

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 527 405**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/12** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2012 E 12711607 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 2686358**

54 Título: **Revestimiento de superficie a base de uretano estabilizado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.01.2015**

73 Titular/es:

**BLUM, HOLGER (100.0%)  
Hechtstrasse 8b  
9053 Teufen, CH**

72 Inventor/es:

**BLUM, HOLGER**

74 Agente/Representante:

**DURÁN MOYA, Carlos**

**ES 2 527 405 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

Revestimiento de superficie a base de uretano estabilizado

5 La presente invención se refiere a un revestimiento de superficie mejorado a base de prepolímero de uretano con carga mineral, que comprende grupos isocianato libres y que incorpora compuestos benzotiazolilíto y arilsulfonilisocianato.

10 Esta composición mejorada retrasa o previene la reticulación o la gelificación del revestimiento de superficie durante el almacenamiento.

15 Se conocen revestimientos de superficie que se basan en la reticulación de prepolímeros de uretano con grupos isocianato libres. Estos revestimientos de superficie se pueden combinar a fin de que incluyan componentes minerales, que mejoran la durabilidad y la aglutinación de los revestimientos de uretano. Sin embargo, la inclusión de estos minerales acelera la reticulación y la gelificación de los revestimientos de superficie durante el almacenamiento. Este hecho es particularmente notorio cuando están presentes cargas de silicatos. Los prepolímeros de uretano se reticulan rápidamente en condiciones de almacenamiento, incluso en ausencia de humedad. Esta reticulación provoca un aumento progresivo de la viscosidad, que culmina en la gelificación del revestimiento de superficie. Además, la trimerización catalítica de los grupos isocianato libres también contribuye a la inestabilidad de los revestimientos de uretano con carga de silicatos, como saben los expertos en la técnica. (Doyle, E.N., "The Development and Use of Polyurethane Products", Nueva York, página 77 y siguientes (1971)).

25 Se conocen otros métodos para reducir la reactividad de los pigmentos utilizados en las composiciones de revestimiento. En un método, el pigmento es pretratado con un isocianato puro en un disolvente, de modo que todos los grupos reactivos presentes en el pigmento prerreaccionan con el isocianato. Esta etapa de protección se lleva a cabo antes de la adición del prepolímero de uretano, que comprende grupos isocianato terminales. Sin embargo, este método según la técnica anterior requiere la adición de un disolvente y es técnicamente complejo. (Bienemann, R. A. y otros, Off. Digest 32:273 (1960); Saunders, J. H., "Polyurethane Chemistry and Technology", Nueva York 2:533 (1964)). Los documentos DE-A-1900513, DE-A-2030316, DE-C-1245590, US-A-4383070 y EP-A-0275893 dan a conocer métodos para estabilizar preparaciones que contienen monoisocianatos de prepolímeros de uretano y, opcionalmente, sustancias de carga reactivas que, de otro modo, se reticularían en presencia de humedad.

30 Otro método conocido de estabilizar revestimientos de superficie que contienen prepolímeros de uretano con grupos isocianato terminales consiste en disolver los prepolímeros en dimetilformamida y añadir entre el 0,01% y el 2% en peso de una sal amónica de un ácido orgánico como estabilizador.

35 Otro método para estabilizar prepolímeros de uretano en presencia de sustancias de carga de silicatos requiere que el contenido de isocianato libre en la preparación sea mayor de aproximadamente el 2,4%. Si el contenido de isocianato se mantiene en esta proporción, el tiempo de almacenamiento se prolonga, como mínimo, a 12 meses a temperatura ambiente.

Además, muchas formulaciones basadas en disolventes son ineficaces porque los polímeros de uretano se gelifican cuando se evaporan los disolventes a alto vacío.

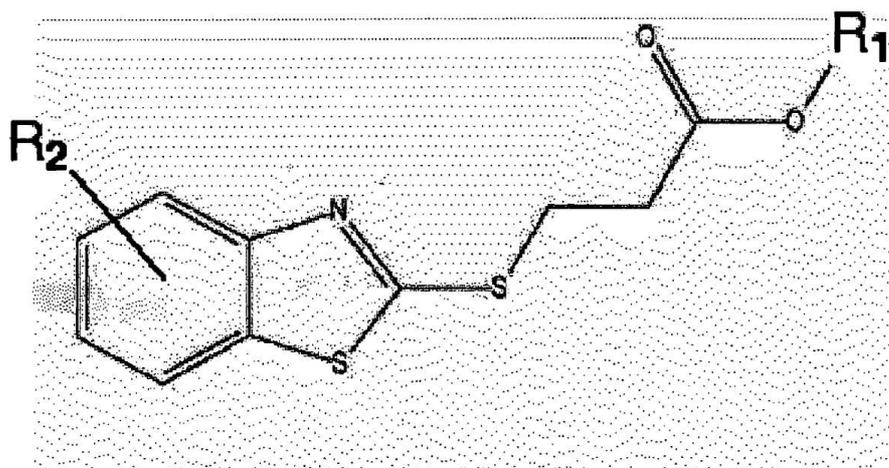
45 Por consiguiente, sigue existiendo una necesidad de disponer de una formulación eficaz de revestimiento de superficie a base de prepolímero de uretano con carga mineral que evite la reticulación o la gelificación de los prepolímeros antes de su utilización y tenga períodos de almacenamiento prolongados.

50 La patente US 5338 786 describe la utilización de ciertos compuestos de tiofeno junto con un arilsulfonilisocianato para aumentar el tiempo de almacenamiento de los prepolímeros de uretano en presencia de sustancias de carga de silicatos, obteniéndose de este modo un tiempo de almacenamiento de aproximadamente 16 meses. Sin embargo, en la industria existe una mayor demanda de períodos de almacenamiento más largos, en concreto de varios años. Estos períodos se pueden alcanzar ahora gracias a la presente invención.

55 Un objetivo de la presente invención consiste en dar a conocer revestimientos de superficie mejorados a base de prepolímeros de uretano, que comprenden grupos isocianato libres estables al almacenamiento cuando se formulan con cargas minerales.

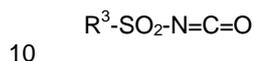
60 La presente invención se refiere a un revestimiento de superficie mejorado a base de prepolímeros de uretano con carga mineral que comprenden grupos isocianato libres, estabilizado contra la reticulación y la gelificación, que comprende

(a) un compuesto benzotiazolilíto de fórmula química



5 en la que R<sup>1</sup> es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y R<sup>2</sup> es hidrógeno, halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, alcoxi o carboniloxialquilo, siendo dicho sustituyente halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, alcoxi y carboniloxialquilo no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie; y

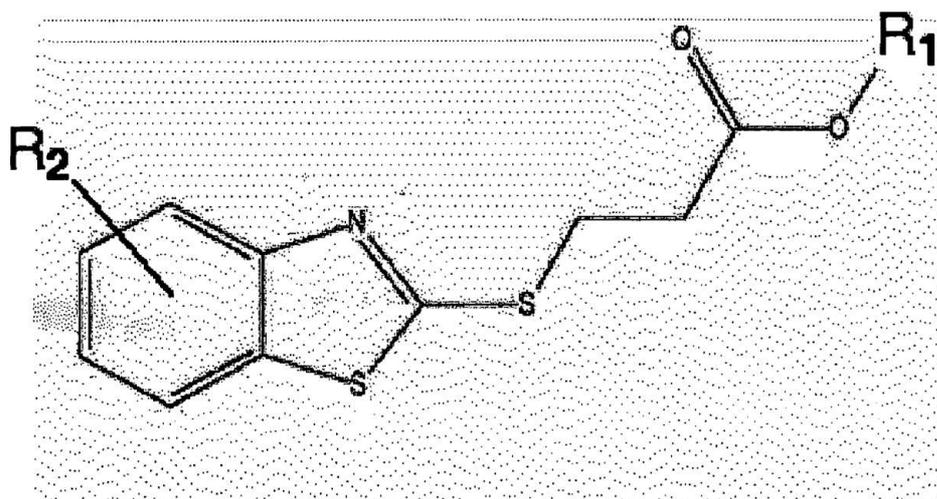
(b) un arilsulfonilisocianato de fórmula química



en la que R<sup>3</sup> es un arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o un arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, como mínimo, con un sustituyente hidrógeno, halógeno, NO<sub>2</sub>, alcoxi o carboniloxialquilo, y en la que dicho sustituyente arilo es no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie.

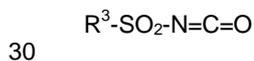
15 La presente invención también se refiere a un procedimiento de prevención de la reticulación o la gelificación de un revestimiento de superficie a base de prepolímero de uretano, que comprende una carga mineral, comprendiendo dicho procedimiento la adición a un revestimiento de prepolímero de uretano de

20 (a) un compuesto benzotiazolilíto de fórmula química



25 en la que R<sup>1</sup> es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y R<sup>2</sup> es hidrógeno, halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, alcoxi o carboniloxialquilo, siendo dicho sustituyente halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, alcoxi y carboniloxialquilo no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie; y

(b) un arilsulfonilisocianato de fórmula química



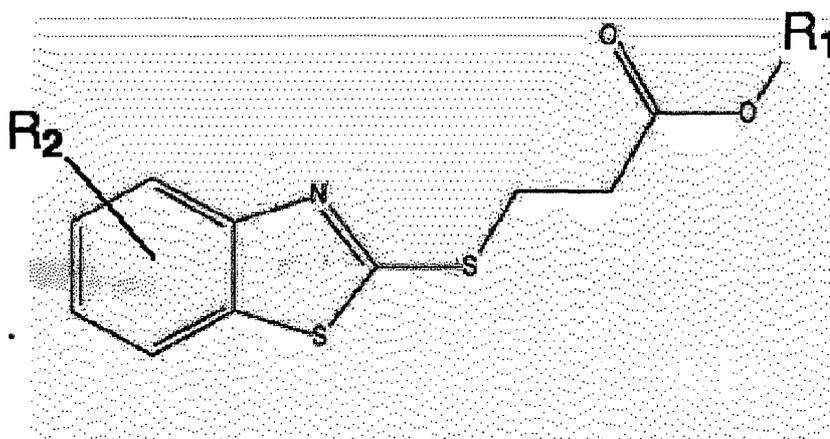
en la que R<sup>3</sup> es un arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> o un arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> sustituido, como mínimo, con un sustituyente hidrógeno, halógeno, NO<sub>2</sub>, alcoxi o carboniloxialquilo, y en la que dicho sustituyente arilo es no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie.

5 La presente invención da a conocer un revestimiento de superficie con estabilidad mejorada a los cambios de viscosidad durante su almacenamiento en ausencia de humedad. La presente invención da a conocer un revestimiento de superficie mejorado a base de prepolímero de uretano con carga mineral que tiene un período de almacenamiento aumentado. Este producto experimenta un aumento mínimo de la viscosidad, lo que provocaría la gelificación.

10 Otros objetivos, ventajas y características de la presente invención serán evidentes para los expertos en la materia a partir de la siguiente descripción.

15 La mejora comprende una formulación que comprende, además del prepolímero de uretano que comprende grupos isocianato libres,

(a) un compuesto benzotiazolilíto de fórmula química



Formula I

20 en la que R<sup>1</sup> es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y R<sup>2</sup> es hidrógeno, halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, alcoxi o carboniloxialquilo, siendo dicho sustituyente halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, alcoxi y carboniloxialquilo no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie; y

25 (b) un arilsulfonilisocianato de fórmula química



30 en la que R<sup>3</sup> es un arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> o un arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> sustituido, como mínimo, con un sustituyente hidrógeno, halógeno, NO<sub>2</sub>, alcoxi o carboniloxialquilo, y en la que dicho sustituyente arilo es no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie.

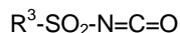
El revestimiento de superficie estabilizado, preparado según una realización preferente de la presente invención, que presenta la fórmula



35 es particularmente eficaz como formulación con una concentración de grupos isocianato libres comprendida entre el 0,2% y el 1,4% en peso, que contiene una carga mineral a base de silicatos con la siguiente fórmula, en la que Me<sup>+</sup> se refiere a, como mínimo, un metal monovalente, por ejemplo Na<sup>+</sup> o K<sup>+</sup>, Me<sup>2+</sup> se refiere, como mínimo, a un metal bivalente, por ejemplo, Ca<sup>2+</sup> o Mg<sup>2+</sup>, Me<sup>3+</sup> se refiere, como mínimo, a un metal trivalente, por ejemplo Al<sup>3+</sup> o Fe<sup>3+</sup>, v está comprendido aproximadamente entre 0,1 y 1, w está comprendido aproximadamente entre 0,2 y 5, x está comprendido aproximadamente entre 0,1 y 8, y está comprendido aproximadamente entre 10 y 11 y z está comprendido aproximadamente entre 2 y 8.

45 En el compuesto benzotiazolilíto de fórmula I, R<sup>1</sup> es preferentemente un residuo hidrocarburo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>. Los sustituyentes R<sup>2</sup> son no reactivos con respecto al revestimiento de superficie. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen hidrógeno, halógenos, NO<sub>2</sub>, CN, grupos alquilo, alcoxi y carboniloxialquilo.

El compuesto arilsulfonilisocianato que se utiliza según una realización preferente de la presente invención tiene la fórmula química



en la que  $R^3$  es un arilo  $C_6$  a  $C_{12}$  mononuclear o binuclear, sustituido con uno o más sustituyentes no reactivos con respecto al revestimiento de superficie. Entre los ejemplos de sustituyentes se encuentran halógenos,  $NO_2$ , CN, alquilo o alcoxi. Sin embargo, otros son también posibles. Son particularmente preferentes el sulfonilisocianato de fenilo, p-tolilo, p-cumilo o naftilo.

El revestimiento de superficie, según una realización preferente de la presente invención, contiene el derivado benzotiazolilitio de fórmula I en una cantidad comprendida entre el 0,01% y el 1,0% en peso, preferentemente entre el 0,1 y el 0,3% en peso, de prepolímero. El arilsulfonilisocianato se añade preferentemente en una cantidad comprendida entre el 0,1% y el 1,0% en peso, y más preferentemente entre el 0,1% y el 0,5% en peso, de prepolímero.

El revestimiento de superficie, según una realización preferente de la invención descrita en el presente documento, se puede mantener en recipientes cerrados herméticamente durante períodos prolongados, por ejemplo, como mínimo, de 48 meses, a temperatura ambiente y cerrados herméticamente contra la humedad. Durante este período, las formulaciones de la presente invención no experimentan gelificación. Las preparaciones han mostrado un excelente período de conservación debido al efecto sinérgico de la composición estabilizante descrita en el presente documento. Este grado de estabilización no se ha podido obtener con preparaciones conocidas anteriormente.

Los prepolímeros de uretano con grupos isocianato terminales que se utilizan en los presentes revestimientos de superficie comprenden productos de reacción de poliols derivados de poliésteres, poliéteres o polibutadienos con diisocianatos de fórmula química



en la que  $R_4$  es un hidrocarburo común mononuclear o binuclear, aromático, alifático o alicíclico, que puede estar sustituido con alquilo, alcoxi o halógeno. Los prepolímeros de uretano utilizados en el presente documento se pueden preparar con una relación estequiométrica grupos poliol/hidroxilo reactivos:grupos isocianato comprendida aproximadamente entre 1,05 y 1,5. En estas condiciones se obtienen prepolímeros de uretano líquidos, moderadamente viscosos.

El compuesto benzotiazolilitio, en el que se basa la fórmula I anterior, se puede preparar según el método descrito por Anan'eva, K. V.; Rozhkova, N. K.; CHCCAL; Chemistry of Heterocyclic Compounds (Nueva York, Estados Unidos); Inglés; 22; 5; 1986; 564 -567; DOI: 10.1007/BF00519541; ISSN: 0009-3122; KGSSAQ; Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii; Ruso; 22; 5; 1986; 688 - 690.

Los revestimientos de superficie estabilizados, según la presente invención, comprenden los siguientes cuatro componentes.

a) Prepolímeros de uretano que comprenden grupos isocianato terminales.

b) Compuestos benzotiazolilitio de fórmula química I.

c) Compuestos arilsulfonilisocianato de fórmula química II.

d) Sustancias de carga minerales, particularmente sustancias de carga de silicatos de fórmula común III.

Además de lo anterior, también pueden incluirse en la presente formulación aditivos, tales como antioxidantes, aceleradores de reacción, plastificantes, pirorretardantes y similares.

Tras describir en términos generales las realizaciones preferentes de la presente invención, estas se comprenderán mejor haciendo referencia a algunos ejemplos específicos, que se incluyen en el presente documento con fines meramente ilustrativos, no pretendiendo limitar la presente invención ni ninguna realización de la misma a menos que así se especifique.

Medición de la estabilidad de revestimientos de superficie formulados

Se formularon diversas preparaciones de revestimientos de superficie a base de prepolímeros de uretano con carga mineral, con y sin compuestos benzotiazolilitio y compuestos arilsulfonilisocianato, tal como se describe a continuación.

La estabilidad de los revestimientos de superficie preparados se midió determinando la gelificación según el siguiente método. Se introdujeron 70 ml del revestimiento de superficie formulado junto con un agitador magnético teflonizado en una botella de vidrio de 110 ml equipada con una tapa que presenta un cierre hermético a la humedad. La botella se llenó de nitrógeno, se cerró herméticamente y se almacenó a temperatura ambiente.

Tras 30 días, las botellas de muestra se invirtieron y se determinó el grado de gelificación midiendo el movimiento del agitador magnético teflonizado. Se utilizó un sensor magnético Hallfeld para medir el movimiento del agitador magnético teflonizado por gravedad. Si el agitador magnético se movía en la muestra, la botella de muestra se almacenaba durante otro período de 30 días. Las muestras se volvieron a examinar periódicamente hasta que se produjo su gelificación.

Las preparaciones en las que el agitador magnético teflonizado no se movía se consideraron gelificadas. En este momento, la prueba de almacenamiento se suspendió y la botella de muestra se abrió para examinar mejor la gelificación. Se prepararon botellas por triplicado de cada formulación de revestimiento de superficie. El período efectivo de almacenamiento hasta gelificación se tomó como el período desde el llenado hasta la gelificación de la segunda de las tres botellas de muestra de una preparación.

#### Ejemplo 1

##### Preparación A (ejemplo comparativo)

Se preparó un prepolímero con grupos isocianato terminales haciendo reaccionar 7 moles de diisocianato de 2,4-toluileno 80/20 con 1 mol de polioxipropilenotriol (número de OH 40,3) y 3 moles de polioxipropilenodiol (número de OH 55,1) a una temperatura de reacción menor de 70°C. Se mezclaron 100 partes en peso del prepolímero que comprendía grupos isocianato terminales con 0,5 partes en peso de antioxidante fenólico, 1 parte en peso de dilaurato de dibutilestano (acelerador de reacción) y 0,8 partes en peso de p-cumilsulfonilisocianato. A continuación se mezclaron adipato de diisooctilo (plastificante) y talco con agitación a una concentración en volumen de pigmento (PVC) de talco del 10%. El contenido de grupos isocianato libres del diisocianato de toluleno convertido fue del 1,0% en peso de la preparación total.

La carga de silicatos, el talco, tenía una humedad residual del 0,06% (método del xilol) y la siguiente composición química:

SiO<sub>2</sub>: 59,15%

CaO: 0,15%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,26%

MgO: 31,34%

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 3,36%

CO<sub>2</sub>: 1,76%

H<sub>2</sub>O (pérdida por ignición): 5,4%.

#### Ejemplo 2

##### Preparación B (según la presente invención)

Se mezclaron 100 partes en peso de la preparación anterior con 0,25 partes en peso de éster metílico del ácido 3-(benzotiazol-2-ilsulfanil)-propiónico.

#### Ejemplo 3

##### Preparación C (ejemplo comparativo)

Se formuló la preparación A sin p-cumilsulfonilisocianato. Se mezclaron 100 partes en peso de la preparación de prepolímero con 0,4 partes en peso de éster metílico del ácido 3-(benzotiazol-2-ilsulfanil)-propiónico.

#### Ejemplo 4

##### Preparación D (ejemplo comparativo)

Se preparó un prepolímero con grupos isocianato terminales haciendo reaccionar 15 moles de diisocianato de isofozona con 2 moles de polibutanodiol de funcionalidad 2,5 (número de OH 45,2) y 8 moles de polioxipropilenodiol (número de OH 55,1) a una temperatura de reacción menor de 70°C. Se mezclaron 100 partes en peso de esta preparación de prepolímero con 0,4 partes en peso de Irganox® 1076 (antioxidante) y 0,8 partes en peso de p-toluolsulfonilisocianato. A continuación se mezclaron ftalato de diisooctilo (plastificante) y caolín con agitación en una cantidad tal que la concentración en volumen de pigmento (PVC) de caolín fue del 10% y el contenido de grupos isocianato libres del diisocianato de isofozona convertido fue del 0,9% en peso de la preparación total.

La carga de silicatos, el caolín, tenía una humedad residual del 0,04% (método del xilol) y la siguiente composición química:

- 5 SiO<sub>2</sub>: 47,40%  
 CaO: 0,05%  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 38,0%  
 MgO: 0,41%  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,59%  
 10 K<sub>2</sub>O: 1,26%  
 H<sub>2</sub>O (pérdida por ignición): 11%

Ejemplo 5

- 15 Preparación E (según la presente invención)

Se mezclaron 100 partes en peso de la preparación anterior D con 0,25 partes en peso de éster butílico del ácido 3-(benzotiazol-2-ilsulfanil)-propiónico.

- 20 Ejemplo 6

Preparación F (según la presente invención)

- 25 Se mezclaron 100 partes en peso de la preparación anterior D con 0,20 partes en peso de éster metílico del ácido 3-(benzotiazol-2-ilsulfanil)-propiónico.

Ejemplo 7

- 30 Preparación G (ejemplo comparativo)

La preparación G corresponde a la de la preparación D sin p-toluolsulfonilisocianato.

Ejemplo 8

- 35 Preparación H (ejemplo comparativo)

- 40 Se preparó un prepolímero con isocianato terminal haciendo prereaccionar 8 moles de diisocianato de 2,4-toluileno 80/20 con 1 mol de polioxipropilenotriol (número de OH 40,3) y 4 moles de polidiglicoladipinato (número de OH 58,2) a una temperatura de reacción menor de 70°C. Se mezclaron 100 partes en peso de la mezcla de prepolímero anterior con 0,5 partes en peso de un antioxidante fenólico, 0,5 partes en peso de dilaureato de dibutilestano (acelerador de reacción) y 0,8 partes en peso de p-cumilsulfonilisocianato. A continuación se mezclaron glicoldibenzoato de dipropileno (plastificante) y mica en polvo con agitación, de modo que la concentración en volumen de pigmento (PVC) de mica fue del 10% y el contenido de grupos isocianato libres del diisocianato de toluileno convertido fue del 0,7% en peso de la preparación total.

- 45 La carga de silicatos, la mica, tenía una humedad residual del 0,06% (método del xilol) y la siguiente composición química:

- 50 SiO<sub>2</sub>: 48,30%  
 CaO: 1,25%  
 Na<sub>2</sub>O: 1,20%  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 31,55%  
 MgO: 1,99%  
 TiO<sub>2</sub>: 1,04%  
 55 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 2,36%  
 K<sub>2</sub>O: 7,86%  
 H<sub>2</sub>O (pérdida por ignición): 4,2%

Ejemplo 9

- 60 Preparación I (según la presente invención)

Se mezclaron 100 partes en peso de la preparación anterior H con 0,10 partes en peso de éster butílico del ácido 3-(benzotiazol-2-ilsulfanil)-propiónico.

- 65

Ejemplo 10

Preparación K (ejemplo comparativo)

5 Esta composición corresponde a la de la preparación H sin isocianato de p-toluolsulfonilo.

Ejemplo comparativo 11

Preparación L (ejemplo comparativo, US-A-5.338.786)

10 Se mezclaron 100 partes en peso de la preparación anterior D con 0,25 partes en peso de 1,2-diacetil-4-(4-etoxicarbonilbutanoil)-1H,3H-tieno[3,4-d]imidazol-2-ona.

Ejemplo comparativo 12

15 Preparación M (ejemplo comparativo, US-A-5.338.786)

20 Se mezclaron 100 partes en peso de la preparación anterior D con 0,20 partes en peso de 1,2-diacetil-4-etil-1H,3H-tieno-[3,4-d]imidazol-2-ona. Los revestimientos de superficie de las preparaciones B, E, F e I mostraron períodos sin gelificación mayores de 48 meses. Otras preparaciones sin compuesto benzotiazolilítio o compuestos arilsulfonilisocianato mostraron períodos sin gelificación de hasta 15 meses o menores y se consideró que tenían un período de conservación inadecuado. Esto puede observarse en la siguiente tabla 1.

**TABLA 1**

<b>Período de almacenamiento para las formulaciones de revestimiento de superficie</b>		
<b>Preparación</b>	<b>Período de conservación en meses</b>	<b>Observaciones</b>
A	6	
B	54	Invención
C	7	
D	5	
E	49	Invención
F	51	Invención
G	2	
H	6	
I	57	Invención
K	3	
L	15	
M	14	

25 Ejemplo 13

Preparación de una formulación de control

30 Se suspendieron 100 g de mica en polvo en 400 ml de tolueno seco y se agitó en atmósfera de nitrógeno durante 3 días con 6 g de isocianato de fenilo a una temperatura menor de 40°C. A continuación, la suspensión se lavó con tolueno en un filtro de presión hasta que no se observó isocianato de fenilo en el flujo de salida. Por este método se prepararon 160 g de mica en polvo húmeda de tolueno en nitrógeno. La carga de silicatos, la mica, tenía una humedad residual del 0,05% (método del xilol) y la composición química se indica en la siguiente tabla 2.

35 **TABLA 2**

<b>Composición de mica</b>					
SiO <sub>2</sub> :	48,30%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	31,55%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	2,36%
CaO:	1,25%	MgO:	1,99%	K <sub>2</sub> O:	7,86%
Na <sub>2</sub> O:	1,20%	TiO <sub>2</sub> :	1,04%		
H <sub>2</sub> O:	4,2%,				
(pérdida por ignición)					

40 Se preparó un prepolímero con grupos isocianato terminales haciendo prerreaccionar 7 moles de diisocianato de 2,4-toluileno 80/20 con 1 mol de polioxipropilenotriol (número de OH 40,3) y 3 moles de polioxipropilenodiol (número de OH 55,1) a una temperatura de reacción menor de 70°C.

Se mezclaron 100 partes en peso de dicho prepolímero, que comprende grupos isocianato terminales con 0,5 partes en peso de un antioxidante fenólico y 1 parte en peso de dilaureato de dibutilestaño (acelerador de reacción).

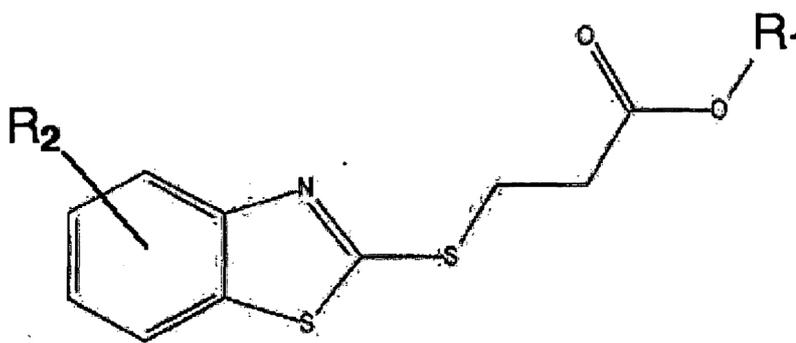
5 A continuación se mezclaron con agitación cantidades de adipato de diisooctilo (plastificante) y mica en polvo humedecida con tolueno, de modo que la concentración en volumen de pigmento (PVC) de mica fue del 10% y el contenido de grupos isocianato libres del diisocianato de toluileno convertido fue del 1,0% en peso de la preparación total. Tras dos meses de almacenamiento a temperatura ambiente utilizando el procedimiento descrito en el punto anterior "Medición de la estabilidad de revestimientos de superficie formulados", la preparación se había gelificado.

10 Debe entenderse que la descripción anterior pretende ser meramente ilustrativa y no restrictiva. Muchas realizaciones serán evidentes para el experto en la materia tras leer la descripción anterior. Por consiguiente, el alcance de la presente invención debe determinarse no en base a la descripción anterior, sino a las reivindicaciones adjuntas, junto con el ámbito completo de equivalencia al que dichas reivindicaciones tienen derecho.

## REIVINDICACIONES

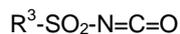
1. Revestimiento de superficie a base prepolímero de uretano con carga mineral, que comprende grupos isocianato libres, comprendiendo el perfeccionamiento

a) un compuesto benzotiazoliltio con la siguiente fórmula química, en la que  $R^1$  es un alquilo  $C_1$  a  $C_8$  y  $R^2$  es hidrógeno, halógeno,  $NO_2$ , CN, alcoxi o carboniloxialquilo, siendo dicho sustituyente halógeno,  $NO_2$ , CN, alcoxi y carboniloxialquilo no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie



y

b) un arilsulfonilisocianato de fórmula química



en la que  $R^3$  es un arilo  $C_6$  a  $C_{12}$  o un arilo  $C_6$  a  $C_{12}$  sustituido, como mínimo, con un sustituyente hidrógeno, halógeno,  $NO_2$ , alcoxi o carboniloxialquilo, y en la que dicho sustituyente arilo es no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie.

2. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 1, en el que el compuesto benzotiazoliltio y el arilsulfonilisocianato están presentes en cantidades eficaces para prevenir la reticulación o la gelificación del revestimiento.

3. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 1, en el que  $R^1$  es metilo o butilo o 2-etil-hexilo.

4. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 1, en el que el compuesto benzotiazoliltio es un éster alquílico del ácido 3-(benzotiazol-2-ilsulfanil)-propiónico, preferentemente 3-(2-benzotiazoliltio)propionato de metilo o 3-(2-benzotiazoliltio)propionato de butilo.

5. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 1, en el que  $R^3$  es fenilo, naftilo, o fenilo o naftilo sustituidos con hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_8$  o alcoxi  $C_1$  a  $C_8$ , siendo dicho sustituyente hidrógeno, halógeno, alquilo  $C_1$  a  $C_8$  o alcoxi  $C_1$  a  $C_8$  no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie.

6. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 1, en el que  $R^3$  es un grupo cumilo o un grupo toluilo.

7. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 1, en el que el mineral comprende un silicato, que comprende preferentemente un miembro seleccionado dentro del grupo que consiste en caolín, talco y mica.

8. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 10, en el que el compuesto silicato tiene la siguiente fórmula química



donde Me es un catión con la valencia indicada por la carga; v está comprendido aproximadamente entre 0,1 y 1; w está comprendido aproximadamente entre 0,2 y 5; x está comprendido aproximadamente entre 0,1 y 8; y está comprendido aproximadamente entre 10 y 11; y z está comprendido aproximadamente entre 2 y 8.

9. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 2, en el que el compuesto benzotiazoliltio está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,01% y el 1,0% en peso de prepolímero, preferentemente en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1% y el 0,5% en peso de prepolímero.

10. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 2, en el que el arilsulfonilmonoisocianato está presente en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,01% y el 1,0% en peso de prepolímero, preferentemente en una cantidad comprendida entre aproximadamente el 0,1% y el 0,5% en peso de prepolímero.

5 11. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 1, en el que el prepolímero de uretano comprende grupos isocianato terminales en una cantidad comprendida entre el 0,2% y el 1,4% en peso de la preparación total.

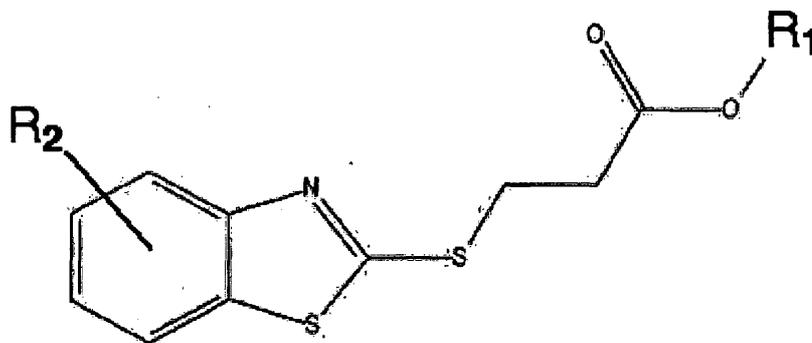
10 12. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 1, en el que el prepolímero de uretano comprende un producto de reacción de un poliéster, poliéter, polibutadieno, polioliol o mezclas de los mismos con un diisocianato de fórmula química



15 13. Revestimiento de superficie, según la reivindicación 1, que comprende además antioxidantes; y/o agentes de aceleración de la reacción; y/o plastificantes; y/o agentes pirorretardantes; y/o escamas metálicas.

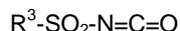
20 14. Procedimiento de prevención de la reticulación o la gelificación de un revestimiento de superficie a base de prepolímero de uretano, que comprende una sustancia de carga mineral, comprendiendo dicho procedimiento la adición a un revestimiento de prepolímero de uretano de

a) un compuesto benzotiazolilíto de fórmula química



25 en la que R<sup>1</sup> es un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> y R<sup>2</sup> es hidrógeno, halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, alcoxi o carboniloxialquilo, siendo dicho sustituyente halógeno, NO<sub>2</sub>, CN, alcoxi y carboniloxialquilo no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie; y

30 b) un compuesto arilsulfonilisocianato de fórmula química



35 en el que R<sup>3</sup> es un arilo C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> o un arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> sustituido, como mínimo, con un hidrógeno, halógeno, alquilo o alcoxi, en el que el sustituyente arilo es no reactivo con respecto a los componentes del revestimiento de superficie, en cantidades eficaces para prevenir o retrasar la reticulación o la gelificación del revestimiento de superficie.