

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 632**

51 Int. Cl.:

C08G 18/24 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2010 E 10770534 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2493948**

54 Título: **Uso de catalizadores de estaño para la preparación de recubrimientos de poliuretano**

30 Prioridad:

30.10.2009 DE 102009051445

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

20.12.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
BMS-LP-PL Gebäude Q 18
51368 Leverkusen**

72 Inventor/es:

**RICHTER, FRANK;
PIRES, RAUL;
REITER, STEPHAN;
KRAUSE, JENS;
JURKSCHAT, KLAUS;
IOVKOVA, LJUBA;
SCHÜRMAN, MARKUS y
BRADTMÖLLER, GERRIT**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 435 632 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

Uso de catalizadores de estaño para la preparación de recubrimientos de poliuretano

La invención se refiere al uso de catalizadores especiales para la preparación de productos de poliadición de poliisocianato, de forma particular para los recubrimientos.

- 5 Se conocen desde hace tiempo recubrimientos de poliuretano y se usan en muchos ámbitos. Estos se producen por lo general a partir de un componente de poliisocianato y un componente de hidroxilo mediante mezcla inmediatamente antes de la aplicación (tecnología de 2 componentes, 2C). Para recubrimientos aligerados se usan por lo general componentes de poliisocianato basados en poliisocianatos alifáticos, que en comparación dan lugar en reacción a productos con grupos isocianato unidos aromáticamente claramente más lentamente con los componentes de hidroxilo. Por tanto en la mayoría de los casos se debe catalizar la reacción. Adicionalmente se calienta, donde sea posible, para la aceleración adicional de la reacción. Como catalizadores se consideran a este respecto compuestos de estaño orgánicos, de forma particular dilaurato de dibutilestaño (DBTL). Estos presentan la desventaja general de un perfil ecológico desfavorable, lo que ha conducido entre otros a que la clase de sustancias de compuestos de estaño orgánicos se tenga que restringir por completo a pinturas para buques, a las que se incorporan como biocidas.
- 10
- 15

Una desventaja general en la técnica de 2C es que la reacción de NCO-OH discurre lentamente ya a temperatura ambiente, discurrendo catalizada claramente más rápidamente, lo que conduce a que para el procesamiento de la mezcla ya formulada de un sistema de 2C de este tipo solo se dispone de un marco temporal de procesamiento estrecho (vida útil) que se acorta adicionalmente con la presencia del catalizador.

- 20 Por tanto no faltan experimentos para desarrollar catalizadores que aceleren tras la aplicación (catalizadores latentes) la reacción de reticulación en la preparación de mezclas de 2C.

- Una clase de catalizadores latentes usada particularmente en el campo de los elastómeros de fusión son compuestos de mercurio orgánicos. El representante más significativo a este respecto es decanoato de fenilmercurio (referencias comerciales: Thorcat 535, Cocure 44). Entre otros, debido a la toxicología de los compuestos de mercurio estos a penas juegan papel alguno en la tecnología de recubrimientos.
- 25

Aquí se ha enfocado siempre a sistemas de activación química, por ejemplo, mediante humedad (aire) y/o oxígeno (véase el documento WO 2007/075561, Organometallics 1994 (13) 1034-1038, DE 69521682) así como a sistemas que se pueden activar fotoquímicamente (véase el documento US 4549945).

- 30 Es desventajoso de ambos sistemas recién citados del estado de la técnica que por una parte se pueda asegurar una migración definida reproducible de humedad (del aire) u oxígeno (del aire) independientemente de la formulación del recubrimiento (grado de reticulación, temperatura de transición vítrea, contenido en disolvente, etc.) así como las condiciones del entorno y por otro lado, particularmente en sistemas pigmentados, se establecen límites al uso de fuentes de radiación para la activación del catalizador fotolatente.

- 35 Fue objetivo de la presente invención, por tanto, proporcionar sistemas con los que sea posible proporcionar recubrimientos basados en productos de poliadición de poliisocianato, que no presenten frente al sistema no catalizador ningún tiempo de vida útil o muy pequeño en la preparación de mezcla de 2C (por lo general a temperatura ambiente), tras aplicación sobre el sustrato pero que se endurezcan aceleradamente mediante aumento de la temperatura y den un recubrimiento que presente para sistemas de poliuretano, alto nivel de calidad conocido. El sistema y el catalizador deberían además estar libres de metales pesados tóxicos como cadmio, mercurio, plomo así como compuestos de estaño orgánicos, entendiéndose como compuestos de estaño orgánicos especies según definición con al menos un enlace Sn-C.
- 40

Este objetivo se pudo conseguir de forma sorprendente con el uso de catalizadores especiales de Sn (IV) inorgánicos.

Son objeto de la invención productos de poliadición de poliisocianato que se obtienen de

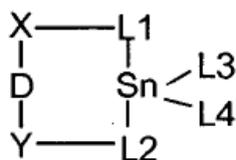
- 45 a) al menos un poliisocianato alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático
- b) al menos un compuesto reactivo frente a NCO
- c) al menos un catalizador que contiene estaño inorgánico termolatente

d) dado el caso otros catalizadores y/o activadores distintos de c)

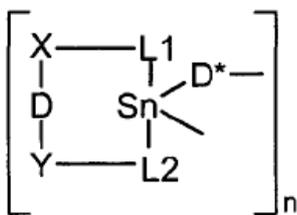
e) dado el caso cargas, pigmentos, aditivos, espesantes, antiespumantes y/o otros coadyuvantes y aditivos,

siendo la relación de peso del estaño del componente c) y del peso del componente a) menor de 3000 ppm, cuando el componente a) sea un poliisocianato alifático y menor de 95 ppm, cuando el componente a) sea un poliisocianato aromático, caracterizado porque como catalizadores termolatentes se usan compuestos de estaño cíclicos de fórmulas I, II o III:

5

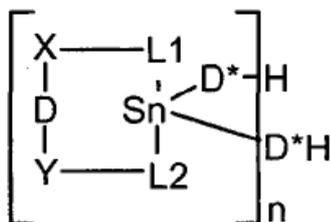


(I),



(II),

con $n > 1$,

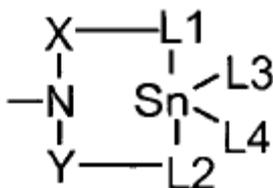


(III),

10 con $n > 1$, en donde:

D representa -O-, -S- o -N(R1)-

en donde R1 representa un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto dado el caso sustituido, aromático o aralifático con hasta 20 átomos de carbono, que puede contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representa hidrógeno o el resto

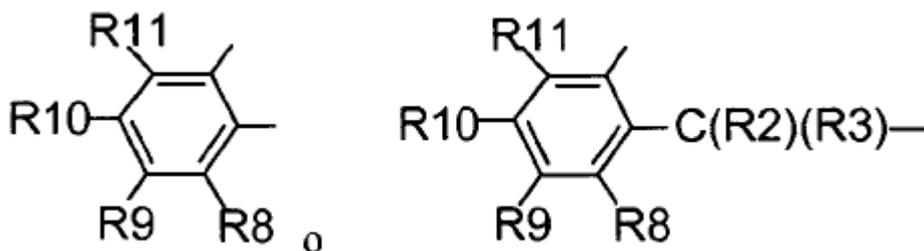


15

o R1 y L3 juntos representan -Z-L5-;

D* representa -O- o -S-;

X, Y y Z representan para restos iguales o distintos seleccionados de restos alquileo de fórmulas $-C(R2)(R3)-$, $-C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-$ o $-C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-C(R6)(R7)-$ o restos orto-arileno de fórmulas



- 5 en donde R2 a R11 independientemente unos de otros representan restos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o restos dado el caso sustituidos, aromáticos o alifáticos con hasta 20 átomos de carbono, que pueden contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representan hidrógeno;

L1, L2 y L5 representan independientemente uno de otro $-O-$, $-S-$, $-OC(=O)-$, $-OC(=S)-$, $-SC(=O)-$, $-SC(=S)-$, $-OS(=O)_2O-$, $-OS(=O)_2-$ o $-N(R12)-$,

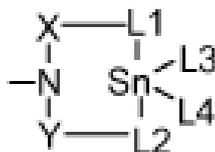
- 10 en donde R12 representa un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto dado el caso sustituido, aromático o aralifático con hasta 20 átomos de carbono, que puede contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representa hidrógeno;

L3 y L4 representan independientemente uno de otro $-OH$, $-SH$, $-OR13$, $-Hal$, $-OC(=O)R14$, $-SR15$, $-OC(=S)R16$, $-OS(=O)_2OR17$, $-OS(=O)_2R18$ o $-NR19R20$, o L3 y L4 representan juntos $-L1-X-D-Y-L2-$,

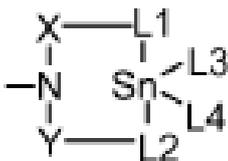
- 15 en donde para R13 a R20 representan independientemente unos de otros restos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o restos dado el caso sustituidos, aromáticos o aralifáticos con hasta 20 átomos de carbono, que pueden contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representa hidrógeno.

Preferiblemente D se trata de $-N(R1)-$.

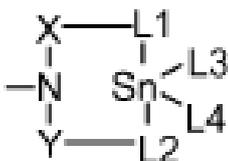
- 20 Preferiblemente R1 se trata de hidrógeno o un resto alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 20 átomos de C o del resto,



con especial preferencia de hidrógeno o de un resto alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 12 átomos de C o del resto

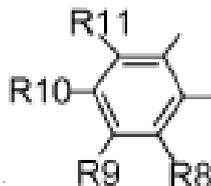


- 25 con muy especial preferencia de hidrógeno o de un resto metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo u octilo, en donde propilo, butilo, hexilo y octilo representan todos los restos propilo, butilo, hexilo así como octilo isoméricos, se trata de $Ph-$, CH_3Ph- o del resto



Preferiblemente D* se trata de -O-.

Preferiblemente X, Y y Z se trata de restos alquileo, -C(R2)(R3)-, -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)- o del resto ortoarileno



5 Preferiblemente R2 a R7 se tratan de hidrógeno o de restos alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 20 átomos de C, con especial preferencia de hidrógeno o de restos alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 8 átomos de C, con muy especial preferencia de hidrógeno o de restos alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 8 átomos de C, con muy especial preferencia de hidrógeno o de restos alquilo con hasta 8 átomos de C, aún más preferiblemente de hidrógeno o de metilo.

10 Preferiblemente R8 a R11 se tratan de hidrógeno o de restos alquilo con hasta 8 átomos de C, con especial preferencia de hidrógeno o de metilo.

Preferiblemente L1, L2 y L5 se tratan de -NR12-, -S-, -SC(=S)-, -SC(=O)-, -OC(=S)-, -O-, o -OC(=O)-, con especial preferencia de -O-, o de -OC(=O)-.

15 Preferiblemente R12 se trata de hidrógeno o un resto alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 20 átomos de C, con especial preferencia de hidrógeno o de un resto alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 12 átomos de C, con muy especial preferencia de hidrógeno o de un resto metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo u octilo, representando propilo, butilo, hexilo y octilo todos los restos propilo, butilo, hexilo así como octilo isoméricos.

20 Preferiblemente se tratan L3 y L4 de -Hal-, -OH-, -SH-, -OR13-, -OC(=O)R14, presentando los restos R13 y R14 hasta 20 átomos de carbono, preferiblemente hasta 12 átomos de carbono. L3 y L4 se tratan con especial preferencia de Cl-, MeO-, EtO-, PrO-, BuO-, HexO-, OctO-, PhO-, formiato, acetato, propanoato, butanoato, pentanoato, hexanoato, octanoato, laurato, lactato o benzoato, representando Pr, Bu, Hex y Oct todos los restos propilo, butilo, hexilo así como octilo isoméricos, aún más preferiblemente de Cl-, MeO-, EtO-, PrO-, BuO-, HexO-, OctO-, PhO-, hexanoato, laurato, o benzoato, representando Pr, Bu, Hex y Oct todos los restos propilo, butilo, hexilo así como octilo isoméricos.

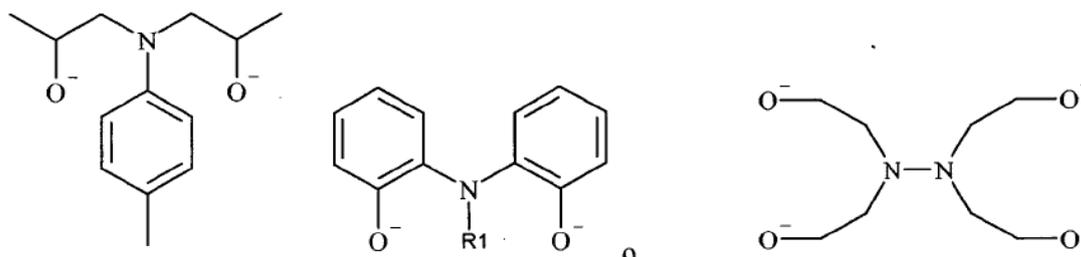
25 Preferiblemente R15 a R20 se tratan de hidrógeno o de restos alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 20 átomos de C, con especial preferencia de hidrógeno o de restos alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 12 átomos de C, con muy especial preferencia de hidrógeno, restos metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo u octilo, representando propilo, butilo, hexilo y octilo todos los restos propilo, butilo, hexilo así como octilo isoméricos.

30 Las unidades L1-X, L2-Y y L5-Z representan preferiblemente -CH₂CH₂O-, -CH₂CH(Me)O-, -CH(Me)CH₂O-, -CH₂C(Me)₂O-, -C(Me)₂CH₂O- o -CH₂C(=O)O-.

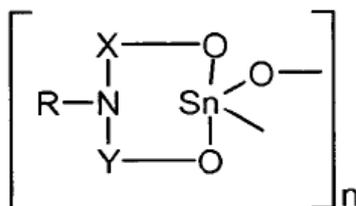
La unidad L1-X-D-Y-L2 representa preferiblemente: HN[CH₂CH₂O-]₂, HN[CH₂CH(Me)O-]₂, HN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], HN[CH₂C(Me)₂O-]₂, HN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], HN[CH₂C(=O)O-]₂, MeN[CH₂CH₂O-]₂, MeN[CH₂CH(Me)O-]₂, MeN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], MeN[CH₂C(Me)₂O-]₂,

35 MeN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], MeN[CH₂C(=O)O-]₂, EtN[CH₂CH₂O-]₂, EtN[CH₂CH(Me)O-]₂, EtN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], EtN[CH₂C(Me)₂O-]₂, EtN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], EtN[CH₂C(=O)O-]₂, PrN[CH₂CH₂O-]₂, PrN[CH₂CH(Me)O-]₂, PrN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], PrN[CH₂C(Me)₂O-]₂, PrN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], PrN[CH₂C(=O)O-]₂, BuN[CH₂CH₂O-]₂, BuN[CH₂CH(Me)O-]₂, BuN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], BuN[CH₂C(Me)₂O-]₂, BuN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], BuN[CH₂C(=O)O-]₂, HexN[CH₂CH₂O-]₂, HexN[CH₂CH(Me)O-]₂,

5 HexN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], HexN[CH₂C(Me)₂O-]₂; HexN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], HexN[CH₂C(=O)O-]₂, OctN[CH₂CH₂O-]₂, OctN[CH₂CH(Me)O-]₂, OctN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], OctN[CH₂C(Me)₂O-]₂, OctN[CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], OctN[CH₂C(=O)O-]₂, pudiendo representar Pr, Bu, Hex y Oct todos los restos propilo, butilo así como octilo isoméricos, PhN[CH₂CH₂O-]₂, PhN[CH₂CH(Me)O-]₂, PhN[CH₂CH(Me)O-][CH(Me)CH₂O-], PhN[CH₂C(Me)₂O-]₂; PhN CH₂C(Me)₂O-][C(Me)₂CH₂O-], PhN[CH₂C(=O)O-]₂.



10 Los compuestos de estaño -como es conocido por el especialista en la técnica- tienden a la oligomerización, de modo que frecuentemente se presentan compuestos de estaño de varios núcleos o mezclas de compuestos de estaño de uno y varios núcleos. En los compuestos de estaño de varios núcleos están unidos entre sí los átomos de estaño preferiblemente por átomos de oxígeno ("puentes de oxígeno", *vide intra*). Se generan complejos oligoméricos típicos (compuestos de estaño de varios núcleos) por ejemplo, mediante condensación de átomos de estaño con oxígeno o azufre, por ejemplo,



15 con $n > 1$ (véase fórmula II). Con bajos grados de oligomerización se encuentran frecuentemente oligómeros cíclicos, con mayores grados de oligomerización se encuentran oligómeros lineales con grupos terminales OH o SH (véase la fórmula III).

Un objetivo adicional de la invención es un procedimiento para la preparación de productos de poliadición de poliisocianato de acuerdo con la invención, en donde se hacen reaccionar

20 a) al menos un poliisocianato alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático con

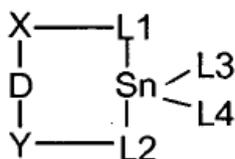
b) al menos un compuesto reactivo frente a NCO en presencia

c) de al menos un catalizador que contiene estaño inorgánico termolátente,

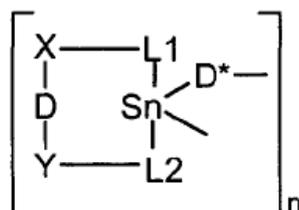
d) dado el caso otros catalizadores y/o activadores distintos de c) y

e) dado el caso cargas, pigmentos, aditivos, espesantes, antiespumantes y/o otros coadyuvantes y aditivos,

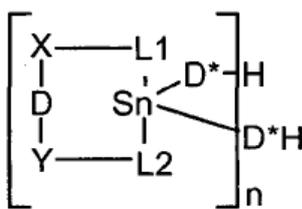
25 siendo la relación de peso del estaño del componente c) y del peso del componente a) menor de 3000 ppm, cuando el componente a) sea un poliisocianato alifático y menor de 95 ppm, cuando el componente a) sea un poliisocianato aromático, caracterizado porque como catalizadores termolátentes se usan compuestos de estaño cíclicos de fórmulas I, II o III:



(I),



(II),

con $n > 1$,

(III),

con $n > 1$,

- 5 en donde para D, D*, Y, X y L1 a L4 son válidas las definiciones anteriormente indicadas.

En los casos en los que los compuestos de estaño presenten ligados con restos OH y/o NH libres, se puede incorporar el catalizador en la reacción de poliadición de poliisocianato al producto. Es especialmente ventajoso en estos catalizadores incorporables su comportamiento de empañamiento fuertemente reducido, que lo que es especialmente importante en el uso de recubrimientos de poliuretano en los habitáculos interiores de automóviles.

- 10 Los distintos procedimientos de preparación de los compuestos de estaño (IV) que se van a usar o bien de sus precursores de estaño (II) se describen, entre otros, en: J. Organomet. Chem. 2009 694 3184-3189, Chem. Heterocycl. Comp. 2007 43 813-834, Indian J. Chem. 1967 5 643-645 así como en la bibliografía ahí citada.

- 15 Ya se propusieron una serie de compuestos de estaño cíclicos también para el uso como catalizadores para el procedimiento de poliadición de isocianato, véanse los documentos DD 242617, US 3164557, DE 1111377, US 4430456, GB 899948, US 2008/0277137. A todos estos sistemas descritos previamente del estado de la técnica les es común que se tratan sin excepción de compuestos de Sn (II) o de estaño (IV) orgánicos. Además de esto los compuestos de estaño IV orgánicos con grupos alquilo en posiciones L3 y L4 extraordinariamente similares a los catalizadores de acuerdo con la invención a penas muestran termolatencia y el tiempo de vida útil de la formulación se acorta incluso frente al catalizador de estaño orgánico convencional DBTL (ejemplos comparativos 4 a 5).

- 20 Los catalizadores latentes se pueden combinar con otros catalizadores/activadores conocidos del estado de la técnica; por ejemplo, catalizadores que contienen titanio, circonio, bismuto, estaño (II) y/o hierro, como se describen por ejemplo en el documento WO 2005/058996. También es posible una adición de aminas o amidinas. Adicionalmente se pueden añadir en la reacción de poliadición de poliisocianato también compuestos ácidos como, por ejemplo, ácido 2-etilhexanoico o alcoholes para el control de la reacción.

- 25 El catalizador de acuerdo con la invención se puede añadir a la mezcla de reacción con el compuesto reactivo frente a NCO (poliol) disuelto en un disolvente o predisoluto en el poliisocianato.

Los poliisocianatos (a) adecuados para la producción de productos de poliadición de poliisocianato, de forma particular poliuretanos son poliisocianatos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos conocidos por el especialista en la técnica con al menos dos grupos isocianato por molécula así como mezclas de los mismos. Ejemplos de tales poliisocianatos son di- o trisocianatos como, por ejemplo, butanodisocianato, pentanodisocianato, hexanodisocianato (hexametilendiisocianato, HDI), 4-isocianatometil-1,8-octanodisocianato (trisocianatononano, TIN), 4,4'-metilenbis(ciclohexilisocianato) (H₁₂MDI), 3,5,5-trimetil-1-isocianato-3-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,3- así como 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano (H₆XDI), 1,5-naftalindiisocianato, diisocianatodifenilmetano (2,2'-, 2,4'- y 4,4'-MDI mezclas de los mismos), diisocianatometilbenceno (2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, TDI) y mezclas industriales de ambos isómeros así como 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI), 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato (TODI), 1,4-parafenilendiisocianato (PPDI) así como ciclohexildiisocianato (CHDI) y los oligómeros de alto peso molecular citados previamente, que se obtienen de forma individual o en mezcla, con unidades estructurales de biuret, uretdiona, isocianurato, iminooxadiazindiona, alofanato, uretano así como de carbodiimida/uretonimina. Se prefieren usar poliisocianatos basados en diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos.

El componente de poliisocianato (a) puede presentarse en un disolvente adecuado. Son disolventes adecuados aquellos que presentan una solubilidad suficiente de los componentes de poliisocianato y se encuentran libres de grupos que reaccionan frente a isocianatos. Ejemplos de tales disolventes son acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, diisobutil-cetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, diacetato de etilenglicol, butirolactona, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, etilal, butilal, 1,3-dioxolano, glicerolfomal, benceno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, nafta disolvente, acetato de 2-metoxipropilo (MPA).

El componente isocianato puede contener adicionalmente coadyuvantes y aditivos habituales como, por ejemplo, mejoradores reológicos (por ejemplo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, ésteres dibásicos, ésteres de ácido cítrico), estabilizadores (por ejemplo, ácidos de Broenstedt y ácidos de Lewis como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, cloruro de benzoilo, ácidos minerales orgánicos como fosfato de dibutilo, además de ácido adípico, ácido málico, ácido succínico, ácido tartárico o ácido cítrico), protectores frente a radiación UV (por ejemplo, 2,6-dibutil-4-metilfenol), protectores de la hidrólisis (por ejemplo, carbodiimidas estéricamente impedidas), emulsionantes así como catalizadores (por ejemplo, trialkilaminas, diazabiciclooctano, dioctoato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, N-alkilmorfolina, octoato de plomo, cinc, estaño, calcio, magnesio, los naftenatos correspondientes y p-nitrofenolato y/o también fenilneodecanoato de mercurio) y cargas (por ejemplo, creta), dado el caso en la/las cargas incorporadas en el poliuretano/poliurea que se va a formar posteriormente (que también dispone de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff) y/o pigmentos colorantes.

Como compuestos reactivos frente a NCO (b) se pueden usar todos los compuestos conocidos por el especialista en la técnica, que presentan una funcionalidad media de OH o NH de al menos 1,5. Estos pueden ser, por ejemplo, dioles de bajo peso molecular (por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,3- ó 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano) y tetraoles (por ejemplo, pentaeritritol), poliaminas de cadena corta pero también compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular como polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, polisiloxanopolioles, poliaminas y polieterpoliaminas así como polibutadienpolioles. Se pueden obtener polieterpolioles de forma conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas con catálisis básica o uso de compuestos de cianuro bimetálico (compuestos DMC). Moléculas iniciadoras adecuadas para la preparación de polieterpolioles son, por ejemplo, polioles simples de bajo peso molecular, agua, poliaminas orgánicas con al menos dos enlaces N-H o mezclas discrecionales de tales moléculas iniciadoras. Moléculas iniciadoras preferidas para la preparación de polieterpolioles mediante alcoxilación, de forma particular según el procedimiento de DMC, son particularmente polioles simples como etilenglicol, propilenglicol-1,3 y butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, 2-etilhexanodiol-1,3, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol así como ésteres que presentan grupos hidroxilo de bajo peso molecular de tales polioles con ácidos dicarboxílicos del tipo citado previamente a modo de ejemplo o productos de etoxilación o propoxilación de bajo peso molecular de tales polioles simples o mezclas discrecionales de tales alcoholes modificados o no modificados. Para la alcoxilación son óxidos de alqueno adecuados de forma particular óxido de etileno y/o óxido de propileno, que se pueden usar en secuencia discrecional o también en mezcla en la alcoxilación. Se pueden preparar poliesterpolioles de forma conocida mediante policondensación de derivados de ácido policarboxílico de bajo peso molecular como, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido dometiletetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido graso dimérico, ácido graso trimérico, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido cítrico o ácido trimelítico, con polioles de bajo peso molecular como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, neopentilglicol, hexanodiol, butanodiol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, 1,4-hidroximetilciclohexano, 2-metil-1,3-propanodiol, butanotriol-1,2,4, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol, dibutilenglicol y polibutilenglicol, o mediante polimerización con apertura de anillo de ésteres de ácido carboxílico cíclicos como ε-caprolactona. Adicionalmente se pueden policondensar también derivados de ácido hidroxicarboxílico como, por ejemplo, ácido láctico, ácido cinámico o ácido ω-hidroxycaproico dando poliesterpolioles. Se pueden usar también poliesterpolioles de origen oleoquímico. Tales poliesterpolioles se

pueden preparar, por ejemplo, mediante apertura completa del anillo de triglicéridos epoxidados de una mezcla grasa que contiene ácidos grasos parcialmente olefinicamente no saturados con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y mediante transesterificación parcial subsiguiente de los derivados de triglicéridos dando alquilesterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo. La preparación de poli(acrilato)polioles adecuados es conocida por el especialista en la técnica. Estos se obtienen mediante polimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo o mediante copolimerización por radicales de monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo dado el caso con otros monómeros olefinicamente insaturados como, por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de isobornilo, estireno, ácido acrílico, acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo. Monómeros olefinicamente insaturados que presentan grupos hidroxilo adecuados son de forma particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, que mediante adición de óxido de propileno al ácido acrílico dan mezcla de isómeros de acrilato de hidroxipropilo así como la mezcla de isómeros de metacrilato de hidroxipropilo mediante adición de óxido de propileno a ácido metacrílico. Iniciadores por radicales adecuados son los del grupo de compuestos azo como, por ejemplo, azoisobutironitrilo (AIBN), o del grupo de peróxidos como, por ejemplo, peróxido de di-terc-butilo.

Preferiblemente en b) se trata de compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular.

El componente (b) puede presentarse en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados son aquellos que presentan una solubilidad suficiente de los componentes. Ejemplos de tales disolventes son acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, diisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, diacetato de etilenglicol, butirrolactona, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-pirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, etilal, butilal, 1,3-dioxolano, glicerolformal, benceno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, nafta disolvente, acetato de 2-metoxipropilo (MPA). Adicionalmente los disolventes pueden portar también grupos reactivos frente a isocianato. Ejemplos de tales disolventes reactivos son aquellos que presentan una funcionalidad media frente a grupos reactivos frente a isocianato de al menos 1,8. Estos pueden ser, por ejemplo, dioles de bajo peso molecular (por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,3- o bien 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol), trioles (por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano), pero también diaminas de bajo peso molecular como, por ejemplo, ésteres de ácido poliaspárgínico.

El procedimiento para la producción de productos de poliadición de poliisocianato se puede llevar a cabo en presencia de mejoradores reológicos, estabilizadores, agentes protectores frente a radiación UV, catalizadores, agentes protectores de la hidrólisis, emulsionantes, cargas, colorantes que dado el caso puedan incluirse (que también disponen de átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff) y/o pigmentos colorantes habituales. Es también posible una adición de zeolitas.

Coadyuvantes y aditivos preferidos en la preparación de productos de poliadición de poliisocianato son agentes propelentes, cargas, creta, negro de carbón o zeolita, agentes ignífugos, pastas colorantes, agua, agentes antimicrobianos, mejoradores de la fluencia, agentes de tixotropía, agentes de modificación de la tensión superficial y retardadores. Otros coadyuvantes y aditivos comprenden antiespumantes, emulsionantes, estabilizadores de espuma y reguladores de celda. Se da una revisión en G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2ª edición, editorial Carl Hanser, Munich, 1994, cap. 3.4.

Los sistemas de acuerdo con la invención se pueden aplicar en solución o a partir de las masas fundidas así como en lacas en polvo en forma sólida con procedimientos como pintado, laminado, vertido, pulverización, inmersión, procedimiento en lecho fluidizado o mediante procedimientos de pulverización electrostática sobre el objeto que se va a recubrir. Como sustratos son adecuados, por ejemplo, materiales como metales, madera, plásticos o cerámicas.

Un objeto más de la invención es por tanto agentes de recubrimiento que contienen los productos de poliadición de poliisocianato, así como los recubrimientos que se obtienen de estos y los sustratos recubiertos con estos recubrimientos.

Ejemplos

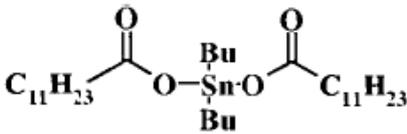
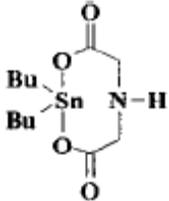
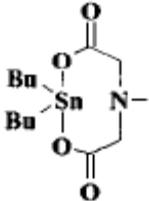
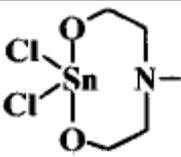
La invención se debe explicar más detalladamente en función de los siguientes ejemplos. En los ejemplos se entienden todos los datos en porcentaje, en tanto no se indique otra cosa, como porcentaje en peso. Todas las reacciones se llevaron a cabo en una atmósfera de nitrógeno seca. Los catalizadores de la tabla 1 se obtuvieron según protocolos de la bibliografía convencionales (véase Chem. Heterocycl. Comp. 2007 43 813-834 y bibliografía ahí citada), DBTL se refería al fabricante Kever Technologie, Ratingen, D.

La cantidad de catalizador se aportó para la mejor comparabilidad de la actividad de los catalizadores que se usan de acuerdo con la invención y los catalizador de los ejemplos comparativos como mg de Sn por cada kg de

- endurecedor de poliisocianato (ppm), usándose como endurecedor de poliisocianato por lo general el producto comercial Desmodur N 3300 de la compañía Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, D, y como compuesto modelo para el componente reactivo frente a isocianato (poliol) exactamente un equivalente de 2-etilhexanol (referido a los grupos isocianato libres del endurecedor de poliisocianato, producto de la compañía Aldrich, Taufkirchen, D).
- 5 Mediante adición del 10 % de acetato de n-butilo (referido a Desmodur N 3300) se aseguró poder extraer en todo el transcurso de la reacción suficientes muestras de baja viscosidad, que constituye una determinación exacta del contenido de NCO mediante valoración según DIN 53 185. El contenido en NCO calculado al comienzo de la reacción sin reacción de NCO-OH discurre a este respecto hasta el 12,2 %, finalizando los ensayos en aquellos en los que el contenido en NCO cayese hasta el 0,1 %.
- 10 El ensayo comparativo 1 muestra a temperatura constante de 30 °C la caída del contenido en NCO de la mezcla en el caso no catalizado (tabla 2, ensayo 1). Para hacer posible una comparación de la aceleración de la reacción a 60 °C u 80 °C “temperatura de endurecimiento”, se llevaron a cabo adicionalmente ensayos a temperatura constante de 30 °C al comienzo (2 h) y a continuación a 60 u 80 °C primeramente sin catalizar (tabla 2, ensayo 2 y 3). Los ensayos comparativos 4 a 6 confirman la termolatencia no disponible de compuestos de estaño orgánicos usados
- 15 con los catalizadores de acuerdo con la invención. Se reconoce de los ejemplos 7 a 15 de acuerdo con la invención que con la clase reivindicada de compuestos de estaño IV cíclicos a penas se acelera la reacción NCO-OH a 30 °C, consiguiéndose según el tipo y concentración de catalizador mediante aumento de la temperatura a 60 °C u 80 °C una reactividad recortada a medida al requerimiento respectivo. De este modo, por ejemplo, el catalizador 4 (2,2-disopropoxi-6-metil-1,3,6,2-dioxazastannocano, ejemplos 8 y 9) es casi inactivo con concentración constante a 60 °C, por el contrario la reacción a 80 °C se acelera significativamente frente al ensayo comparativo 3 no catalizado.
- 20

Tabla 1: revisión de los catalizadores usados

(DBTL así como Cat. 1 y 2 comparativos, Cat. 3 a 10 de acuerdo con la invención)

Catalizador	Fórmula estructural	Fórmula resumida	Peso molecular [g/mol]	Contenido en Sn
DBTL (comparativo)		C32H64O4Sn	631,55	18,79 %
Cat. 1 (comparativo)		C12H23NO4Sn	364,01	32,61 %
Cat. 2 (comparativo)		C13H25NO4Sn	378,04	31,40 %
Cat. 3 (de acuerdo con la invención)		C5H11C12NO2Sn	306,74	38,69 %

(continuación)

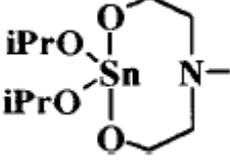
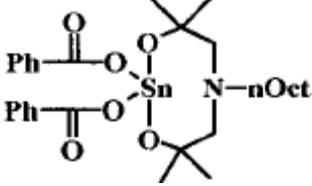
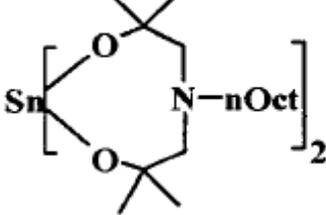
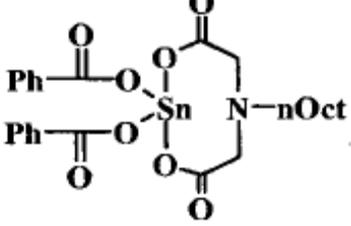
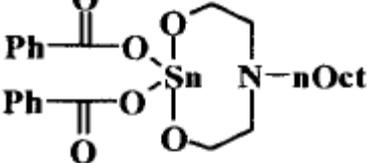
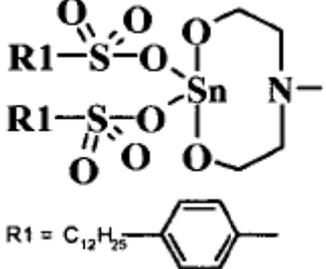
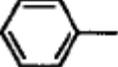
<p>Cat. 4 (de acuerdo con la invención)</p>		<p>C11H25NO4Sn</p>	<p>354,02</p>	<p>33,53 %</p>
<p>Cat. 5 (de acuerdo con la invención)</p>		<p>C30H43NO6Sn</p>	<p>632,37</p>	<p>18,77 %</p>
<p>Cat. 6 (de acuerdo con la invención)</p>		<p>C32H66N2O4Sn</p>	<p>661,58</p>	<p>17,94 %</p>
<p>Cat. 7 (de acuerdo con la invención)</p>		<p>C26H31NO8Sn</p>	<p>604,23</p>	<p>19,64 %</p>
<p>Cat. 8 (de acuerdo con la invención)</p>		<p>C26H35NO6Sn</p>	<p>576,26</p>	<p>20,60 %</p>
<p>Cat. 9 (de acuerdo con la invención)</p>	 <p>R1 = C₁₂H₂₅ </p>	<p>C41H69NO8S2Sn</p>	<p>886,83</p>	<p>13,38 %</p>

Tabla 2: Resumen de los ensayos llevados a cabo (ejemplo 1 a 6: ejemplos comparativos, ejemplos 7 a 15: de acuerdo con la invención)

Cat. ej. nº	Conc. de cat. ¹⁾	Contenido en NCO de la mezcla después de [hh:mm]										
		00:30	1:00	1:30	2:00	2:10	2:20	2:30	3:00	3:30	4:00	
1	ninguno	0 ²⁾	11,9	11,6	11,5	11,3	11,2	11,0	10,9	10,8	10,6	10,4
2	ninguno	0 ³⁾	11,9	11,7	11,6	11,4	11,2	10,8	10,5	9,0	7,6	6,6
3	ninguno	0 ⁴⁾	11,9	11,8	11,7	11,7	11,6	10,7	8,8	5,3	4,0	2,7
4	DBTL	21 ³⁾	7,9	6,4	5,9	5,3	5,0	4,2	2,7	1,8	1,3	1,1
5	Cat. 1	23 ³⁾	6,8	4,8	3,5	2,5	1,8	1,1	0,3	0,1		
6	Cat. 2	22 ³⁾	8,9	7,1	5,7	4,7	4,1	1,8	0,9	0,3	0,2	0,1
7	Cat. 3	11 ³⁾	11,7	11,5	11,2	10,6	9,8	8,5	7,1	4,5	2,7	2,0
8	Cat. 4	23 ⁴⁾	11,9	11,6	11,4	11,3	9,8	9,4	9,2	7,8	6,1	4,3
9	Cat. 4	23 ³⁾	11,7	11,6	11,5	11,4	11,0	9,9	7,0	2,4	1,4	1,0
10	Cat. 5	60 ³⁾	11,7	11,2	10,8	10,4	10,3	9,9	8,9	5,9	4,2	2,9
11	Cat. 6	20 ³⁾	12,0	11,6	11,5	11,1	10,7	9,6	9,1	7,4	5,9	4,1
12	Cat. 7	20 ³⁾	11,6	11,2	10,9	10,7	10,6	9,6	8,9	6,6	4,8	4,1
13	Cat. 8	20 ³⁾	11,8	11,7	11,5	11,2	11,2	10,9	10,4	7,6	6,7	5,8
14	Cat. 8	60 ³⁾	11,7	11,6	11,5	11,1	10,7	10,3	9,6	6,8	5,8	4,6
15	Cat. 9	21 ⁴⁾	11,7	11,6	11,5	11,4	11,4	10,3	9,8	4,2	2,2	1,4

¹⁾ Sn [ppm] sobre endurecedor de poliisocianato ²⁾ 30 °C constante ³⁾ primeras 2 h a 30 °C, luego a 60 °C ⁴⁾ primeras 2 h a 30 °C, luego a 80 °C

REIVINDICACIONES

1. Productos de poliadición de poliisocianato que se obtienen a partir de

a) al menos un poliisocianato alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático

b) al menos un compuesto reactivo frente a NCO

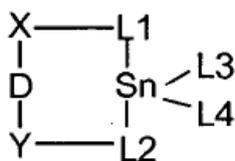
5 c) al menos un catalizador que contiene estaño inorgánico termolatente

d) dado el caso otros catalizadores y/o activadores distintos de c)

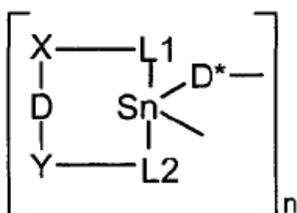
e) dado el caso cargas, pigmentos, aditivos, espesantes, antiespumantes y/o otros coadyuvantes y aditivos,

siendo la relación de peso del estaño del componente c) y del peso del componente a) menor de 3000 ppm, cuando el componente a) sea un poliisocianato alifático y menor de 95 ppm, cuando el componente a) sea un poliisocianato aromático, caracterizado porque como catalizadores termolatentes se usan compuestos de estaño cíclicos de fórmulas I, II o III:

10

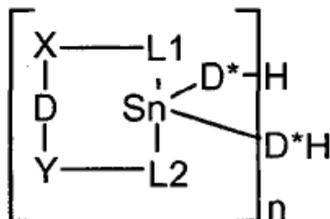


(I),



(II),

con $n > 1$,

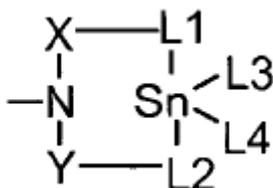


(III),

15 con $n > 1$, en donde:

D representa -O-, -S- o -N(R1)-

en donde R1 representa un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto dado el caso sustituido, aromático o aralifático con hasta 20 átomos de carbono, que puede contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno o representa hidrógeno o el resto

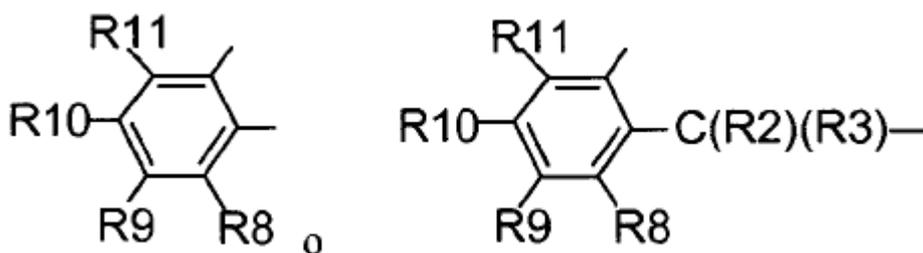


o R1 y L3 juntos representan -Z-L5-;

D* representa -O- o -S-;

5 X, Y y Z representan restos iguales o distintos seleccionados de restos alquileo de fórmulas -C(R2)(R3)-, -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)- o -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-C(R6)(R7)-

o restos orto-arileno de fórmulas



10 en donde R2 a R11 independientemente unos de otros representan restos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o restos dado el caso sustituidos, aromáticos o alifáticos con hasta 20 átomos de carbono, que pueden contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representan hidrógeno;

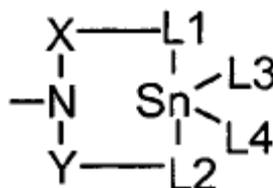
L1, L2 y L5 representan independientemente uno de otro -O-, -S-, -OC(=O)-, -OC(=S)-, -SC(=O)-, -SC(=S)-, -OS(=O)₂O-, -OS(=O)₂- o -N(R12)-,

15 en donde R12 representa un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto dado el caso sustituido, aromático o aralifático con hasta 20 átomos de carbono, que puede contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representa hidrógeno;

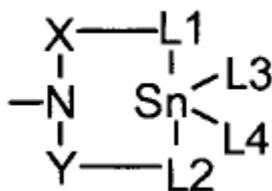
L3 y L4 representan independientemente uno de otro -OH-, -SH-, -OR13-, -Hal-, -OC(=O)R14-, -SR15-, -OC(=S)R16-, -OS(=O)₂OR17-, -OS(=O)₂R18 o -NR19R20, o L3 y L4 representan juntos -L1-X-D-Y-L2-,

20 en donde R13 a R20 representan independientemente unos de otros restos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o restos dado el caso sustituidos, aromáticos o aralifáticos con hasta 20 átomos de carbono, que pueden contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representa hidrógeno.

2. Productos de poliadición de poliisocianato según la reivindicación 1, en donde D es -N(R1)- y R1 es hidrógeno o un resto alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 20 átomos de C, o el resto



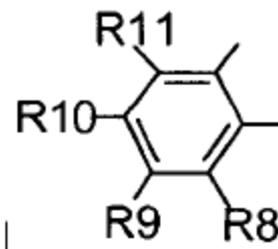
3. Productos de poliadición de poliisocianato según la reivindicación 2, en donde R1 es hidrógeno o un resto metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, Ph o CH₃Ph o es el resto



y en donde propilo, butilo, hexilo y octilo representan todos los restos propilo, butilo, hexilo y octilo isoméricos.

5 4. Productos de poliadición de poliisocianato según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde D* es -O-.

5. Productos de poliadición de poliisocianato según una de las reivindicaciones 1 a 4, en donde X, Y y Z son independientemente uno de otro restos alquilo de fórmula -C(R2)(R3)- o -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)- o restos orto-arileno de fórmula



10 y R2 a R5 son independientemente unos de otros hidrógeno, restos alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 20 átomos de C y R8 a R11 son independientemente unos de otros hidrógeno o restos alquilo con hasta 8 átomos de C.

6. Productos de poliadición de poliisocianato según la reivindicación 5, en donde los restos R2 a R5 son independientemente unos de otros hidrógeno o restos alquilo con hasta 8 átomos de C y R8 a R11 son independientemente unos de otros hidrógeno o metilo.

15 7. Productos de poliadición de poliisocianato según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde L1, L2 y L5 son independientemente unos de otros -N(R12)-, -S-, -SC(=S)-, -SC(=O)-, -OC(=S)-, -O- o -OC(=O)- y R12 es hidrógeno o un resto alquilo, aralquilo, alcarilo o arilo con hasta 20 átomos de C.

8. Productos de poliadición de poliisocianato según la reivindicación 7, en donde L1, L2 y L5 son independientemente uno de otro -N(H)-, -N(CH₃)-, -N(C₂H₅)-, -N(C₄H₉)-, -N(C₈H₁₇)-, -N(C₆H₅)-, -S-, -SC(=S)-, -SC(=O)-, -OC(=S)-, -O- o -OC(=O)-.

9. Productos de poliadición de poliisocianato según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde L3 y L4 son independientemente uno de otro -OH-, -SH-, -OR₁₃-, -Hal o -OC(=O)R₁₄ y los restos R13 y R14 presentan hasta 20 átomos de carbono.

25 10. Productos de poliadición de poliisocianato según la reivindicación 9, en donde L3 y L4 independientemente uno de otro son Cl-, MeO-, EtO-, PrO-, BuO-, HexO-, OctO-, PhO-, formiato, acetato, propanoato, butanoato, pentanoato, hexanoato, octanoato, laurato, lactato o benzoato, en donde Pr, Bu, Hex y Oct representan todos los restos propilo, butilo, hexilo así como octilo isoméricos.

11. Procedimiento para la preparación de los productos de poliadición de poliisocianato de acuerdo con la invención según la reivindicación 1, en donde se hacen reaccionar

30 a) al menos un poliisocianato alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático con

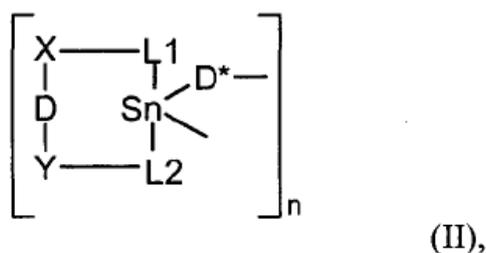
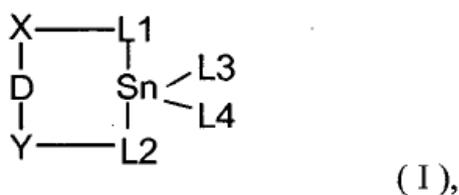
b) al menos un compuesto reactivo frente a NCO en presencia

c) de al menos un catalizador que contiene estaño inorgánico termolatente,

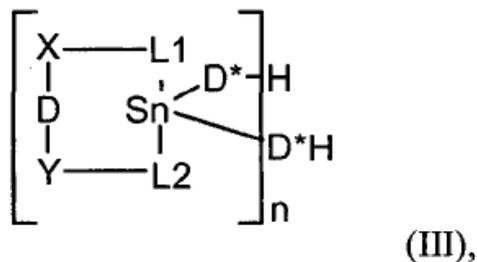
d) dado el caso otros catalizadores y/o activadores distintos de c) y

e) dado el caso cargas, pigmentos, aditivos, espesantes, antiespumantes y/u otros coadyuvantes y aditivos,

- 5 siendo la relación de peso del estaño del componente c) y del peso del componente a) menor de 3000 ppm, cuando el componente a) sea un poliisocianato alifático y menor de 95 ppm, cuando el componente a) sea un poliisocianato aromático, caracterizado porque como catalizadores termolatentes se usan compuestos de estaño cíclicos de fórmulas I, II o III:



con $n > 1$,

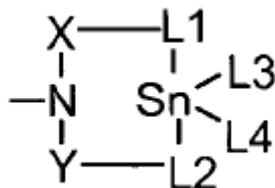


10

con $n > 1$, en donde:

D representa -O-, -S- o -N(R1)-

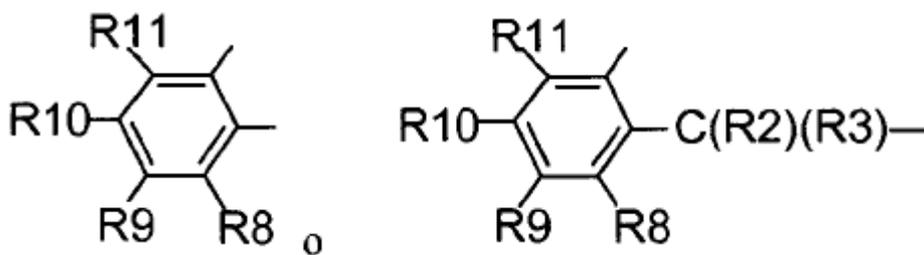
- 15 en donde R1 representa un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto dado el caso sustituido, aromático o aralifático con hasta 20 átomos de carbono, que puede contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representa hidrógeno o el resto



o R1 y L3 juntos representan -Z-L5-;

D* representa -O- o -S-;

X, Y y Z representan restos iguales o distintos seleccionados de restos alquileo de fórmulas -C(R2)(R3)-, -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)- o -C(R2)(R3)-C(R4)(R5)-C(R6)(R7)- o restos orto-arileno de fórmulas



5 en donde R2 a R11 independientemente unos de otros representan restos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o restos dado el caso sustituidos, aromáticos o alifáticos con hasta 20 átomos de carbono, que pueden contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representan hidrógeno;

10 L1, L2 y L5 representan independientemente uno de otro -O-, -S-, -OC(=O)-, -OC(=S)-, -SC(=O)-, -SC(=S)-, -OS(=O)₂O-, -OS(=O)₂- o -N(R12)-,

en donde R12 representa un resto saturado o insaturado, lineal o ramificado, alifático o cicloalifático o un resto dado el caso sustituido, aromático o aralifático con hasta 20 átomos de carbono, que puede contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representa hidrógeno;

15 L3 y L4 representan independientemente uno de otro -OH-, -SH-, -OR13-, -Hal-, -OC(=O)R14-, -SR15-, -OC(=S)R16-, -OS(=O)₂OR17-, -OS(=O)₂R18 o -NR19R20, o L3 y L4 representan juntos -L1-X-D-Y-L2-,

en donde R13 a R20 representan independientemente unos de otros restos saturados o insaturados, lineales o ramificados, alifáticos o cicloalifáticos o restos dado el caso sustituidos, aromáticos o aralifáticos con hasta 20 átomos de carbono, que pueden contener dado el caso heteroátomos del grupo de oxígeno, azufre, nitrógeno, o representa hidrógeno.

20 12. Agentes de recubrimiento que contienen los productos de poliadición de poliisocianato según una de las reivindicaciones 1 a 10.

13. Recubrimientos que se obtienen con uso de agentes de recubrimiento según la reivindicación 12.

14. Sustratos recubiertos con recubrimientos según la reivindicación 13.