso de pequeñas cantidades de poliéteres turbidez o productos inestables a largo plazo. Una solución de los problemas expuestos hasta ahora lo representan las enseñanzas del documento EP-A 1 582 543. En dicho documento se ha encontrado que se pueden formular barnices que se endurecen con la humedad elásticos y simultáneamente de secado rápido si se usa como componente de isocianato una preparación que contiene disolvente que contiene prepolímeros que contienen grupos NCO a base de trimerizados de TDI y difenilmetanodiisocianato, habiéndose preparado al menos uno de los prepolímeros usando un polieterdiol que contiene bloques de óxido de etileno con un peso molecular numérico medio de 3000 a 4500 g/mol y un contenido de óxido de etileno del 2 al 18 % en peso, con relación a todas las unidades de óxido de alquileo presentes en el diol.

25 Se ha comprobado que es desventajoso en los sistemas de recubrimiento basados en el documento EP-A 1 582 543 el contenido en sólidos relativamente pequeño del 30 al 35 % en peso de los barnices formulados a partir del mismo y, en particular, la mala estabilidad frente a la luz y a las condiciones atmosféricas que se hace perceptible, negativamente, por una tendencia fuerte al amarilleo.

30 Un objetivo de la presente invención era, por consiguiente, proporcionar mezclas de poliisocianatos que permitan la fabricación de barnices y recubrimientos que tengan en comparación con los barnices NC velocidades de secado comparables, que presenten los niveles de elasticidad requeridos y una estabilidad alta frente a disolventes y productos químicos y que no muestren las desventajas del estado de la técnica mencionadas anteriormente.

35 En particular, dichos barnices a base de los nuevos productos presentan un contenido de cuerpos sólidos > 50 % en peso y poseen un secado igual de rápido. La tendencia al amarilleo de los recubrimientos debería estar claramente mejorada en comparación con el estado de la técnica.

40 Se ha encontrado ahora que pueden formularse mezclas de isocianatos a base de prepolímeros basados en isocianuratos TDI y poliéteres especiales que contienen nitrógeno y poliisocianatos alifáticos dando barnices que se endurecen con la humedad que presentan un contenido de cuerpos sólidos relativamente alto > 50 % en peso y que pueden procesarse los recubrimientos elásticos de secado rápido con una dureza igual de elevada, muy buena estabilidad frente a disolventes y productos químicos y buena resistencia al amarilleo por la acción de la luz.

45 Por lo tanto, son objeto de la invención mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente con una proporción en disolvente < 50 % en peso a una viscosidad de derrame de 20 s (recipiente DIN de 4 mm, 23 °C), un contenido de NCO del 7 al 15 %, un contenido de monómeros de TDI inferior al 0,2 % en peso, un contenido de monómeros de isocianatos alifáticos y o cicloalíficos, tales como, por ejemplo, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, inferior al 0,2 % en peso, caracterizadas porque están constituidas por:

A) un componente de TDI que contiene isocianurato-poliisocianatos de TDI y

B) un componente de isocianato alifático y/o cicloalifático que contiene poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos,

y productos de reacción de al menos uno de los componentes A) y B) con

5 C) al menos un polioléter con un peso molecular numérico medio de 500 a 4000 g/mol que contiene al menos 1 átomo de nitrógeno terciario y

D) dado el caso al menos un polioléter que no contiene ningún átomo de nitrógeno.

También es un objeto de la invención un procedimiento para la preparación de mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente en el que se preparan prepolímeros que contienen grupos NCO en presencia de disolventes orgánicos a partir de

10

A) un componente de TDI que contiene isocianurato-poliisocianatos de TDI y

B) un componente de isocianato alifático y/o cicloalifático que contiene poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos,

mediante reacción de al menos uno de los dos componentes con

15 C) al menos un polioléter con un peso molecular numérico medio de 500 a 4000 g/mol que contiene al menos 1 átomo de nitrógeno terciario y

D) dado el caso al menos un polioléter que no contiene ningún átomo de nitrógeno.

Como isocianurato-isocianatos de TDI A) se usan en la preparación de las mezclas de poliisocianatos según la invención, generalmente, isocianuratos de mezclas isoméricas de TDI de 2,4-TDI y 2,6-TDI con proporciones de preferentemente del 80 al 100 % en peso del isómero 2,4 y del 0 al 20 % en peso del isómero 2,6 y de modo muy particularmente preferente del 80 % en peso del isómero 2,4 y del 20 % en peso del isómero 2,6, siendo estos datos de porcentajes con relación a la resina de poliisocianato sin disolvente.

20

Los isocianurato-poliisocianatos de TDI se pueden obtener mediante trimerización catalítica de los diisocianatos de toluileno correspondientes según procedimientos conocidos. Éstos se describen, por ejemplo en los documentos DE-A 195 23 657 y DE-A 392 85 03.

25

Preferentemente para la preparación de mezclas de poliisocianatos según la invención se usan los isocianurato-poliisocianatos de TDI en A) como solución orgánica con un contenido de NCO del 7 al 8,5 % en peso, un contenido en monómeros residuales de TDI < 0,5 % en peso y un contenido de cuerpos sólidos del 30 al 70 % en peso. Como disolventes orgánicos pueden usarse ésteres tales como, por ejemplo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metilglicol, acetato de etilglicol, acetato de dietilenglicolmonometiléter; cetonas tales como, por ejemplo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, metilamilcetona; compuestos aromáticos tales como, por ejemplo, tolueno y xileno y las mezclas de hidrocarburos de alto punto de ebullición habituales en la química de barnices. Es preferente el uso de ésteres, siendo particularmente preferente el acetato de butilo.

30

Como componente de poliisocianato alifático y/o cicloalifático B) se usan en la preparación de mezclas de poliisocianatos según la invención normalmente los polisocianatos de barnices con grupos uretano, uretdiona, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/o isocianurato conocidos por sí mismos.

35

Como representantes preferentes del componente B) se consideran los poliisocianatos que contienen grupos uretano, uretdiona, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/o isocianurato conocidos por sí mismos en la química de barnices que pueden obtenerse por modificaciones conocidas por el experto de diisocianatos monoméricos alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos. Como diisocianatos se pueden mencionar, por ejemplo, 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato y sus mezclas.

40

La preparación de estos poliisocianatos de barnices partiendo de diisocianatos monoméricos es habitual para el experto y se describe en las páginas siguientes mediante datos de referencias bibliográficas relevantes. A este respecto es irrelevante si los diisocianatos usados se preparan según procedimientos con fosgeno o sin fosgeno.

45

Los poliisocianatos de barnices de la técnica mencionada anteriormente presentan preferentemente un contenido en grupos NCO del 5 al 25 % en peso, una funcionalidad NCO de 2,0 a 5,0, preferentemente de 2,8 a 4,0, y un contenido residual de diisocianatos monoméricos usados para su preparación inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso.

50

Poliisocianatos preferentes de la técnica mencionada anteriormente son aquellos con grupos isocianatos libres, unidos alifática y/o cicloalifáticamente.

5 Poliisocianatos de barnices que presentan grupos uretano son, por ejemplo, los productos de reacción de 1-metil-2,4- y dado el caso 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano con cantidades deficitarias de trimetilolpropano o sus mezclas con dioles sencillos tales como, por ejemplo los propano- o butano-dioles isoméricos. La preparación de poliisocianatos de barnices que presentan grupos uretano de este tipo en forma casi exenta de monómeros se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 1 090 196.

Poliisocianatos particularmente preferentes son aquellos de la técnica mencionada anteriormente con estructuras de biuret, uretdiona, isocianurato y/o iminooxadiazindiona.

10 En los documentos EP-A 0 003 505, DE-A 110 139 4, US-A 3 358 010 o US-A 3 903 127, por ejemplo, se describen poliisocianatos de barnices que presentan grupos biuret y su preparación.

En el documento EP-A 0 377 177, por ejemplo, se describen poliisocianatos de barnices que presentan grupos uretdiona e isocianurato y su preparación.

15 A los poliisocianatos de barnices que presentan grupos isocianurato pertenecen los trimerizados o trimerizados mixtos de los diisocianatos mencionados como ejemplo anteriormente tales como, por ejemplo, los trimerizados o trimerizados mixtos alifáticos, alifáticos/cicloalifáticos y/o cicloalifáticos a base de 1,6-diisocianatohexano y/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. En los documentos EP-A 798 299, EP-A 896 009, EP-A 962 454 y EP-A 962 455, por ejemplo, se pueden encontrar poliisocianatos de barnices que presentan grupos iminooxadiazindiona y su preparación.

Los polioléteres de los componentes C) y D) se pueden obtener mediante tecnologías conocidas por sí mismas en la química de poliuretanos, por ejemplo, alcoxilación catalizada por bases de moléculas iniciadoras adecuadas por medio de óxido de etileno y/o de propileno. Los procedimientos que se pueden usar para ello son conocidos por los expertos y se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 761 708 o en el documento WO 97/40086.

25 Moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación del componente de poliéter C) son moléculas que contienen grupos amino tales como, por ejemplo, 2-aminoetanol, 2-(metilamino)-etanol, dietanolamina, trietanolamina, 3-amino-1-propanol, diisopropanolamina, 2-amino-2-hidroxi-1,3-propanodiol, etilendiamina, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano, 1,12-diaminododecano o sus mezclas. Moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación del componente de poliéter D) son normalmente alcoholes polihidroxílicos tales como, por ejemplo, etilenglicol, propanodiol-1,2 y -1,3, butanodiol-1,2, -1,3, 1,4 y -2,3, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, octanodiol-1,8, 2-metilpropanodiol-1,3, 2,2-dimetilpropanodiol- 1,3, 2-etil-2-butil-propanodiol-1,3, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, 2-etilhexanodiol-1,3, α,ω -alcoholes de alto peso molecular con 9 a 18 átomos de carbono, ciclohexanodimetanol, ciclohexanodiol, glicerina, trimetilolpropano, butanotriol-1,2,4, hexanotriol-1,2,6, bis(trimetilolpropano), pentaeritrol, sorbitol o sus mezclas.

35 Preferentemente se usan en C) y D) iniciadores de la técnica mencionada anteriormente, siendo las funcionalidades preferentemente 2-4.

También es posible usar mezclas de iniciadores que contienen grupos amino y exentos de grupos amino para obtener después las mezclas de componentes de poliéter C) y D).

40 Como componente C) se usan de modo particularmente preferente poliéteres a base de trietanolamina y/o diaminoetano, presentando los poliéteres que contienen grupos amino generados a este respecto un peso molecular de 500 a 6000, preferentemente de 1000 a 4500.

Como componente D) se usan de modo particularmente preferente poliéteres a base de etilenglicol y/o 1,2-propanodiol, presentando los poliéteres exentos de grupos amino generados a este respecto un peso molecular de 500 a 18000, preferentemente de 1000 a 12000, de modo particularmente preferente de 1500 a 8000.

45 La proporción de poliéteres que contienen grupos amino es, con relación a la suma de todos los poliéteres usados, del 5 al 60 % en peso, preferentemente del 10 al 50 % en peso.

Para construir los poliéteres se usan preferentemente óxido de etileno y/u óxido de propileno. La preparación de los poliéteres usados puede realizarse de tanto de forma catalizada por bases como también usando catalizadores DMC, estando limitada la catálisis DMC a poliéteres exentos de grupos amino.

50 Las mezclas de poliisocianatos según la invención se preparan preferentemente según un procedimiento de dos etapas. Para ello se disponen los poliisocianatos A) y se hacen reaccionar con los componentes de poliéter C) y dado el caso D). A continuación se añade el componente de poliisocianato B) y se mezcla con el producto de reacción generado a partir de A) y C) y dado el caso D).

En una forma de realización particular también es posible la preparación de las mezclas de poliisocianatos según la invención según un procedimiento de una etapa. A este respecto se disponen los componentes de poliisocianato A) y B), a continuación se añaden el componente de polioliol C) y dado el caso D) y se hacen reaccionar con la mezcla de poliisocianatos A) y B).

- 5 En otra forma de realización particular se opera de nuevo según un procedimiento de dos etapas. Para ello se dispone el componente de poliisocianato B) y se hace reaccionar con los componentes de polioliol C) y dado el caso D). A continuación se añade el componente de poliisocianato A) y se mezcla con el producto de reacción generado a partir de B) y C) y dado el caso D).

- 10 Las cantidades de compuestos que se usan para la reacción de A) con C) y dado el caso D) son preferentemente del 55 al 95 % de A) y del 5 al 45 % de C) y D), de modo particularmente preferente del 60 al 90 % de A) y del 10 al 40 % de C) y D) y de modo particularmente preferente del 65 al 85 % de A) y de 15 al 35 % de C) y D), con relación a los componentes exentos de disolvente.

- 15 Las cantidades de los compuestos que se usan en B) y [A) + C) + D)] son preferentemente del 35 al 75 % de B) y del 25 al 65 % de [A) + C) + D)], de modo particularmente preferente del 40 al 70 % de B) y del 30 al 60 % de [A) + C) + D)] y de modo muy particularmente preferente del 45 al 65 % de B) y del 35 al 55 % de [A) + C) + D)], con relación a los componentes exentos de disolvente.

La relación entre los grupos NCO de los compuestos usados en A) y B) y las funciones reactivas con isocianato de los polioliéteres usados en C) y D) es preferentemente de 20 : 1 a 55 : 1, de modo particularmente preferente de 25 : 1 a 50 : 1 y de modo muy particularmente preferente de 30 : 1 a 45 : 1.

- 20 Habitualmente, la preparación de la mezcla de poliisocianatos según la invención tiene lugar a temperaturas de 20 a 160 °C, preferentemente de 30 a 140 °C y de modo particularmente preferente de 40 a 120 °C para la reacción del componente de polioliéter C) y dado el caso D) con los componentes de poliisocianato A) y dado el caso B). A este respecto también pueden usarse adicionalmente estabilizantes tales como, por ejemplo, ácidos orgánicos o cloruros de ácidos.

- 25 Para acelerar la uretanización pueden usarse catalizadores conocidos por sí mismos tales como, por ejemplo, compuestos organometálicos (por ejemplo octoato de plomo, octoato de estaño, dilaurato de dibutylestaño) o aminas (por ejemplo aminas terciarias). En el caso de que se usen adicionalmente catalizadores, estos se usan preferentemente en cantidades del 0,001 al 5 % en peso, en particular del 0,002 al 2 % en peso, con relación al peso total de los asociados de reacción correspondientes.

- 30 El contenido en cuerpos sólidos de las mezclas de poliisocianatos según la invención es en el caso de la viscosidad de derrame de 20 s (recipiente DIN de 4 mm, 23 °C) > 50 hasta el 75 % en peso, de modo particularmente preferente > 50 hasta el 70 % en peso, pudiendo ajustarse el contenido en sólidos por adición de disolventes inertes de la técnica mencionada anteriormente. Los contenidos en isocianatos de las mezclas de poliisocianato según la invención son del 7 al 15 % en peso, preferentemente del 8 al 15 % en peso y de modo particularmente preferente del 9 al 14 % en peso.

- 35 Las mezclas de poliisocianatos según la invención pueden usarse para fabricar recubrimientos de poliuretano de secado rápido que se endurecen con la humedad, por ejemplo para maderas, no mostrando dichos recubrimientos, también a temperaturas bajas de -20 °C, ninguna tendencia a la formación de grietas. Además, las mezclas de poliisocianatos según la invención son adecuadas también para la fabricación de adhesivos y sellantes que se endurecen con la humedad. Es preferente, no obstante, el uso como materias primas para barnices y recubrimientos

Otro objetivo de la invención son, por lo tanto, recubrimientos, adhesivos y sellantes que se endurecen con la humedad que contienen

- a) las mezclas de poliisocianatos según la invención
 b) catalizadores para acelerar la reacción de los grupos NCO libres con la humedad y
 45 c) dado el caso coadyuvantes y aditivos.

- Como catalizadores b) para acelerar la reacción de NCO/agua pueden usarse, por ejemplo, aminas terciarias tales como, por ejemplo, trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina, dimorfolinodietiléter o sales metálicas tales como cloruro de hierro (III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño (II), palmitato de estaño (II), dilaurato de dibutylestaño (IV) y glicolato de molibdeno o mezclas discrecionales de dichos catalizadores. Es muy particularmente preferente el uso de dimorfolinodietiléter.

- 50 El componente b) se usa en cantidades del 0,001 al 5 % en peso, preferentemente del 0,01 al 3 % en peso, de modo particularmente preferente del 0,05 al 2,5 % en peso y de modo muy particularmente preferente del 0,1 al 2,0 % en peso, con relación a la cantidad de componente a) (sólido a sólido).

Los coadyuvantes y aditivos dado el caso contenidos en el componente c) pueden ser, por ejemplo, sustancias tensioactivas, ceras pulidoras, agentes antiadherentes internos, cargas, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, protectores de hidrólisis, microbicidas, agentes de nivelación, antioxidantes tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, absorbentes de UV del tipo 2-hidroxifenilbenzotriazol o agentes fotoprotectores del tipo de los compuestos HALS sustituidos o no sustituidos en el átomo de nitrógeno tales como Tinuvin®292 y Tinuvin®770DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, Alemania) u otros estabilizantes y aditivos comerciales tales como, por ejemplo, los que se describen en "Lackadditive" (Johan Bieleman, Verlag Wiley-VHC Weinheim, Nueva York, Chichester, Brisban, Singapur, Toronto, 1998, páginas 273 - 370) o mezclas discrecionales de estos compuestos.

También es posible aquí la adición de disolventes inertes ya mencionados anteriormente para ajustar la viscosidad.

10 También es posible, pero no preferente, el uso de otros polímeros funcionales de NCO junto con las mezclas de poliisocianatos a) según la invención.

En la fabricación de los agentes de recubrimiento según la invención se mezclan entre sí los componentes individuales a) - c) en cualquier secuencia.

15 Los agentes de recubrimiento a base de las mezclas de poliisocianatos según la invención pueden aplicarse sobre cualquier sustrato mediante procedimientos conocidos tales como, por ejemplo, aplicación por pulverización, con brocha, por riego, por vertido o usando rodillos o rasquetas. Como sustratos son adecuados, por ejemplo, metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, textiles, cuero y papel. Es preferente la madera.

20 El endurecimiento puede realizarse a temperaturas > 5 °C, preferentemente a temperatura ambiente o a temperatura elevada.

Ejemplos

Mientras no se indique lo contrario, todos los datos de porcentajes se refieren a porcentajes en peso.

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 53185.

25 La viscosidad dinámica se determinó a 23 °C con un viscosímetro de rotación (MCR 51, Anton Paar GmbH, D-73760 Ostfildern).

El índice de color de Hazen se determinó con un aparato medidor del índice de color (LICO 400, Dr. Bruno Lange GmbH, D-40549 Düsseldorf).

El contenido de monómero residuales se determinó mediante CG según la norma DIN 55956.

30 Los barnices se endurecieron a temperatura ambiente mediante la influencia de la humedad del aire. La humedad relativa del aire se encontraba en el intervalo del 30 al 50 %. Se entiende como un 100 % de humedad del aire la cantidad de humedad máxima que el aire puede captar a la temperatura correspondiente sin que se genere vapor de agua.

35 Desmodur® IL 1451: Poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de TDI, 51 % en peso en acetato de butilo, con un contenido en isocianatos del 7,4 % en peso (producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania).

Desmodur® N 3600: Poliisocianato a base de hexametildiisocianato con un contenido en isocianatos del 23,0 % en peso (producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania).

40 Desmodur® N 3400: Poliisocianato a base de hexametildiisocianato con un contenido en isocianatos del 21,8 % en peso (producto comercial de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania).

Desmodur® XP 2580: Poliisocianato a base de hexametildiisocianato con un contenido en isocianatos del 20,0 % en peso (producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania).

Desmodur® XP 2410: Poliisocianato a base de hexametildiisocianato con un contenido en isocianatos del 23,5 % en peso (producto experimental de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania).

45 Poliisocianatos de partida

Poliisocianato A1:

50 A una mezcla de 1003 g de Desmodur® IL 1451, 119 g de acetato de butilo y 0,65 g de ácido 2-cloro-propiónico se añadió gota a gota una mezcla de 18 g de un polietertriol iniciado con trietanolamina con un peso molecular numérico medio Mn de 1161 g/mol y un contenido de óxido de propileno del 86,9 % en peso y 160 g de un poliéter iniciado con propilenglicol con un peso molecular numérico medio Mn de 4007 g/mol, un contenido de óxido de

propileno del 85,2 % en peso y un contenido de óxido de propileno del 13,1 % en peso a 80 °C. Tras finalizar la adición se agitó a 80 °C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico del 5,3 % en peso. La solución de prepolímeros clara resultante tenía un contenido sólido del 53,1 % en peso, una viscosidad a 23 °C de 682 mPas, un contenido en NCO del 5,2 % en peso y un índice de color de 58 APHA.

5 **Poliisocianato A2:**

A una mezcla de 1.180 g de Desmodur® IL 1451, 127 g de acetato de butilo y 0,75 g de ácido 2-cloro-propiónico se añadió gota a gota una mezcla de 29 g de un polietertriol iniciado con trietanolamina con un peso molecular numérico medio Mn de 1161 g/mol y un contenido de óxido de propileno del 86,9 % en peso y 164 g de un poliéter iniciado con propilenglicol con un peso molecular numérico medio Mn de 4007 g/mol, un contenido de óxido de propileno del 85,2 % en peso y un contenido de óxido de propileno del 13,1 % en peso a 80 °C. Tras finalizar la adición se agitó a 80 °C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico del 5,3 % en peso. La solución de prepolímeros clara resultante tenía un contenido sólido del 52,8 % en peso, una viscosidad a 23 °C de 460 mPas, un contenido en NCO del 5,3 % en peso y un índice de color de 61 APHA.

Poliisocianato A3:

A una mezcla de 1.190 g de Desmodur® IL 1451, 122 g de acetato de butilo y 0,75 g de ácido 2-cloro-propiónico se añadió gota a gota una mezcla de 38 g de un polietertriol iniciado con trietanolamina con un peso molecular numérico medio Mn de 1161 g/mol y un contenido de óxido de propileno del 86,9 % en peso y 151 g de un poliéter iniciado con propilenglicol con un peso molecular numérico medio Mn de 4007 g/mol, un contenido de óxido de propileno del 85,2 % en peso y un contenido de óxido de propileno del 13,1 % en peso a 80 °C. Tras finalizar la adición se agitó a 80 °C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico del 5,3 % en peso. La solución de prepolímeros clara resultante tenía un contenido sólido del 52,5 % en peso, una viscosidad a 23 °C de 580 mPas, un contenido en NCO del 5,3 % en peso y un índice de color de 63 APHA.

Poliisocianato A4:

A una mezcla de 1.198 g de Desmodur® IL 1451, 118 g de acetato de butilo y 0,75 g de ácido 2-cloro-propiónico se añadió gota a gota una mezcla de 46 g de un polietertriol iniciado con trietanolamina con un peso molecular numérico medio Mn de 1161 g/mol y un contenido de óxido de propileno del 86,9 % en peso y 138 g de un poliéter iniciado con propilenglicol con un peso molecular numérico medio Mn de 4007 g/mol, un contenido de óxido de propileno del 85,2 % en peso y un contenido de óxido de propileno del 13,1 % en peso a 80 °C. Tras finalizar la adición se agitó a 80 °C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico del 5,3 % en peso. La solución de prepolímeros clara resultante tenía un contenido sólido del 53,0 % en peso, una viscosidad a 23 °C de 719 mPas, un contenido en NCO del 5,2 % en peso y un índice de color de 79 APHA.

Poliisocianato A5:

A una mezcla de 1.207 g de Desmodur® IL 1451, 114 g de acetato de butilo y 0,75 g de ácido 2-cloro-propiónico se añadió gota a gota una mezcla de 54 g de un polietertriol iniciado con trietanolamina con un peso molecular numérico medio Mn de 1161 g/mol y un contenido de óxido de propileno del 86,9 % en peso y 126 g de un poliéter iniciado con propilenglicol con un peso molecular numérico medio Mn de 4007 g/mol, un contenido de óxido de propileno del 85,2 % en peso y un contenido de óxido de propileno del 13,1 % en peso a 80 °C. Tras finalizar la adición se agitó a 80 °C hasta que se alcanzó el contenido de NCO teórico del 5,3 % en peso. La solución de prepolímeros clara resultante tenía un contenido sólido del 52,9 % en peso, una viscosidad a 23 °C de 769 mPas, un contenido en NCO del 5,3 % en peso y un índice de color de 75 APHA.

Poliisocianato B1:

A 2000 g de Desmodur® N 3600 se añaden gota a gota 2000 g de Desmodur® N 3400 y se agita durante 30 minutos a 60 °C. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con una viscosidad de 447 mPas, un contenido de isocianatos del 22,2 % en peso y un índice de color de 1 APHA.

45 **Poliisocianato B2:**

A 1.333 g de Desmodur® N 3600 se añaden gota a gota 2.667 g de Desmodur® N 3400 y se agita durante 30 minutos a 60 °C. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con una viscosidad de 285 mPas, un contenido de isocianatos del 21,9 % en peso y un índice de color de 10 APHA.

Poliisocianato B3:

50 A 3.467 g de Desmodur® N 3600 se añaden gota a gota 1.733 g de Desmodur® N 3400 y se agita durante 30 minutos a 60 °C. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con una viscosidad de 567 mPas, un contenido de isocianatos del 22,5 % en peso y un índice de color de 16 APHA.

Poliisocianato 1 (según la invención)

Mezcla del 62 % en peso de poliisocianato A5 y el 38 % en peso de Desmodur® N 3400. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con un contenido de cuerpos sólidos del 71,5 % en peso, una viscosidad de 845 mPas, un contenido de NCO del 11,6 % en peso y un índice de color de 53 APHA.

Poliisocianato 2 (según la invención)

- 5 Mezcla del 56 % en peso de poliisocianato A5 y el 44 % en peso de Desmodur® N 3600. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con un contenido de cuerpos sólidos del 73,1 % en peso, una viscosidad de 1120 mPas, un contenido de NCO del 13,1 % en peso y un índice de color de 49 APHA.

Poliisocianato 3 (según la invención) (mezcla manual):

- 10 Mezcla del 60 % en peso de poliisocianato A1 y el 40 % en peso de Desmodur® XP 2580. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con un contenido de cuerpos sólidos del 71,2 % en peso, una viscosidad de 500 mPas, un contenido de NCO del 10,8 % en peso y un índice de color de 77 APHA.

Poliisocianato 4 (según la invención) (mezcla manual):

- 15 Mezcla del 58 % en peso de poliisocianato A2 y el 42 % en peso de Desmodur® XP 2410. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con un contenido de cuerpos sólidos del 72,3 % en peso, una viscosidad de 665 mPas, un contenido de NCO del 12,7 % en peso y un índice de color de 58 APHA.

Poliisocianato 5 (según la invención) (mezcla manual):

Mezcla del 61 % en peso de poliisocianato A3 y el 39 % en peso de poliisocianato B2. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con un contenido de cuerpos sólidos del 70,6 % en peso, una viscosidad de 597 mPas, un contenido de NCO del 11,6 % en peso y un índice de color de 53 APHA.

- 20 **Poliisocianato 6 (según la invención) (mezcla manual):**

Mezcla del 57 % en peso de poliisocianato A5 y el 43 % en peso de poliisocianato B3. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con un contenido de cuerpos sólidos del 72,5 % en peso, una viscosidad de 969 mPas, un contenido de NCO del 12,4 % en peso y un índice de color de 71 APHA.

Poliisocianato 7 (según la invención) (mezcla manual):

- 25 Mezcla del 60 % en peso de poliisocianato A4 y el 40 % en peso de poliisocianato B1. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos clara con un contenido de cuerpos sólidos del 71,9 % en peso, una viscosidad de 614 mPas, un contenido de NCO del 12,1 % en peso y un índice de color de 136 APHA.

Poliisocianato 8 (según la invención)

- 30 A una mezcla de 499 g de Desmodur® IL 1451, 380 g de Desmodur® N3400, 47 g de acetato de butilo y 0,31 g de ácido 2-cloro-propiónico se añadió gota a gota una mezcla de 22 g de un polietertriol iniciado con trietanolamina con un peso molecular numérico medio Mn de 1161 g/mol y un contenido de óxido de propileno del 86,9 % en peso y 52 g de un poliéter iniciado con propilenglicol con un peso molecular numérico medio Mn de 4007 g/mol, un contenido de óxido de propileno del 85,2 % en peso y un contenido de óxido de propileno del 13,1 % en peso a 80 °C. Tras finalizar la adición se agitó a 80 °C hasta que se alcanzó el contenido en NCO teórico del 11,6 % en peso. La solución de prepolímeros clara resultante tenía un contenido sólido del 71,1 % en peso, una viscosidad a 23 °C de 690 mPas, un contenido en NCO del 11,1 % en peso y un índice de color de 129 APHA.

Poliisocianato 9 (comparativo)

- 40 Reajuste del poliisocianato 1 del documento EP-A 1 582 543 y ajuste de la mezcla con acetato de butilo a un contenido de cuerpos sólidos del 50 % en peso. Se obtiene como resultado una mezcla de poliisocianatos con un contenido sólido del 50,3 % en peso, una viscosidad de 238 mPas, un contenido de NCO del 4,1 % en peso y un índice de color de 88 APHA.

Estudios técnicos de barnices

Los poliisocianatos se formularon como barnices de capa superior según las formulaciones básicas siguientes:

- 45 El poliisocianato correspondiente se ajustó con acetato de butilo a una viscosidad de derrame de aproximadamente 20 s (recipiente DIN de 4 mm a 23 °C, DIN 53211). A los poliisocianatos según la invención, que además de poliisocianatos aromáticos también contienen poliisocianatos alifáticos, se añadió adicionalmente el 0,75 % en peso (con relación a la forma suministrada) de dimorfolinodietiléter.

Se llevaron a cabo los exámenes siguientes:

1. Las estabilidades se determinaron observando la evolución de la viscosidad después de 1 día de almacenamiento a temperatura ambiente y después de 15 días de almacenamiento en un recipiente cerrado a 50 °C. Los tiempos de derrame se determinaron según la norma DIN 53211. Las estabilidades se calificaron como ok cuando la relación del tiempo de derrame después del almacenamiento con relación al tiempo de derrame antes del almacenamiento fue < 2.

2. Las durezas mediante péndulo según König del barniz de capa superior se determinaron según la norma DIN 53157.

3. Para determinar la velocidad de secado se determinaron el secado de arena¹⁾, el secado al tacto²⁾ y el secado completo³⁾ de películas de barniz húmedas de 240 µm de grosor sobre placas de vidrio en minutos.

10 **Realización del secado de arena:**

Para determinar el secado superficial se disponen cuidadosamente granos de arena sobre la capa de barniz que hay que analizar. Después de 1 minuto de carga se retiran con un cepillo de pelo fino sin ejercer presión y la capa de barniz se analiza visualmente para buscar granos de arena aún adheridos.

Realización del secado al tacto:

15 Los barnices preparados se aplican sobre placas de vidrio con el espesor de capa de película húmeda exigida (240 µm) y se secan a temperatura ambiente. A intervalos de tiempo prefijados ajustados según el periodo de tiempo final esperado, se analiza con el pulgar si la superficie es aún pegajosa. La muestra está seca al tacto cuando la superficie ya no es pegajosa.

Realización del secado completo:

20 Los barnices preparados se aplican sobre placas de vidrio con el espesor de capa de película húmeda exigida (240 µm) y se secan a temperatura ambiente. A intervalos de tiempo prefijados ajustados según el periodo de tiempo final esperado, se aplica con el pulgar una presión de 2 – 3 kp (eventualmente se realiza antes una prueba sobre una balanza). El punto temporal en el que no se puede ver ya ninguna huella con luz inclinada se considera punto final de la determinación.

25 4. Para evaluar la resistencia a disolventes se cargaron las películas después de 24 h y después de 7 días con un trozo de algodón impregnado con los disolventes siguientes durante 1 min: Acetona y una mezcla 1:1 de acetato de butilo y acetato de etilo. Después la muestra se analizó visualmente rascando con la uña del dedo. La calificación 0 significa, a este respecto, muy mala (la película de barniz se deshace), la calificación 5 significa muy buena (no hay ninguna modificación visible).

30 5. La resistencia al rayado se determinó como sigue: Después del periodo fijado se arena la película de barniz endurecida a temperatura ambiente con la uña del dedo. Para ello se dispone la muñeca sobre la placa de ensayo de tal modo que la uña del dedo se sitúe perpendicularmente a la superficie del barniz. Se mueve con una presión suave la uña bruscamente sobre la superficie hacia adelante y hacia atrás (normalmente 10 veces hacia adelante y hacia atrás) y se analiza la muestra visualmente buscando huellas de arañazo. La calificación 0 significa, a este respecto, muy mala (la película de barniz se destruye), la calificación 5 significa muy buena (no hay ninguna modificación visible).

35 6. El brillo según Gardner se midió después de 24 h y después de 7 días.

40 7. La tendencia al amarilleo se determinó como sigue: Se aplican sobre porcelana blanca (200 x 100 mm) 180 µm de barniz. La muestra endurecida se almacena detrás de vidrio (45° de ángulo y orientado en dirección sur). El índice de color (CIELAB, guía colorimétrica de Byk Gardner 45/0) se midió antes del almacenamiento y después de un determinado tiempo. Como patrón/referencia se usó la porcelana sin barniz. Se midió la ΔE entre la muestra y la referencia.

Resultados del ensayo:

Barniz a base de poliisocianato		1	2	9 (comparativo)	
Contenido en sólidos [%]		54,4	54,4	40,0	
Viscosidad a 23 °C (recipiente DIN 4) [s]	0 h	20	20	19,5	
	24 h	21	21	19,5	
	15 d a 50 °C	29	26	21	
Dureza mediante péndulo según König [s]	1 h	42	35	34	
	2 h	57	49	50	
	4 h	87	77	83	
	6 h	112	106	101	
	8 h	136	140	116	
	24 h	209	207	150	
	7 d	210	214	161	
Secado de arena [min]		14	17	15	
Secado al tacto [min]		18	23	19	
Secado completo [min]		26	30	25	
Resistencia al rayado	24 h	3	3	1-2	
	7 d	5	5	3-4	
Resistencia a disolventes*)	24 h	Acetona	4/1	4/1	0/0
		AB/AE	5/5	5/5 /5	0 / 0
	7 d	Acetona	4/5 / 4/5	4/5 / 4/5	0/0
		AB/AE	5/5	5/5	4/1
Brillo	después de 24 h	20°	87,5	85,8	86,8
		60°	96,1	95,1	95,9
	después de 7 d	20°	86,1	83,8	81,6
		60°	93,5	93,8	91,7
Amarilleo (ΔE) de la capa exterior	0 h	1,81	1,78	2,46	
	14 d	2,01	2,09	6,41	
	30 d	2,28	2,43	10,40	
	60 d	3,05	3,51	17,91	
	90 d	3,69	4,25	21,64	

*) primer valor visual, segundo valor visual después de arañar con la uña

Discusión de los resultados de los ensayos:

- 5 Los barnices de capa superior a base de los poliisocianatos 1 y 2 según la invención presentan después del ajuste a una viscosidad de procesamiento de 20 s (recipiente DIN de 4 mm a 23 °C) un contenido en cuerpos sólidos del 54,4 % en peso; por el contrario, el contenido en cuerpos sólidos del poliisocianato comparativo 9 con el 40,0 % en peso es muy inferior para la misma viscosidad. La velocidad de secado de todos los barnices es comparativamente rápida, pero los barnices según la invención presentan una evolución de la dureza más rápida y una dureza final más alta. La resistencia al rayado de los barnices según la invención es mejor que la de los barnices comparativos.
- 10 La resistencia a los disolventes de los barnices según la invención es, sobre todo después de 24 horas, claramente mejor que la de los barnices comparativos. El brillo de todos los barnices se encuentra en niveles similarmente altos, pero la tendencia al amarillo de los barnices según la invención es claramente inferior que la de los barnices comparativos.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente con una proporción de disolvente < 50 % en peso a una viscosidad de derrame (23 °C) de 20 s, un contenido de NCO del 7 al 15 %, un contenido de monómeros de TDI inferior al 0,2 % en peso, un contenido de isocianatos monoméricos alifáticos y o cicloalifáticos inferior al 0,2 % en peso, **caracterizadas porque** están constituidas por:
- A) un componente de TDI que contiene isocianurato-poliisocianatos de TDI,
 - B) un componente de isocianato alifático y/o cicloalifático que contiene poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos,
 - y productos de reacción de al menos uno de los componentes A) y B) con
 - 10 C) al menos un polioléter con un peso molecular numérico medio de 500 a 4000 g/mol que contiene al menos 1 átomo de nitrógeno terciario
 - y
 - D) dado el caso al menos un polioléter que no contiene ningún átomo de nitrógeno.
- 15 **2.** Procedimiento para la preparación de mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente según la reivindicación 1, en el que se preparan mezclas de prepolímeros en presencia de disolventes orgánicos partir de
- A) un componente de TDI que contiene isocianurato-poliisocianatos de TDI y
 - B) un componente de isocianato alifático y/o cicloalifático que contiene poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos mediante reacción de al menos uno de los dos componentes A) y/o B) con
 - 20 C) al menos un polioléter con un peso molecular numérico medio de 500 a 4000 g/mol que contiene al menos 1 átomo de nitrógeno terciario y
 - D) dado el caso al menos un polioléter que no contiene ningún átomo de nitrógeno.
- 3.** Procedimiento para la preparación de mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente según la reivindicación 2, **caracterizado porque** se lleva a cabo usando al mismo tiempo estabilizantes y catalizadores.
- 25 **4.** Procedimiento para la preparación de mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente según la reivindicación 2, **caracterizado porque** se usan los compuestos de A) en cantidades del 55 al 95 % en peso y los compuestos de B) en cantidades del 5 al 45 % en peso con respecto a la cantidad total de A) y B).
- 5.** Uso de mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente según la reivindicación 1 en la fabricación de recubrimientos, adherencias y/o sellados.
- 6.** Recubrimientos que contienen
- 30 a) mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente según la reivindicación 1
 - b) catalizadores para acelerar la reacción de grupos NCO libres con la humedad y
 - c) coadyuvantes y aditivos
- 7.** Recubrimientos, adherencias y/o sellados que contienen las mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente según la reivindicación 1.
- 35 **8.** Adhesivos que contienen mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente según la reivindicación 1.
- 9.** Sellantes que contienen mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente según la reivindicación 1.
- 10.** Sustratos recubiertos con recubrimientos que contienen mezclas de poliisocianatos que contienen disolvente según la reivindicación 1.