

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 014**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 3/38 (2006.01)

C08K 3/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2011 E 11802912 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2655460**

54 Título: **Composición de poliuretano reactiva con cargas resistentes a la abrasión**

30 Prioridad:

20.12.2010 DE 102010063552

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

15.07.2015

73 Titular/es:

**KLEBCHEMIE M.G. BECKER GMBH & CO. KG
(100.0%)**

**Max-Becker-Strasse 4
76356 Weingarten/Baden, DE**

72 Inventor/es:

**BECKER-WEIMANN, KLAUS y
FAHRLÄNDER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 541 014 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

Composición de poliuretano reactiva con cargas resistentes a la abrasión

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición de poliuretano reactiva. Además, la presente invención se refiere a composiciones de poliuretano reactivas que pueden obtenerse a partir de tales procedimientos, a su uso como masa de revestimiento y a objetos con tales composiciones como superficie.

Para las más variadas aplicaciones se requieren sistemas de revestimiento que deben presentar una resistencia a la abrasión elevada. Esto se consigue con frecuencia debido a que a los sistemas de revestimiento usados habitualmente se añaden cargas que elevan la resistencia a la abrasión.

Además, tales sistemas de revestimiento deben ser también resistentes al rayado.

El documento DE-A 195 29 987 describe por ejemplo procedimientos para la preparación de capas de laca altamente resistentes a la abrasión sobre materiales de soporte sólidos, esparciéndose un agente inhibidor del desgaste sobre una superficie que presenta dado el caso ya una capa de laca y aplicándose a continuación sobre ésta una capa de laca que se cura entonces.

En el documento DE 10 2005 048 434 se describen lacas de poliuretano como revestimientos de protección frente a la abrasión para la construcción de aviones.

El documento DE-A 27 14 593 describe procedimientos para el revestimiento de superficies para la protección contra la abrasión y la corrosión, aplicándose varias veces una capa de resina sintética que cura, en la que se introducen partículas de agente abrasivo respectivamente antes del curado.

El documento DE 10 2004 057 292 A1 da a conocer en la reivindicación 1 un procedimiento para la preparación de una composición de poliuretano reactiva, caracterizado porque - en una primera etapa de procedimiento se prepara un poliuretano termoplástico libre de monómeros a partir de un polímero reactivo frente a isocianato o una mezcla de polímeros reactivos frente a isocianato con una proporción de al menos el 90 % en peso, preferentemente al menos el 95 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 99 % en peso de moléculas lineales mediante reacción con un poliisocianato con un peso molecular < 500 en un exceso molar de los grupos isocianato del poliisocianato en comparación con los grupos terminales reactivos frente a isocianato del polímero o de la mezcla de polímeros, que se hace reaccionar - en una segunda etapa de procedimiento con un prepolímero terminal de isocianato con bajo contenido de monómeros en una proporción molar de los grupos terminales reactivos frente a isocianato del poliuretano termoplástico con respecto a los grupos isocianato del prepolímero de 1:1,1 a 1:5 para dar la composición de poliuretano reactiva frente a isocianato.

En las lacas usadas hasta ahora resulta sin embargo el problema de que debido a la baja viscosidad está fuertemente limitado tanto el tamaño de grano como también la concentración de las cargas que aumentan la resistencia a la abrasión. Otro inconveniente existe en que pueden conseguirse altas resistencias a la abrasión con frecuencia sólo mediante altas cantidades de aplicación de laca, que requiere a su vez una aplicación repetida y por consiguiente varias etapas de trabajo. Dado que, debido a las cargas introducidas que elevan la resistencia a la abrasión, no pueden rectificarse las capas de laca individuales como siempre, se produce con frecuencia la separación de capas.

Otro problema resulta de dejar suspendidas las partículas de la carga en el sistema de laca mediante agitación activa constante o de aplicar las partículas directamente sobre la superficie del objeto.

Existe por tanto una necesidad de sistemas de revestimiento mejorados con resistencia a la abrasión y resistencia al rayado elevadas, que al menos en parte no presenten o presenten en medida reducida los inconvenientes mencionados anteriormente. Tales sistemas de revestimiento deben ser extraordinariamente inocuos también desde el punto de vista de higiene del trabajo, es decir a ser posible no deben contener o liberar sustancias peligrosas.

Un objetivo de la presente invención consiste, por consiguiente, en proporcionar tales sistemas de revestimiento así como procedimientos para su fabricación.

El objetivo se consigue mediante un procedimiento para la preparación de una composición de poliuretano reactiva, que contiene las etapas

- en una primera etapa de procedimiento se prepara un poliuretano termoplástico libre de monómeros con grupos reactivos frente a isocianato a partir de un polímero reactivo frente a isocianato o una mezcla de polímeros reactivos frente a isocianato con una proporción de al menos el 90 % en peso de moléculas lineales mediante reacción con un poliisocianato con un peso molecular < 500 g/mol en un exceso molar de los grupos isocianato del poliisocianato en comparación con los grupos terminales reactivos frente a isocianato del polímero o de la mezcla de polímeros, que se hace reaccionar
- en una segunda etapa de procedimiento con un prepolímero con isocianato terminal con bajo contenido de monómeros con un contenido de monómeros residual no superior al 0,5 % en peso en una proporción molar de

los grupos terminales reactivos frente a isocianato del poliuretano termoplástico con respecto a los grupos isocianato del prepolímero de 1:1,1 a 1:5 para dar la composición de poliuretano que contiene grupos isocianato reactivos,

5 en el que el procedimiento se realiza con adición de un componente de carga inorgánico y dado el caso de coadyuvantes y el componente de carga contiene partículas al menos de una carga que presentan una dureza según Mohs de al menos 6.

El objetivo se consigue además mediante composiciones de poliuretano reactivas que pueden obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Otro aspecto de la presente invención es el uso de una composición de poliuretano reactiva de acuerdo con la invención como masa de revestimiento.

Otro aspecto de la presente invención es un objeto con una superficie que presenta al menos parcialmente una capa que presenta una composición de poliuretano reactiva de acuerdo con la invención.

15 Se ha mostrado concretamente que la composición de poliuretano reactiva de acuerdo con la invención es adecuada en medida especial para servir de revestimiento resistente a la abrasión. Según esto pueden usarse en particular también altas proporciones de las cargas que elevan la resistencia a la abrasión. Además son suficientes ya espesores de capa bajos que pueden aplicarse además en sólo una etapa de aplicación. Se ha mostrado además sorprendentemente que la presente composición de poliuretano de acuerdo con la invención presenta también una resistencia al rayado muy buena.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de la composición de poliuretano reactiva corresponde al fundamento según el procedimiento que se conoce por el documento WO-A 2006/056472. El procedimiento se realiza sin embargo a diferencia del documento WO-A con adición de un componente de carga inorgánico, en el que el componente de carga contiene partículas al menos de una carga que presentan una dureza según Mohs de al menos 6. Mediante esto se eleva la resistencia a la abrasión.

25 Como consecuencia de esto se usa en primer lugar en una primera etapa de procedimiento un polímero reactivo frente a isocianato o una mezcla de polímeros reactivos frente a isocianato, con una proporción de al menos el 90 % en peso, preferentemente de al menos el 95 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 99 % en peso de moléculas lineales. Según esto, los grupos terminales del polímero o de los polímeros que forman mezclas pueden ser preferentemente grupos hidroxilo, grupos amino, grupos carboxilo, grupos anhídrido carboxílico y/o grupos mercapto.

30 Los polímeros reactivos frente a isocianato preferentes son predominantemente poliésteres lineales sin embargo también ramificados, en particular polietilenglicoles o polipropilenglicoles difuncionales o trifuncionales, politetrahidrofuranos así como poliamidas y mezclas de los mismos. A este respecto pueden usarse también los correspondientes copolímeros, en particular copolímeros de bloque.

35 Se prefieren especialmente poliesterpolioles que pueden ser líquidos, vítreos amorfos o cristalinos y presentan un peso molecular promediado en número entre 400 g/mol y 25.000 g/mol, en particular entre 1000 g/mol y 10.000 g/mol, de manera especialmente preferente entre 2000 g/mol y 6000 g/mol. Los poliesterpolioles adecuados preferentes de este tipo pueden obtenerse por ejemplo con la denominación Dynacoll® de Degussa AG como productos comerciales. Otros poliesterpolioles adecuados son policaprolactonapoliéster, policarbonatopoliéster así como poliesterpolioles a base de ácidos grasos.

40 Otros polímeros reactivos frente a isocianato preferentes son poli(óxidos de alquileo) predominantemente lineales o ligeramente ramificados, en particular poli(óxidos de etileno), poli(óxidos de propileno) o politetrahidrofuranos (poli(óxidos de oxitetrametileno)), con un peso molecular promediado en número entre 250 g/mol y 12.000 g/mol, preferentemente con un peso molecular promediado en número entre 500 g/mol y 4000 g/mol.

45 En la primera etapa de procedimiento se usa el poliisocianato en un exceso molar de los grupos isocianato del mismo en comparación con los grupos terminales reactivos frente a isocianato del polímero. Se prefiere una proporción de los grupos terminales reactivos frente a isocianato del polímero o de la mezcla de polímeros con respecto a los grupos isocianato del poliisocianato en el intervalo de 1,1 : 1 a 5 : 1. Se prefiere especialmente la proporción molar mencionada claramente mayor de 1, en particular en el intervalo entre 1,3 : 1 y 3 : 1.

50 El polímero reactivo frente a isocianato que puede ser también una mezcla se hace reaccionar en la primera etapa de procedimiento con un poliisocianato con un peso molecular < 500.

El poliisocianato es preferentemente una sustancia o una mezcla de sustancias seleccionadas de poliisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad isocianato entre 1 y 4, preferentemente entre 1,8 y 2,2, especialmente preferente con la funcionalidad isocianato de 2.

De manera especialmente preferente, el poliisocianato con una masa molecular < 500 es una sustancia o una mezcla de sustancias de la siguiente lista: diisocianatodifenilmetanos (MDI), en particular 4,4'-diisocianatodifenilmetano y 2,4'-diisocianatodifenilmetano así como mezclas de distintos diisocianatodifenilmetanos; 4,4'-MDI hidrogenado, (bis-4-isocianatociclohexil)metano y 2,4'-MDI hidrogenado, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI); xililendiisocianato (XDI); 1,5-diisocianatonaftaleno (NDI); diisocianatotoluenos (TDI), en particular 2,4-diisocianatotolueno, así como TDI-uretiones, en particular 1-metil-2,4-fenileno-diisocianato dimérico (TDI-U), y TDI-ureas; 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDI) y sus isómeros y derivados, en particular di-, tri- y polímeros, así como IPDI-isocianurato (IPDI-T); 3,3'-dimetilbifenil-4,4'-diisocianato (TODI); 3,3'-diisocianato-4,4'-dimetil-N,N'-difenilurea (TDIH); hexametileno-1,6-diisocianato (HDI) y metileno-bis-(4-isocianatociclohexano) (H₁₂MDI).

En la primera etapa de procedimiento se obtiene como producto intermedio un poliuretano termoplástico libre de monómeros con grupos reactivos frente a isocianato, que puede designarse también como un prepolímero con grupos reactivos frente a isocianato libres.

El poliuretano termoplástico obtenido en la primera etapa de procedimiento se hace reaccionar en una segunda etapa de procedimiento con un prepolímero con isocianato terminal en exceso, es decir en una proporción molar de los grupos terminales reactivos del poliuretano termoplástico con respecto a los grupos isocianato del prepolímero de 1 : 1,1 a 10, preferentemente de 1 : 1,5 a 1 : 6 para dar el producto final de la composición de poliuretano reactiva frente a isocianato.

El exceso en isocianato debe seleccionarse ventajosamente a este respecto de modo que la composición de poliuretano reactiva, resultante contiene un contenido de isocianato de al menos el 0,5 %, preferentemente sin embargo al menos el 1 % en peso, con respecto a la composición total.

La invención no está limitada con respecto a los prepolímeros con isocianato terminal que pueden usarse. Preferentemente se usan sin embargo prepolímeros con isocianato terminal con bajo contenido de monómeros residuales, en particular cuando se usan prepolímeros a base de isocianatos alifáticos. Supuestamente éstos tienen un bajo contenido de monómeros, es decir su contenido de monómeros residual no es mayor del 0,5 % en peso, preferentemente inferior al 0,3 % en peso, de manera especialmente preferente inferior al 0,1 % en peso. Son adecuados en particular productos de reacción de polieterpolioles, preferentemente de polipropilenglicoles, y poliesterpolioles con poliisocianatos, en particular diisocianato-difenilmetanos, diisocianato-toluenos, diisocianato-hexano, isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (IPDI), hexametileno-1,6-diisocianato (HDI) y/o H₁₂MDI así como los derivados de estos isocianatos. Se prefieren especialmente, a este respecto, prepolímeros a base de isocianatos alifáticos tales como HDI e IPDI.

Tales prepolímeros con isocianato terminal, con bajo contenido de monómeros se preparan mediante reacción de polieterpolioles con un exceso de poliisocianatos. Tras la reacción se separa el isocianato monomérico aún presente por medio de evaporador de capa delgada.

La reacción en las etapas de procedimiento 1 y/o 2 se realiza preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 140 °C, en particular de 100 °C a 120 °C.

En un modo de procedimiento ventajoso, para la preparación del poliuretano termoplástico en la primera etapa de procedimiento se libera de agua el polímero reactivo frente a isocianato o la mezcla de los polímeros reactivos frente a isocianato a 120 °C con vacío. Según esto se hace reaccionar a de 80 °C a 140 °C, preferentemente a de 100 °C a 120 °C, con el poliisocianato.

El poliuretano termoplástico así preparado puede aislarse en esta forma y puede hacerse reaccionar más tarde en la segunda etapa de procedimiento con otro componente poliisocianato, en particular un prepolímero desmonomerizado.

Sin embargo se prefiere realizar la segunda etapa de procedimiento directamente a continuación de la primera etapa de procedimiento en el mismo reactor. Para ello se añade el prepolímero con bajo contenido de monómeros al poliuretano termoplástico preparado en la primera etapa de procedimiento y se hace reaccionar a de 80 °C a 140 °C, preferentemente a de 100 °C a 120 °C.

La composición de poliuretano reactiva así preparada se envasa a continuación preferentemente en barriles impermeables al vapor de agua.

Es también objeto de la invención una composición de poliuretano reactiva que puede obtenerse según el procedimiento descrito anteriormente.

En particular, la composición de poliuretano reactiva puede contener además del componente de carga inorgánico mencionado anteriormente también otros coadyuvantes, en particular cargas, polímeros no reactivos, resinas que se vuelven pegajosas, ceras, ablandadores, aditivos, agentes fotoprotectores, agentes de nivelación, aceleradores, agentes adhesivos, pigmentos, catalizadores, estabilizadores y/o disolventes.

Los polímeros no reactivos pueden ser preferentemente poliolefinas, poliacrilatos, y polímeros a base de etileno y acetato de vinilo con contenidos de acetato de vinilo del 0 % al 80 % en peso o poliacrilatos así como mezclas de los mismos.

5 Los componentes no reactivos se añaden preferentemente al inicio de la preparación de la composición de poliuretano reactiva, sin embargo pueden añadirse también tras la segunda etapa de procedimiento.

Las composiciones de poliuretano reactivas de acuerdo con la invención son adecuadas en particular para su uso como adhesivo reactivo de un solo componente o como masa de revestimiento.

10 El procedimiento se realiza con adición de un componente de carga inorgánico y dado el caso de coadyuvantes, tal como se ha mencionado anteriormente, en el que el componente de carga contiene partículas al menos de una carga que presentan una dureza según Mohs de al menos 6, preferentemente al menos 7.

15 Como consecuencia de esto pueden añadirse el componente de carga y dado el caso los coadyuvantes independientemente entre sí antes de la primera etapa de procedimiento, durante la primera etapa de procedimiento al inicio, durante o al final de la preparación. También pueden añadirse el componente de carga y dado el caso los coadyuvantes independientemente entre sí entre la primera y la segunda etapa de procedimiento. Finalmente pueden añadirse el componente de carga y dado el caso los coadyuvantes independientemente entre sí durante la segunda etapa de procedimiento al inicio, durante o al final de la reacción o tras la segunda etapa de procedimiento.

Preferentemente se realiza la adición de componente de carga inorgánico durante la segunda etapa de procedimiento, en particular al final de la reacción o tras la segunda etapa de procedimiento.

20 Las partículas de la al menos una carga presentan preferentemente un diámetro de partícula promedio en el intervalo de nanopartículas ($< 1 \mu\text{m}$) o en el intervalo de $3,5 \mu\text{m}$ a $56 \mu\text{m}$.

Además se prefiere que el componente de carga inorgánico presente solo una carga.

La al menos una carga puede ser por ejemplo un óxido metálico, dióxido de silicio, carburo metálico, carburo de silicio, nitruro metálico, nitruro de silicio o nitruro de boro. Los materiales adecuados son corindón, esmeril, una espinela y/u óxido de zirconio.

25 El componente de carga inorgánico presenta preferentemente una proporción en el intervalo del 5 % en peso al 60 % en peso, con respecto al peso total de la composición de poliuretano reactiva. Más preferentemente se encuentra la proporción en el intervalo del 10 % en peso al 50 % en peso, mucho más preferentemente en el intervalo del 15 % en peso al 30 % en peso.

30 La composición de poliuretano reactiva así preparada presenta preferentemente una viscosidad de 2.000 mPas a 100.000 mPas a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de 5.000 mPas a 50.000 mPas, a $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la composición de poliuretano así preparada no se produce ninguna deposición de las partículas inorgánicas, dado que la composición de poliuretano de acuerdo con la invención es sólida a temperatura ambiente y a una temperatura de procesamiento típica de $100\text{-}140 \text{ }^\circ\text{C}$ tiene aún una viscosidad suficientemente alta para mantener en suspensión las partículas inorgánicas.

35 La composición de poliuretano así preparada tiene una baja proporción de monómeros residuales de isocianato de preferentemente $< 0,1 \%$, de modo que es ventajosa también desde el punto de vista de higiene en el trabajo.

Los sustratos revestidos con la composición de poliuretano reactiva muestran una resistencia a la abrasión muy alta y una alta resistencia al rayado.

40 Tal como se ha expuesto anteriormente, otro aspecto de la presente invención es un objeto con una superficie que presenta al menos parcialmente una capa que presenta una composición de poliuretano reactiva de acuerdo con la invención. Preferentemente se genera esta capa en una aplicación.

La presente invención se ilustrará por medio de los siguientes ejemplos de realización, no estando la invención limitada a éstos.

Ejemplo 1 (procedimiento de una sola etapa, no de acuerdo con la invención):

45 En un recipiente de vidrio de 2 l con agitador de la empresa Ika se disponen 350 g de Dynacoll 7390 (poliéster lineal de la empresa Evonik, índice de hidroxilo de aproximadamente 30 mg de KOH/g), 150 g de Dynacoll 7150 (poliéster lineal de la empresa Evonik, índice de hidroxilo de aproximadamente 42 mg de KOH/g) junto con 4 g de Tinuvin B75 (agente fotoprotector, empresa Ciba) y 5 g de Byk 361 (agente de nivelación, empresa Byk) y se deshidratan durante aproximadamente 1 h a $130 \text{ }^\circ\text{C}$. A continuación se añaden 291 g de Desmodur XP2617 (prepolímero alifático con bajo contenido de monómeros de la empresa Bayer Material Science a base de HDI, contenido de NCO de aproximadamente el 12,5 %; contenido de monómeros residual $< 0,5 \%$) a la mezcla y se deja agitar durante aproximadamente 2 h a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ a vacío, hasta que se haya conseguido el contenido de NCO teórico.

Al final se añaden a esto 300 g de Edelkorund F220 (corindón de la empresa Hermes, diámetro de partícula promedio de aproximadamente 53 my, dureza Mohs de 9,) y se deja agitar durante otros 15 min a vacío. La composición de poliuretano así preparada tiene una viscosidad de 4.800 mPas a 140 °C. No puede determinarse ninguna deposición de la carga durante un almacenamiento durante 6 h a 120 °C. Tras el curado tiene la composición una dureza Shore D de aproximadamente 40. El revestimiento de poliuretano reactivo de acuerdo con el ejemplo 1 se aplicó por medio de un rodillo de aplicación sobre una varilla laminada habitual en el comercio. El espesor de capa ascendía a aproximadamente 70 my. Tras el curado de 7 días a temperatura ambiente se consiguió en la prueba de Taber según la norma DIN ISO13329 un valor de aproximadamente 2600, el revestimiento tiene por tanto una buena resistencia a la abrasión. Tampoco tras el curado completo es el revestimiento resistente al rayado (prueba de la moneda).

Ejemplo 2 (no de acuerdo con la invención, sin componente de carga):

En un recipiente de vidrio de 2 l con agitador de la empresa Ika se disponen 350 g de Dynacoll 7390 (poliéster lineal de la empresa Evonik, índice de hidroxilo de aproximadamente 30 mg de KOH/g), 150 g de Dynacoll 7150 (poliéster lineal de la empresa Evonik, índice de hidroxilo de aproximadamente 42 mg de KOH/g) junto con 4 g de Tinuvin B75 (agente fotoprotector, empresa Ciba) y 5 g de Byk 361 (empresa Byk) y se deshidratan durante aproximadamente 1 h a 130 °C. A continuación se añaden en una 1ª etapa 19 g de Vestanat IPDI (empresa Evonik; peso molecular 222 g/mol; funcionalidad isocianato de 2) y se deja agitar durante 1 h a 130 °C a vacío. La proporción molar de los grupos terminales reactivos frente a isocianato con respecto a los grupos isocianato del poliisocianato asciende en esta 1ª etapa a 1,82. Este poliuretano termoplástico obtenido en la primera etapa no tiene ningún contenido de monómeros residual medible.

En consecuencia se añaden en una 2ª etapa 181 g de Desmodur XP2617 a la mezcla y se deja agitar durante aproximadamente 2 h a 130 °C a vacío, hasta que se haya conseguido el contenido de NCO teórico. La proporción de los grupos isocianato del prepolímero con bajo contenido de monómeros con respecto a los grupos terminales reactivos frente a isocianato del poliuretano termoplástico de la 1ª etapa asciende a 4:1.

La composición de poliuretano así preparada tiene una viscosidad de 5.200 mPas a 140 °C y un contenido de monómeros residual de < 0,5 %. Tras el curado, la composición tiene una dureza Shore D de aproximadamente 55.

Tras el curado de 7 días se consiguió en la prueba de Taber según la norma EN438 un valor de 400-600, es decir el revestimiento no tiene una resistencia a la abrasión suficiente. El revestimiento es en comparación con el revestimiento del ejemplo 1 evidentemente más resistente al rayado (prueba de la moneda).

Ejemplo 3 (de acuerdo con la invención):

En un recipiente de vidrio de 2 l con agitador de la empresa Ika se disponen 350 g de Dynacoll 7390 (poliéster lineal de la empresa Evonik, índice de OH de aproximadamente 30 mg de KOH/g), 150 g de Dynacoll 7150 (poliéster lineal de la empresa Evonik, índice de OH de aproximadamente 42 mg de KOH/g) junto con 4 g de Tinuvin B75 (agente fotoprotector, empresa Ciba) y 5 g de Byk 361 (empresa Byk) y se deshidratan durante aproximadamente 1 h a 130 °C. A continuación se añaden 19 g de Vestanat IPDI y se deja agitar durante 1 h a 130 °C con vacío. La proporción de los grupos terminales reactivos frente a isocianato con respecto a los grupos isocianato del poliisocianato asciende en esta 1ª etapa a 1,82. Este poliuretano termoplástico obtenido en la primera etapa no tiene ningún contenido de monómeros residual medible.

En consecuencia se añaden en una 2ª etapa 181 g de Desmodur XP2617 a la mezcla y se deja agitar durante aproximadamente 2 h a 130 °C a vacío, hasta que se haya conseguido el contenido de NCO teórico. La proporción de los grupos isocianato del prepolímero con bajo contenido de monómeros con respecto a los grupos terminales reactivos frente a isocianato del poliuretano termoplástico de la 1ª etapa asciende a 4:1.

La composición de poliuretano así preparada tiene una viscosidad de 5.200 mPas a 140 °C y un contenido de monómeros residual de < 0,5 %.

Al final se añaden 300 g de Edelkorund F220 (corindón de empresa Hermes) a esto y se deja agitar durante otros 15 min a vacío.

La composición de poliuretano así preparada tiene una viscosidad de aproximadamente 7.800 mPas a 140 °C. Una deposición de la carga no puede determinarse durante un almacenamiento durante 6 h a 120 °C.

Tras el curado de 7 días se consiguió en la prueba de Taber según la norma DIN ISO13329 un valor de 2800-3.000. La dureza Shore D se encuentra a 60. El revestimiento es en comparación con el revestimiento del ejemplo 1 evidentemente más resistente al rayado (prueba de la moneda).

El revestimiento de poliuretano reactivo de acuerdo con el ejemplo 3 tiene con ello en comparación con el estado de la técnica de acuerdo con el ejemplo 1 y 2 al mismo tiempo una alta dureza, resistencia al rayado y resistencia a la abrasión.

5 La viscosidad en fundido en los ejemplos anteriores se determinó a este respecto con un viscosímetro calibrado HB DV2 de la empresa Brookfield con un husillo 27 y a 10 r/min. La prueba de Taber se realizó de acuerdo con la norma DIN EN13329 (Taber S42). En la prueba de la moneda para determinar la resistencia al rayado y la adherencia se arrastró una moneda cortante en un ángulo de aproximadamente 45 ° con presión a ser posible constante sobre la superficie revestida y se evaluó el grado del rayado. La dureza Shore se determinó de acuerdo con la norma DIN ISO868. El contenido de monómeros residual se determina tras la derivatización de las muestras con HPLC (detección UV).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de una composición de poliuretano reactiva, que contiene las etapas
 - 5 - en una primera etapa de procedimiento se prepara un poliuretano termoplástico libre de monómeros con grupos reactivos frente a isocianato a partir de un polímero reactivo frente a isocianato o de una mezcla de polímeros reactivos frente a isocianato con una proporción de al menos el 90 % en peso de moléculas lineales mediante reacción con un poliisocianato con un peso molecular < 500 g/mol en un exceso molar de los grupos isocianato del poliisocianato en comparación con los grupos terminales reactivos frente a isocianato del polímero o de la mezcla de polímeros, que se hace reaccionar
 - 10 - en una segunda etapa de procedimiento con un prepolímero con isocianato terminal con bajo contenido de monómeros con un contenido de monómeros residual no superior al 0,5 % en peso en una proporción molar de los grupos terminales reactivos frente a isocianato del poliuretano termoplástico con respecto a los grupos isocianato del prepolímero de 1 : 1,1 a 1 : 5 para dar la composición de poliuretano que contiene grupos isocianato reactivos,

realizándose el procedimiento con adición de un componente de carga inorgánico y dado el caso de coadyuvantes y
15 conteniendo el componente de carga partículas al menos de una carga que presentan una dureza según Mohs de al menos 6 y en presentando la composición de poliuretano reactiva una viscosidad de 2.000 mPas a 100.000 mPas a 120 °C.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la adición del componente de carga inorgánico se realiza durante la segunda etapa de procedimiento.
- 20 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** las partículas presentan un diámetro de partícula promedio en el intervalo de nanopartículas (< 1 µm) o en el intervalo de 3,5 µm a 56 µm.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la proporción molar de los grupos terminales reactivos frente a isocianato del polímero o de la mezcla de polímeros con respecto a los grupos isocianato del poliisocianato en la primera etapa de procedimiento se encuentra en el intervalo de 1,3 : 1 a 5 : 1.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** los grupos terminales del polímero en gran parte lineal son grupos hidroxilo, grupos amino, grupos carboxilo, grupos anhídrido carboxílico y/o grupos mercapto.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el polímero reactivo frente a isocianato o la mezcla de polímeros reactivos frente a isocianato es una o varias sustancias seleccionadas de la
30 siguiente lista: poliésteres, polietilenglicoles o polipropilenglicoles difuncionales o trifuncionales, politetrahidrofuranos y poliamidas, así como copolímeros y copolímeros de bloque de los mismos.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el poliisocianato con un peso molecular < 500 es una sustancia o una mezcla de sustancias seleccionadas de poliisocianatos aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad isocianato entre 1 y 4.
- 35 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el prepolímero con isocianato terminal con contenido reducido de monómeros para su uso en la segunda etapa de procedimiento contiene una o varias sustancias seleccionadas de los productos de reacción de polieterpolioles, en particular polipropilenglicoles y poliesterpolioles con poliisocianatos, en particular diisocianato-difenilmetanos (MDI), diisocianato-toluenos (TDI), diisocianato-hexano (HDI), isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (IPDI) y/o H₁₂MDI.
- 40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la primera y/o la segunda etapas de procedimiento se realizan a una temperatura en el intervalo de 80 °C a 140 °C, preferentemente de 100 °C a 120 °C.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el componente de carga inorgánico presenta únicamente una carga.
- 45 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** la al menos una carga es un óxido metálico, dióxido de silicio, carburo metálico, carburo de silicio, nitruro metálico, nitruro de silicio o nitruro de boro.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el componente de carga inorgánico presenta una proporción en el intervalo del 5 % en peso al 60 % en peso con respecto al peso total de la
50 composición de poliuretano reactiva.
13. Composición de poliuretano reactiva que puede obtenerse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Uso de una composición de poliuretano reactiva según la reivindicación 13 como masa de revestimiento.

15. Objeto con una superficie que presenta al menos parcialmente una capa que presenta una composición de poliuretano reactiva según la reivindicación 13.