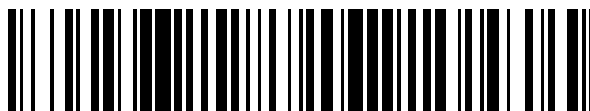


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 128**

51 Int. Cl.:

C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2016 PCT/EP2016/050813**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2016 WO16116376**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2016 E 16700761 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3247732**

54 Título: **Prepolímeros de poliéster estables frente a la cristalización**

30 Prioridad:

20.01.2015 EP 15151867

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

02.04.2019

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MAGER, DIETER;
LAAS, HANS-JOSEF y
WÜHRER, KARL-HEINRICH**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 707 128 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

Prepolímeros de poliéster estables frente a la cristalización

5 Los agentes de revestimiento de poliurea o bien de poliuretano de 2 componentes (2K) libres de disolvente pueden procesarse, a diferencia de las lacas que contienen disolvente, en casi cualquiera altura de espesor de aplicación. Éstos se usan actualmente de manera esencial en el sector de la construcción para la fabricación de revestimientos de capa gruesa, por ejemplo para el revestimiento de superficies fuertemente solicitadas mecánica o químicamente, tal como por ejemplo suelos industriales, áreas de tráfico, plantas de aparcamiento, para la obturación de balcones sin embargo también en la protección frente a la corrosión.

10 Para aplicaciones exteriores son de especial interés a este respecto revestimientos de puenteo de grietas altamente elásticos, que presentan una alta estabilidad frente a sollicitación del tiempo, en particular frente a radiación UV.

15 Los revestimientos de 2 componentes libres de disolvente requieren forzosamente asociados de reacción líquidos, de baja viscosidad. Mientras que está a disposición una serie de polioles y poliaminas adecuados con viscosidad suficientemente baja, por ejemplo polieterpolioles, poliesterpolioles ligeramente ramificados, polieteraminas o poli(ésteres de ácido aspártico), se usan como componentes reticuladores para la fabricación de revestimientos elásticos preferentemente poliisocianatos oligoméricos a base de diisocianatos alifáticos lineales, en particular poliisocianatos del hexametildiisocianato (1,6-diisocianatohexano, HDI).

20 Los poliisocianatos de HDI, tal como los derivados del HDI conocidos como poliisocianatos de laca con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona se caracterizan también en forma libre de disolvente por bajas viscosidades y proporcionan de manera conocida películas de laca flexibles altamente estables frente al tiempo.

Para la fabricación de revestimientos de puenteo de grietas no es suficiente sin embargo la elasticidad máxima que puede conseguirse con estos poliisocianatos de laca oligoméricos. En este caso se indica el uso de prepolímeros con funcionalidad isocianato lineales o poco ramificados (prepolímeros de NCO) como componentes reticuladores.

25 Se conocen básicamente prepolímeros de HDI con bajo contenido en monómeros líquidos. El documento WO 2004/033517 describe, por ejemplo, prepolímeros de NCO, preparados mediante reacción de poliisocianatos o diisocianatos, tal como por ejemplo HDI, con polieterpolioles, como asociados de reacción para poli(ésteres de ácido aspártico) para la fabricación de revestimientos elásticos. Los prepolímeros de poliéster presentan por regla general viscosidades muy bajas, sin embargo debido a su mala estabilidad frente al tiempo – una consecuencia de la degradación oxidativa de cadenas de poliéster – son adecuados solo de manera condicionada para aplicaciones exteriores (U. Meier-Westhues, Polyurethane - Lacke, Kleb- und Dichtstoffe, Hannover: Vincentz Network 2007, pág. 30 50).

35 Los prepolímeros de NCO a base de poliesterpolioles libres de compuestos aromáticos conducen, por el contrario, a revestimientos con buena estabilidad frente al tiempo y alto brillo. Esto se aplica tanto para prepolímeros a base de poliesterpolioles que se prepararon mediante policondensación de ácidos di- y policarboxílicos alifáticos o bien sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales, como también para policaprolactonapolioles, que se obtuvieron mediante condensación con apertura de anillo de ϵ -caprolactona.

40 Sin embargo, los prepolímeros de poliéster del HDI conocidos hasta ahora presentan inconvenientes. Mientras que aquéllos, que se prepararon usando productos de condensación de ácidos dicarboxílicos lineales, tienen viscosidades considerablemente más altas que prepolímeros de poliéster comparables o a temperatura ambiente son incluso sólidos, si bien muestran los prepolímeros de policaprolactonapoliéster del HDI viscosidades comparativamente bajas sin embargo también una fuerte tendencia a la cristalización, que en particular en condiciones ambiente frías conduce a un rápido enturbiamiento y solidificación.

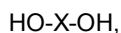
45 Los prepolímeros de poliéster de HDI con funcionalidad isocianato, que cumplen todos los requerimientos de la práctica, presentan en particular una viscosidad suficientemente baja para el procesamiento manual con al mismo tiempo baja tendencia a la cristalización, y que conducen a revestimientos que pueden cargarse mucho de manera elástica, mecánica, no se conocen hasta ahora.

50 Por tanto, el objetivo de la presente invención era poner a disposición nuevos prepolímeros de poliéster con funcionalidad isocianato, que no estén afectados con los inconvenientes del estado de la técnica. Estos prepolímeros de NCO nuevos no debían mostrar tampoco a bajas temperaturas una tendencia al enturbiamiento o a la cristalización, debían presentar viscosidades suficientemente bajas para poder procesarse de manera libre de disolventes y debían curar rápidamente en las más diversas condiciones ambiente para dar revestimientos elásticos, estables frente a la luz y frente al tiempo.

55 Este objetivo pudo solucionarse con la facilitación de los prepolímeros de poliéster de HDI con funcionalidad isocianato de acuerdo con la invención descritos en más detalle a continuación o bien del procedimiento para su preparación.

La presente invención se basa en la observación sorprendente de que pueden hacerse reaccionar mezclas estrechamente definidas de policaprolactonapoliésteres y poliesterpolioles a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y dioles alifáticos especialmente ramificados con HDI y también con pentametildiisocianato (1,5-diisocianatopentano, PDI) para dar prepolímeros con funcionalidad isocianato, que a temperaturas por encima de 5 °C se comportan de manera completamente estable frente a la cristalización y se caracterizan a este respecto por viscosidades sumamente bajas.

A este respecto, por el término "dioles ramificados" en el contexto de la presente invención se entiende dioles de fórmula general



en la que X representa un resto alquilo o alquenilo ramificado con 3 a 36 átomos de carbono.

Si bien, por ejemplo en el documento EP-A 1 499 653, el documento WO 03/106527 o el documento US 2002/0077444 como componentes de estructura adecuados para prepolímeros de NCO con bajo contenido en monómeros se mencionan diisocianatos, tal como por ejemplo HDI, además de otros polioles también poliesterpolioles de ácidos dicarboxílicos o policaprolactonapoliésteres, sin embargo en ninguna de estas publicaciones se encuentra una indicación concreta de la combinación especialmente ventajosa de acuerdo con la invención de ϵ -caprolactona-poliésteres y poliesterpolioles a base de dioles alifáticos ramificados para la preparación de prepolímeros de poliéster especialmente de baja viscosidad, estables frente a la cristalización.

El objeto de la presente invención son prepolímeros que presentan grupos isocianato con un contenido en NCO del 2,8 % al 18,0 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de 1,9 a 3,0 y una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 3000 mPas a 23 °C, que pueden obtenerse mediante reacción de 1,5-diisocianatopentano y/o 1,6-diisocianatohexano con

A) al menos un poliesterpoliol de una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,3 y un peso molecular promediado en número de 300 a 3000 g/mol, preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales, tratándose en el caso de los alcoholes polifuncionales en al menos el 30 % en peso con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales de dioles alifáticos ramificados, y

B) al menos un policaprolactonapoliéster de una funcionalidad promedio de 2,0 a 3,0 y un peso molecular promediado en número de 176 a 2000 g/mol,

caracterizados porque la proporción del componente poliéster A) en la cantidad total incorporada en los prepolímeros de componentes de poliéster A) y B) asciende a del 15 % al 70 % en peso.

El objeto de la invención es también un procedimiento para la preparación de tales prepolímeros que presentan grupos isocianato así como su uso como componentes de partida en la preparación de plásticos de poliuretano, en particular como componentes reticuladores o parte constituyente de componentes reticuladores para polioles y/o poliaminas en lacas y revestimientos de poliuretano y/o poliurea de dos componentes.

En la preparación de los prepolímeros con funcionalidad isocianato de acuerdo con la invención se encuentran como diisocianatos de partida PDI y/o HDI, que pueden obtenerse según procedimientos discrecionales, por ejemplo mediante fosgenación en la fase líquida o fase gaseosa o en modo libre de fosgeno, por ejemplo mediante disociación de uretano.

Estos diisocianatos de partida se hacen reaccionar de acuerdo con la invención con dos componentes poliesterpoliol A) y B) distintos.

El componente poliéster A) está constituido por al menos un poliesterpoliol, que se preparó mediante policondensación de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales y presenta una funcionalidad OH promedio de 1,9 a 2,3, preferentemente de 1,9 a 2,1, de manera especialmente preferente de 2,0, y un peso molecular promediado en número de 300 a 3000 g/mol, preferentemente de 350 a 2000 g/mol, de manera especialmente preferente de 400 a 1000 g/mol, tratándose en el caso de los alcoholes polifuncionales en al menos el 30 % en peso con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales usados de dioles alifáticos ramificados.

Los poliesterpolioles de este tipo se conocen. Su preparación se realiza de manera en sí conocida según procedimientos tal como se han descrito detalladamente por ejemplo en "Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie", Verlag Chemie Weinheim, 4ª edición (1980), tomo 19, páginas 61 y siguientes o por H. Wagner y H.F. Sarx en "Lackkunstharze", Carl Hanser Verlag, München (1971), páginas 86 a 152. Eventualmente pueden usarse a este respecto cantidades catalíticas de catalizadores de esterificación habituales, tal como por ejemplo ácidos, bases o compuestos de metales de transición, tal como por ejemplo tetrabutolato de titanio. La reacción de esterificación se realiza en general en un intervalo de temperatura de aprox. 80 a 260 °C, preferentemente de 100 a 230 °C, hasta que se hayan conseguido los valores pretendidos para el índice de hidroxilo y de acidez.

Los compuestos de partida para la preparación de los poliesterpolioles A) que van a usarse de acuerdo con la invención son ácidos dicarboxílicos lineales alifáticos o cicloalifáticos, saturados o insaturados discrecionales o sus anhídridos con 4 a 12 átomos de carbono, preferentemente con 4 a 6 átomos de carbono, así como alcoholes alifáticos o cicloalifáticos polihidroxilados, preferentemente dioles y trioles, con 2 a 18 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 6 átomos de carbono.

Los ácidos dicarboxílicos o bien anhídridos adecuados para la preparación de los poliesterpolioles A) son por ejemplo ácido succínico, anhídrido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimérico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decandicarboxílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico y anhídrido tetrahidroftálico, que pueden usarse tanto de manera individual como también en forma de mezclas discrecionales entre sí.

Los alcoholes polifuncionales adecuados para la preparación de los poliesterpolioles A) son por ejemplo 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 4,4'-(1-metiletiliden)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol (glicerol), 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol, polieterdioles de bajo peso molecular, tal como por ejemplo dietilenglicol y dipropilenglicol, y dioles alifáticos ramificados, tal como por ejemplo 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2-metilpropanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 1,2-hexanodiol, 2-metilpentano-2,4-diol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,2-octanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2,4-y/o 2,4,4-trimetilhexanodiol, 1,2-decanodiol o mezclas discrecionales de tales alcoholes. De acuerdo con la invención, en el caso de los alcoholes polifuncionales en al menos el 30 % en peso, preferentemente al menos el 35 % en peso, de manera especialmente preferente al menos el 40 % en peso, con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales usados se trata de dioles alifáticos ramificados del tipo mencionado.

Los poliesterpolioles A) preferentes son aquéllos a base de ácido succínico y/o ácido adípico, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, así como los dioles alifáticos ramificados 1,3-butanodiol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol y 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexanodiol como componentes de estructura alcohólicos, correspondiendo la proporción de dioles alifáticos ramificados en la cantidad total de alcoholes polifuncionales usados a las indicaciones realizadas anteriormente.

El componente poliéster B) está constituido por al menos un poliesterpoliol de una funcionalidad promedio de 2,0 a 3,0, preferentemente de 2,0 a 2,5, de manera especialmente preferente de 2,0, y un peso molecular promediado en número de 176 a 2200 g/mol, preferentemente de 200 a 2000 g/mol, de manera especialmente preferente de 230 a 1600 g/mol, tal como puede obtenerse de manera en sí conocida a partir de ϵ -caprolactona y alcoholes sencillos polihidroxilados como moléculas iniciadoras con apertura de anillo.

Como moléculas iniciadoras para la polimerización con apertura de anillo pueden servir por ejemplo los alcoholes di- o trifuncionales mencionados a modo de ejemplo anteriormente como compuesto de partida adecuados para la preparación de los poliesterpolioles A) o mezclas discrecionales de estos alcoholes.

La preparación de los ϵ -caprolactonapoliesterpolioles B) mediante polimerización con apertura de anillo se realiza en general en presencia de catalizadores tal como por ejemplo ácidos de Lewis o de Brønstedt, compuestos de organoestaño u organotitanio a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente de 50 a 200 °C.

Los poliesterpolioles B) preferentes son aquéllos que se prepararon con el uso de 1,4-butanodiol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, glicerol y/o 1,1,1-trimetilolpropano como molécula iniciadora.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se usan los diisocianatos de partida PDI y/o HDI preferentemente con los poliesterpolioles A) y B) a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente de 40 a 160 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 140 °C, con mantenimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4 : 1 a 200 : 1, preferentemente de 5 : 1 a 50 : 1, de manera especialmente preferente de 5 : 1 a 40 : 1.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede realizarse de manera no catalizada. Sin embargo, eventualmente pueden usarse para la aceleración de la reacción de uretanización también catalizadores adecuados. Según esto se trata de los catalizadores habituales conocidos por la química de poliuretano, por ejemplo de aminas terciarias, tal como por ejemplo trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, dietilbencilamina, piridina, metilpiridina, dicitlohexilmetilamina, dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametildiaminodietiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, N-metil- o bien N-etilmorfolina, N-cococmorfolina, N-ciclohexilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,6-hexanodiamina, pentametildietilentriamina, N-metilpiperidina, N-dimetilaminoetilpiperidina, N,N'-dimetilpiperazina, N-metil-N'-dimetilaminopiperazina, 1,8-diazabicyclo(5.4.0)undeceno-7 (DBU), 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol, N,N-dimetilimidazol- β -feniletilamina, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano, adipato de bis-(N,N-dimetilaminoetilo); de compuestos de alcanolamina, tal como por ejemplo trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etil-dietanolamina, dimetilaminoetanol, 2-(N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, N,N',N''-tris-(dialquilaminoalquil)hexahidrotriazinas, por ejemplo N,N',N''-tris-

(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina y/o bis(dimetilaminoetil)éter; de sales metálicas, tal como por ejemplo compuestos inorgánicos y/u orgánicos del hierro, plomo, bismuto, cinc y/o estaño en estados de oxidación habituales del metal, por ejemplo cloruro de hierro(II), cloruro de hierro(III), 2-etilhexanoato de bismuto(III), octoato de bismuto(III), neodecanoato de bismuto(III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño(II), 5 etilcaproato de estaño(II), palmitato de estaño(II), dilaurato de dibutilestaño(IV) (DBTL), dicloruro de dibutilestaño(IV) o octoato de plomo; de amidinas, tal como por ejemplo 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina; de hidróxidos de tetraalquilamonio, tal como por ejemplo hidróxido de tetrametilamonio; de hidróxidos alcalinos, tal como por ejemplo hidróxido de sodio y alcoholatos alcalinos, tal como por ejemplo metilato de sodio y isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y eventualmente grupos OH laterales.

10 Estos catalizadores se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención, en el caso de que se usen, preferentemente en una cantidad del 0,001 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,005 % al 1 % en peso, con respecto al peso total de todos los asociados de reacción y pueden añadirse tanto antes del inicio de la reacción como también en cualquier momento de la reacción.

15 El procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente de manera libre de disolvente. Sin embargo, eventualmente pueden usarse conjuntamente también disolventes adecuados, inertes frente a los grupos reactivos de los componentes de partida. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes de laca habituales en sí conocidos, tal como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometil- o -etiléter, 1-metoxipropil-2-acetato, 3-metoxi-n-butilacetato, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, 20 ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, aguarrás mineral, compuestos aromáticos más altamente sustituidos, tal como se encuentran en el comercio por ejemplo con las denominaciones Solventnaphtha, Solvesso®, Isopar®, Nappar®, Varso® (ExxonMobil Chemical Central Europe, Köln, DE) y Shellso® (Shell Deutschland Oil GmbH, Hamburg, DE), sin embargo también disolventes tal como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletil- y -butiléter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas discretionales de tales disolventes.

25 En una forma de realización posible se dispone, en el procedimiento de acuerdo con la invención, el diisocianato de partida PDI y/o HDI eventualmente bajo gas inerte, tal como por ejemplo nitrógeno, eventualmente en presencia de un catalizador del tipo mencionado anteriormente y eventualmente en presencia de un disolvente adecuado del tipo mencionado a una temperatura entre 20 y 120 °C. A continuación se añaden los componentes poliol A) y B) como 30 mezcla o en orden discrecional sucesivamente en la cantidad indicada anteriormente y se ajusta la temperatura de reacción para la uretanización eventualmente mediante una medida adecuada (calentamiento o enfriamiento) hasta una temperatura de 20 a 200 °C, preferentemente de 40 a 160 °C, de manera especialmente preferente de 60 a 140 °C.

35 El desarrollo de la reacción puede seguirse en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención mediante por ejemplo determinación titrimétrica del contenido en NCO. Tras conseguir el contenido en NCO pretendido, preferentemente cuando en la mezcla de reacción se ha conseguido el contenido en NCO que corresponde teóricamente a una conversión completa de grupos isocianato e hidroxilo, se desactivan los catalizadores de uretanización eventualmente usados de manera conjunta preferentemente mediante adición de venenos de catalizador adecuados.

40 Tales venenos de catalizador son por ejemplo ácidos inorgánicos tal como ácido clorhídrico, ácido fosforoso o ácido fosfórico, cloruros de ácido tal como cloruro de acetilo, cloruro de benzoilo o dicloruro de isoftaloilo, ácidos sulfónicos y ésteres de ácido sulfónico, tal como ácido metanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido perfluorobutanossulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, éster metílico y éster etílico de ácido p-toluenosulfónico, fosfatos de mono- y dialquilo tal como fosfato de monotridecilo, fosfato de dibutilo y fosfato de dioctilo sin embargo también ácidos sililados, tal como metanosulfonato de trimetilsililo, 45 trifluorometanosulfonato de trimetilsililo, fosfato de tris-(trimetilsililo) y fosfato de dietilo-trimetilsililo.

La cantidad de veneno de catalizador necesaria para la desactivación del catalizador depende a este respecto de la cantidad del catalizador usado. En general se usa una cantidad equivalente del veneno de catalizador, con respecto al catalizador de uretanización usado al inicio. Si se consideran las pérdidas de catalizador que se producen sin embargo eventualmente durante la reacción, entonces puede ser suficiente para la detención de la reacción también 50 ya del 20 % al 80 % en equivalentes del veneno de catalizador, con respecto a la cantidad de catalizador usada originariamente.

A continuación de la desactivación eventualmente necesaria del catalizador se libera la mezcla de reacción de partes constituyentes volátiles (diisocianatos monoméricos en exceso, eventualmente disolventes usados conjuntamente y, en el caso de prescindir del uso de un veneno de catalizador, eventualmente catalizador activo) 55 preferentemente mediante destilación de capa fina a alto vacío, por ejemplo con una presión inferior a 0,1 kPa, preferentemente inferior a 0,05 kPa, de manera especialmente preferente inferior a 0,02 kPa, con condiciones a ser posible suaves, por ejemplo a una temperatura de 100 a 200 °C, preferentemente de 120 a 180 °C.

Los destilados que se producen, que además de los diisocianatos de partida monoméricos que no han reaccionado, eventualmente disolventes usados conjuntamente en el caso de prescindir del uso de un veneno de catalizador contienen eventualmente catalizador activo, pueden usarse sin problemas para la nueva prepolimerización.

5 En otra forma de realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención no se hacen reaccionar los diisocianatos de partida con una mezcla de los dos poliesterpolioles A) y B) sino que se hacen reaccionar en dos reacciones separadas con los respectivos componentes individuales A) y B) en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente. En el caso de este tipo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la verdadera preparación de los prepolímeros de acuerdo con la invención mediante mezclado sencillo de los prepolímeros obtenidos con el uso exclusivo de poliesterpolioles A) y con el uso exclusivo de poliesterpolioles B) a
10 continuación de sus síntesis.

Por tanto, el objeto de la presente invención es también un procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato con un contenido en NCO del 2,8 % al 18,0 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de 1,9 a 3,0 y una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 3000 mPas a 23 °C, caracterizado porque se hacen reaccionar 1,5-diisocianatopentano y/o 1,6-diisocianatohexano en reacciones
15 separadas con

A) al menos un poliesterpoliol de una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,3 y un peso molecular promediado en número de 300 a 3000 g/mol, preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales, tratándose en el caso de los alcoholes polifuncionales en al menos el 30 % en peso con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales de dioles alifáticos
20 ramificados, o bien

B) al menos un policaprolactonapoliéster de una funcionalidad promedio de 2,0 a 3,0 y un peso molecular promediado en número de 176 a 2000 g/mol,

a temperaturas de 20 a 200 °C con mantenimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4 : 1 a 200 : 1, y los prepolímeros así obtenidos se mezclan entre sí de manera que la proporción del componente poliéster A) en la cantidad total de los componentes poliéster que han reaccionado A) y B) asciende a del 15 % al 70 % en peso.
25

En otra forma de realización posible del procedimiento de acuerdo con la invención si bien se hacen reaccionar los diisocianatos de partida en varias reacciones individuales con mezclas de los dos poliesterpolioles A) y B) en las condiciones de reacción mencionadas anteriormente, sin embargo encontrándose los asociados de reacción en relaciones de cantidad tales que con respecto a la cantidad mínima definida anteriormente de dioles ramificados en el componente poliéster A) y/o la proporción del componente A) en la cantidad total de los componentes poliéster A) y B) no se obtengan en primer lugar prepolímeros de acuerdo con la invención. La verdadera preparación de prepolímeros de acuerdo con la invención se realiza con este tipo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención mediante mezclado de estos prepolímeros no de acuerdo con la invención entre sí o también con prepolímeros no de acuerdo con la invención que se obtuvieron con el uso exclusivo de poliesterpolioles A) y/o con el uso exclusivo de poliesterpolioles B), en cantidades tales que den como resultado prepolímeros que cumplen las características mencionadas anteriormente.
30
35

Por tanto, el objeto de la presente invención es también un procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato con un contenido en NCO del 2,8 % al 18,0 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de 1,9 a 3,0 y una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 3000 mPas a 23 °C, caracterizado porque se hacen reaccionar 1,5-diisocianatopentano y/o 1,6-diisocianatohexano en varias reacciones individuales con mezclas de
40

A) al menos un poliesterpoliol de una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,3 y un peso molecular promediado en número de 300 a 3000 g/mol, preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales, tratándose en el caso de los alcoholes polifuncionales en al menos el 30 % en peso con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales de dioles alifáticos ramificados, con
45

B) al menos un policaprolactonapoliéster de una funcionalidad promedio de 2,0 a 3,0 y un peso molecular promediado en número de 176 a 2000 g/mol,

a temperaturas de 20 a 200 °C con mantenimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4 : 1 a 200 : 1, y los prepolímeros así obtenidos se mezclan entre sí de manera que la proporción del componente poliéster A) en la cantidad total de los componentes poliéster que han reaccionado A) y B) asciende a del 15 % al 70 % en peso.
50

Finalmente es también posible añadir mediante mezclado prepolímeros no de acuerdo con la invención del tipo descrito anteriormente a base de componentes de poliéster A) y/o B) a prepolímeros de acuerdo con la invención en cantidades tales que las mezclas cumplan además las condiciones formuladas anteriormente para prepolímeros de acuerdo con la invención.
55

Por tanto, el objeto de la presente invención es igualmente un procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato con un contenido en NCO del 2,8 % al 18,0 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de 1,9 a 3,0 y una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 3000 mPas a 23 °C, caracterizado porque se hacen reaccionar 1,5-diisocianatopentano y/o 1,6-diisocianatohexano en reacciones separadas con

i) una mezcla/mezclas de

A) al menos un poliesterpoliol de una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,3 y un peso molecular promediado en número de 300 a 3000 g/mol, preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales, tratándose en el caso de los alcoholes polifuncionales en al menos el 30 % en peso con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales de dioles alifáticos ramificados, con

B) al menos un policaprolactonapoliéster de una funcionalidad promedio de 2,0 a 3,0 y un peso molecular promediado en número de 176 a 2000 g/mol,

y

ii) al menos un poliesterpoliol de acuerdo con A,

y/o

iii) al menos un poliesterpoliol de acuerdo con B,

a temperaturas de 20 a 200 °C con mantenimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4 : 1 a 200 : 1, y los prepolímeros así obtenidos se mezclan entre sí de manera que la proporción del componente poliéster A) en la cantidad total de los componentes poliéster que han reaccionado A) y B) asciende a del 15 % al 70 % en peso.

Si el procedimiento seleccionado para la preparación de los prepolímeros de acuerdo con la invención comprende una etapa de mezclado tal como se ha descrito anteriormente, puede realizarse ésta en un momento discrecional tanto antes como también tras la separación de partes constituyentes volátiles, tal como por ejemplo diisocianatos monoméricos en exceso, de las mezclas de reacción de prepolímeros individuales por ejemplo mediante destilación de capa fina.

Independientemente del tipo de procedimiento de preparación seleccionado – una preparación directa de una mezcla de componentes poliéster A) y B) o una preparación mediante mezclado de prepolímeros sintetizados de manera separada – se seleccionan las cantidades de las sustancias de partida usadas, en particular de los componentes poliéster A) y B), de modo que en los prepolímeros de acuerdo con la invención resultantes asciende la proporción del componente poliéster A) con respecto a la cantidad total de los componentes poliéster usados A) y B) a del 15 % al 70 % en peso, preferentemente del 20 % al 65 % en peso, de manera especialmente preferente del 25 % al 60 % en peso.

Independientemente del tipo de su preparación, los productos de procedimiento de acuerdo con la invención representan prepolímeros de NCO transparentes, prácticamente incoloros que presentan por regla general índice colorimétricos inferiores a 120 APHA, preferentemente inferiores a 80 APHA, de manera especialmente preferente inferiores a 60 APHA, y un contenido en NCO del 2,8 % al 17,0 % en peso, preferentemente del 3,8 % al 14,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 6,0 % al 13,0 % en peso, y funcionalidad NCO promedio de 1,9 a 3,0, preferentemente de 1,9 a 2,5, de manera especialmente preferente de 2,0 a 2,2, de manera muy especialmente preferente 2,0.

Los prepolímeros de NCO de acuerdo con la invención se caracterizan para prepolímeros de poliéster por viscosidades muy bajas (según la norma DIN EN ISO 3219) de cómo máximo 3000 mPas a 23 °C, preferentemente de 600 a 2500 mPas, de manera especialmente preferente de 1000 a 2000 mPas. Al mismo tiempo se comportan de manera completamente estable frente a la cristalización y también a bajas temperaturas, por ejemplo a 5 °C, no muestran ningún tipo de tendencia al enturbiamiento o solidificación.

Esta combinación de propiedades hace que los productos de procedimiento de acuerdo con la invención estén muy especialmente predestinados para aplicaciones exteriores, por ejemplo en el sector de la construcción, en las que también a bajas temperaturas ambiente se requieran viscosidades suficientemente bajas para una procesabilidad artesanal y baja tendencia a la cristalización.

Los prepolímeros de poliéster de acuerdo con la invención representan materiales de partida valiosos para la preparación de plásticos de poliuretano, de poliuretano y/o de poliurea según el procedimiento de poliadición de isocianato.

Éstos pueden usarse a este respecto de manera libre de disolvente, sin embargo pueden diluirse de manera libre de enturbiamiento en caso necesario también con disolventes habituales, por ejemplo los disolventes de laca inertes

que van a usarse de manera conjunta eventualmente en el procedimiento de acuerdo con la invención, mencionados anteriormente.

Los prepolímeros de acuerdo con la invención son adecuados de manera excelente como componentes reticuladores para lacas de poliuretano de dos componentes, en las que como compuestos de polihidroxilo se encuentran los polieterpolioles, poliesterpolioles, policarbonatopolioles y/o poliacrilatopolioles habituales como asociados de reacción para los poliisocianatos. Los asociados de reacción especialmente preferentes como polioles para los productos de procedimiento de acuerdo con la invención son poliacrilatos que presentan grupos hidroxilo, es decir polímeros o bien copolímeros de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico, eventualmente con estireno u otros monómeros olefinicamente insaturados que pueden copolimerizarse.

En general tienen los agentes de revestimiento formulados con los prepolímeros de acuerdo con la invención, a los que pueden incorporarse eventualmente los coadyuvantes y aditivos habituales en el sector de laca, tal como por ejemplo coadyuvantes de nivelación, pigmentos de color, cargas o agentes de mateado, ya con secado a temperatura ambiente buenas propiedades técnicas de laca. Lógicamente pueden secarse sin embargo también con condiciones forzadas a temperatura elevada o bien mediante secado al horno a temperaturas de hasta 260 °C.

Para el control de la velocidad de curado pueden usarse conjuntamente catalizadores adecuados en la formulación de los agentes de revestimiento, por ejemplo los catalizadores de uretanización habituales en la química de isocianatos, tal como se han descrito por ejemplo anteriormente ya como catalizadores para la preparación de los prepolímeros de acuerdo con la invención.

Lógicamente pueden usarse los prepolímeros de acuerdo con la invención también en forma bloqueada con agentes de bloqueo en sí conocidos por la química de poliuretano en combinación con los aglutinantes de laca mencionados anteriormente o componentes de aglutinantes de laca en el sentido de sistemas de cocción de PUR de un componente. Los agentes de bloqueo adecuados son por ejemplo malonatos de dietilo, acetoacetatos, cetonas cíclicas activadas, tal como por ejemplo éster 2-carboximetílico de ciclopentanona y éster carboxietílico, acetonaoxima, butanonaoxima, ϵ -caprolactama, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol, bencil-terc-butilamina o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo.

Los prepolímeros de poliéster de acuerdo con la invención pueden combinarse de manera especialmente ventajosa también con poliaminas, tal como por ejemplo los derivados de poli(ácido aspártico) conocidos por el documento EP-B 0 403 921, o también aquellas poliaminas, cuyos grupos amino se encuentran en forma bloqueada, tal como por ejemplo policetiminas, polialdiminas u oxazolanos. A partir de estos grupos amino bloqueados se producen con influencia de la humedad grupos amino libres y en el caso de los oxazolanos también grupos hidroxilo libres que, con reticulación, reaccionan con los prepolímeros.

Para la fabricación de revestimientos o cuerpos moldeados de refracción especialmente alta pueden hacerse reaccionar los tialofanatopoliisocianatos de acuerdo con la invención también con politioles discrecionales, en particular politioeter- y poliesteritioles, tal como por ejemplo 4-mercaptometil-1,8-dimercapto-3,6-ditiaoctano, 2,5-bismercaptometil-1,4-ditiano, 1,1,3,3-tetrakis(mercaptometilitio)propano, 5,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,7-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, 4,8-dimercaptometil-1,11-dimercapto-3,6,9-tritiaundecano, tris(3-mercaptopropionato) de trimetiloopropano, tris(2-mercaptoacetato) de trimetiloetano, tetrakis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol y tetrakis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, para dar politiuretanos.

En todos los usos descritos anteriormente de los prepolímeros de acuerdo con la invención pueden usarse éstos tanto solos como también en mezcla, por ejemplo para el aumento de la densidad de reticulación, con otros poliisocianatos discrecionales con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, en particular los poliisocianatos de laca conocidos con estructura de uretdiona, isocianurato, iminooxadiazindiona, uretano, alofanato, biuret y/u oxadiazintriona, tal como se han descrito a modo de ejemplo en Laas *et al.*, J. Prakt. Chem. 336, 1994, 185-200, el documento DE-A 1 670 666, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053, EP-A 0 330 966, EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299, como componente isocianato.

En lacas y revestimientos de poliuretano y/o poliurea de dos componentes, que como componente reticulador o parte constituyente de componentes reticuladores para polioles, politioles y/o poliaminas contienen los prepolímeros de acuerdo con la invención, se encuentran los asociados de reacción habitualmente en cantidades tales que por cada grupo isocianato eventualmente bloqueado se suprimen de 0,5 a 3, preferentemente de 0,6 a 2,0, de manera especialmente preferente de 0,8 a 1,6 grupos reactivos frente a isocianatos, eventualmente bloqueados.

Como bases para los revestimientos formulados con ayuda de los prepolímeros de acuerdo con la invención se tienen en consideración sustratos discrecionales, tal como por ejemplo metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, materiales textiles, cuero y papel, que antes del revestimiento pueden dotarse eventualmente también de imprimaciones habituales.

Otros objetos de esta invención son por consiguiente agentes de revestimiento que contienen los prepolímeros de acuerdo con la invención, así como los sustratos revestidos con estos agentes de revestimiento.

Ejemplos

Todas las indicaciones de porcentaje se refieren al peso, en tanto que no se indique lo contrario.

La determinación de los contenidos en NCO se realizó de manera titrimétrica según la norma DIN EN ISO 11909.

5 Los contenidos en monómeros residuales se midieron según la norma DIN EN ISO 10283 mediante cromatografía de gases con patrón interno.

Todas las mediciones de viscosidad se realizaron con un reómetro Physica MCR 51 de la empresa Anton Paar Germany GmbH (DE) según la norma DIN EN ISO 3219.

La proporción porcentual de dioles alifáticos ramificados, indicada para los poliésteres de partida A), se refiere en cada caso a la cantidad total de los alcoholes polifuncionales usados en la síntesis de poliéster.

10 Los pesos moleculares promediados en número indicados para los poliésteres de partida A) y B) se calcularon en cada caso a partir del índice de OH y la funcionalidad OH.

Las proporciones porcentuales de componente poliéster A), indicadas para los productos de procedimiento de acuerdo con la invención, se refieren en cada caso a la cantidad total usada de componentes poliéster A) y B).

15 Los tiempos de secado (*dry-hard time*) se determinaron con ayuda de un *Circular Drying Time Recorder* de la empresa Gardner según la norma DIN EN ISO 9117-4.

La temperatura de transición vítrea Tg se determinó por medio de DSC (*Differential Scanning Calorimetric*) con un Mettler DSC 12E (Mettler Toledo GmbH, Giessen, DE) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Las durezas Shore se midieron según la norma DIN 53505 con ayuda de un aparato de prueba de la dureza Shore Zwick 3100 (empresa Zwick, DE).

20 La resistencia al desgarro de los revestimientos obtenidos se determinó en películas libres según la norma DIN ISO 34-1. Igualmente en películas libres se determinaron el alargamiento de rotura y la tensión de rotura según la norma DIN EN ISO 527-1.

Compuestos de partida

Poliesterpoliol A1)

25 Se pesaron 17,2 partes en peso de neopentilglicol, 13,3 partes en peso de 1,4-butanodiol, 17,5 partes en peso de 1,6-hexanodiol, 4,4 partes en peso de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 4,4 partes en peso de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y 43,2 partes en peso de ácido adípico en un matraz y se calentaron en presencia de 25 ppm de cloruro de estaño(II) como catalizador con presión normal lentamente con agitación hasta 200 °C, separándose por destilación aprox. 5 partes en peso de agua. Tras finalizar la separación de agua se aplicó vacío (1,5 kPa) en el transcurso de aprox. 4 horas lentamente y se completó la reacción en estas condiciones en el intervalo de otras 30 aprox. 15 horas. El poliesterpoliol obtenido de esta manera presentaba los siguientes datos característicos:

índice de OH:	260 mg de KOH/g
índice de acidez:	0,2 mg de KOH/g
funcionalidad OH:	2,0
peso molecular promedio:	431 g/mol
viscosidad (25 °C):	810 mPas
proporción de dioles ramificados:	56,8 %

Poliesterpoliol A2)

35 A partir de 53,5 partes en peso de neopentilglicol, 1,1 partes en peso de 1,2-etanodiol y 45,4 partes en peso de ácido adípico se preparó según el procedimiento descrito para A1) un poliesterpoliol con los siguientes datos característicos:

índice de OH:	227 mg de KOH/g
índice de acidez:	1,4 mg de KOH/g
funcionalidad OH:	2,0
peso molecular promedio:	495 g/mol
viscosidad (25 °C):	2600 mPas
proporción de dioles ramificados:	98,0 %

Poliesterpoliol A3)

A partir de 17,4 partes en peso de neopentilglicol, 29,9 partes en peso de 1,6-hexanodiol y 52,7 partes en peso de ácido adípico se preparó según el procedimiento descrito para A1) un poliesterpoliol con los siguientes datos característicos:

índice de OH:	56 mg de KOH/g
índice de acidez:	0,8 mg de KOH/g
funcionalidad OH:	2,0
peso molecular promedio:	2000 g/mol
viscosidad (25 °C):	3200 mPas
proporción de dioles ramificados:	36,8 %

5 **Poliesterpoliol A4)**

A partir de 16,1 partes en peso de neopentilglicol, 12,5 partes en peso de 1,4-butanodiol, 4,1 partes en peso de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 4,1 partes en peso de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 16,4 partes en peso de 1,6-hexanodiol, 6,3 partes en peso de 1,1,1-trimetilopropano y 40,5 partes en peso de ácido adípico se preparó según el procedimiento descrito para A1) un poliesterpoliol con los siguientes datos característicos:

índice de OH:	327 mg de KOH/g
índice de acidez:	2,2 mg de KOH/g
funcionalidad OH:	2,2
peso molecular promedio:	377 g/mol
viscosidad (25 °C):	970 mPas
proporción de dioles ramificados:	40,8 %

10 **Poliesterpoliol A5)** (no de acuerdo con la invención)

A partir de 36,6 partes en peso de 1,2-etanodiol y 63,4 partes en peso de ácido adípico se preparó según el procedimiento descrito para A1) un poliesterpoliol con los siguientes datos característicos:

índice de OH:	179 mg de KOH/g
índice de acidez:	0,6 mg de KOH/g
funcionalidad OH:	2,0
peso molecular promedio:	625 g/mol
intervalo de fusión:	27 – 31 °C
viscosidad (50 °C):	320 mPas
proporción de dioles ramificados:	0,0 %

Poliesterpoliol A6) (no de acuerdo con la invención)

15 A partir de 52,1 partes en peso de 1,6-hexanodiol y 47,9 partes en peso de ácido adípico se preparó según el procedimiento descrito para A1) un poliesterpoliol con los siguientes datos característicos:

índice de OH:	134 mg de KOH/g
índice de acidez:	0,8 mg de KOH/g
funcionalidad OH:	2,0
peso molecular promedio:	835 g/mol
intervalo de fusión:	35 – 45 °C
viscosidad (50 °C):	450 mPas
proporción de dioles ramificados:	0,0 %

Poliesterpoliol B1)

ϵ -Caprolactona-poliéster iniciado en 1,6-hexanodiol

índice de OH:	172 mg de KOH/g
funcionalidad OH:	2,0
peso molecular promedio:	650 g/mol
intervalo de fusión:	20 – 30 °C
viscosidad (50 °C):	80 mPas

Poliesterpoliol B2)

ϵ -Caprolactona-poliéster iniciado en una mezcla de 60 partes en peso de dietilenglicol y 40 partes en peso de glicerol

índice de OH:	560 mg de KOH/g
funcionalidad OH:	2,4
peso molecular promedio:	240 g/mol
intervalo de fusión:	0-10 °C
viscosidad (50 °C):	40 mPas

Poliesterpoliol B3)

5 $\epsilon\epsilon$ -Caprolactona-poliéster iniciado en neopentilglicol

índice de OH:	70 mg de KOH/g
funcionalidad OH:	2,0
peso molecular promedio:	1600 g/mol
intervalo de fusión:	35 – 50 °C
viscosidad (50 °C):	300 mPas

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

10 Se dispusieron 1260 g (7,5 mol) de hexametilendiisocianato (HDI) a una temperatura de 100 °C bajo nitrógeno seco y agitación y se mezclaron en el intervalo de 90 min con una mezcla de 142 g (0,33 mol) de poliesterpoliol A1) y 110 g (0,17 mol) de poliesterpoliol B1). Tras finalizar la adición se agitó adicionalmente la mezcla de reacción a 110 °C hasta que tras aprox. 3 horas se consiguiera el contenido en NCO del 38,9 % que corresponde a una uretanización completa.

El HDI monomérico que no ha reaccionado se separó a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,01 kPa en un evaporador de capa delgada. Se obtuvieron 390 g de un prepolímero transparente incoloro, que presentaba los siguientes datos característicos y composición:

contenido en NCO:	9,1 %
HDI monomérico:	0,08 %
viscosidad (23 °C):	1920 mPas
funcionalidad NCO promedio (calc.):	2,0
proporción de poliéster A):	56,3 %

15 **Ejemplo 2** (no de acuerdo con la invención, comparación)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1260 g (7,5 mol) de HDI con 215 g (0,5 mol) de poliesterpoliol A1). Tras conseguir un contenido en NCO del 39,8 % se separó HDI que no había reaccionado en un evaporador de capa delgada. Se obtuvieron 382 g de un prepolímero transparente incoloro, que presentaba los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	10,3 %
HDI monomérico:	0,07 %
viscosidad (23 °C):	3840 mPas
funcionalidad NCO promedio (calc.):	2,0
proporción de poliéster A):	100 %

20 El ejemplo muestra que con el uso exclusivo de un poliesterpoliol A1) si bien se obtiene un prepolímero de HDI transparente líquido, sin embargo presenta una viscosidad demasiado alta para un procesamiento artesanal sin problemas.

Ejemplo 3 (no de acuerdo con la invención, comparación)

25 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1260 g (7,5 mol) de HDI con 325 g (0,5 mol) de poliesterpoliol B1). Tras conseguir un contenido en NCO del 37,1 % se separó HDI que no había reaccionado en un evaporador de capa delgada. Se obtuvieron 488 g de un prepolímero incoloro, al inicio transparente, que se enturbió tras pocas horas a temperatura ambiente y solidificó. El producto parcialmente cristalino presentaba los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	8,1 %
HDI monomérico:	0,08 %
viscosidad (23 °C):	n. b.
funcionalidad NCO promedio (calc.):	2,0
proporción de poliéster A):	0 %

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención)

5 Se dispusieron 270 g (0,33 mol) del prepolímero del ejemplo 2 con 175 g (0,17 mol) del prepolímero del ejemplo 3 con nitrógeno seco y se homogeneizó mediante agitación durante una hora a una temperatura de 50 °C. Se obtuvieron 445 g de una mezcla de prepolímero transparente incolora, que presentaba los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	9,4 %
HDI monomérico:	0,07 %
viscosidad (23 °C):	1850 mPas
funcionalidad NCO promedio (calc.):	2,0
proporción de poliéster A):	56,8 %

10 Para la comprobación de la estabilidad frente a la baja temperatura se almacenaron los prepolímeros de poliéster transparentes de baja viscosidad del ejemplo 1 y 4 durante una semana en un refrigerador a una temperatura de 5 °C. A diferencia del prepolímero del ejemplo 3, que presentaba enturbiamiento ya a temperatura ambiente, permanecían las muestras almacenadas en frío completamente claras y transparentes.

Ejemplos 5 a 14 (de acuerdo con la invención y comparación)

15 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepararon prepolímeros de HDI con el uso de distintos componentes de poliéster A) y/o B). La tabla 1 muestra las cantidades de los asociados de reacción usados en cada caso a este respecto así como los datos característicos y propiedades de los productos obtenidos.

La comprobación de la estabilidad frente a la baja temperatura se realizó, tal como se ha descrito en el ejemplo, mediante almacenamiento durante una semana en un refrigerador a una temperatura de 5 °C y posterior inspección visual.

20

Tabla 1

Ejemplo	5	6	7	8	9	10 comparación	11	12 comparación	13 comparación	14 comparación
HDI	1260	1260	1260	1260	1210	1330	1260	1260	1260	1260
poliesterpoliol A1)	-	-	-	-	-	-	165	175	-	-
poliesterpoliol A2)	89	189	-	-	-	-	-	-	-	-
poliesterpoliol A3)	-	-	-	-	21	18	-	-	-	-
poliesterpoliol A4)	-	-	82	144	-	-	-	-	-	-
poliesterpoliol A5)	-	-	-	-	-	-	-	-	120	-
poliesterpoliol A6)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
poliesterpoliol B1)	208	-	168	-	-	-	77	60	200	247
poliesterpoliol B2)	-	-	-	-	118	130	-	-	-	-
poliesterpoliol B3)	-	189	-	124	-	-	-	-	-	-
NCO : OH [val]	15 : 1	15 : 1	15 : 1	15 : 1	12 : 1	12 : 1	15 : 1	15 : 1	15 : 1	15 : 1
Contenido en NCO [%]	8,5	7,3	9,6	9,0	12,4	12,3	9,6	9,8	8,2	7,9
HDI monomérico [%]	0,05	0,07	0,11	0,08	0,07	0,12	0,05	0,06	0,07	0,10
Funcionalidad NCO (calc.):	2,0	2,0	2,3	2,3	2,5	2,5	2,0	2,0	2,0	2,0
Viscosidad [mPas/23 °C]:	2540	2760	1850	2880	2620	2400	2870	3280	5780	5450
Proporción de poliéster A)	30,0	50,0	32,8	53,7	15,1	12,2	68,2	74,4	37,5	28,8
Almacenamiento a baja temperatura [1]	en orden	en orden	en orden	en orden	en orden	turbio	en orden	en orden	turbio	turbio

Ejemplo 15 (de acuerdo con la invención)

5 Se dispusieron 150 g (0,22 mol) del prepolímero no de acuerdo con la invención del ejemplo 10 con 350 g (0,41 mol) del prepolímero no de acuerdo con la invención del ejemplo 12 con nitrógeno seco y se homogeneizaron mediante agitación durante una hora a una temperatura de 50 °C. Se obtuvieron 500 g de una mezcla de prepolímero transparente incolora, que presentaba los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	10,5 %
HDI monomérico:	0,09 %
viscosidad (23 °C):	2780 mPas
funcionalidad NCO promedio (calc.):	2,0
proporción de poliéster A):	55,7 %

Para la comprobación de la estabilidad frente a la baja temperatura se almacenó el producto durante una semana en un refrigerador a una temperatura de 5 °C. La muestra no mostraba ningún enturbiamiento sino que permanecía completamente clara y transparente.

10 **Ejemplo 16** (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 400 g (0,40 mol) del prepolímero de acuerdo con la invención del ejemplo 5 con 100 g (0,10 mol) del prepolímero no de acuerdo con la invención del ejemplo 13 con nitrógeno seco y se homogeneizaron mediante agitación durante una hora a una temperatura de 50 °C. Se obtuvieron 500 g de una mezcla de prepolímero transparente incolora, que presentaba los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	8,4 %
HDI monomérico:	0,06 %
viscosidad (23 °C):	2920 mPas
funcionalidad NCO promedio (calc.):	2,0
proporción de poliéster A):	31,5 %
proporción de dioles ramificados:	83,9 %

15 Para la comprobación de la estabilidad frente a la baja temperatura se almacenó el producto durante una semana en un refrigerador a una temperatura de 5 °C. La muestra no mostraba ningún enturbiamiento sino que permanecía completamente clara y transparente.

Ejemplo 17 (de acuerdo con la invención)

20 Según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se hicieron reaccionar 1155 g (7,5 mol) de 1,5-diisocianatopentano (PDI) con una mezcla de 142 g (0,33 mol) de poliesterpoliol A1) y 110 g (0,17 mol) de poliesterpoliol B1) que correspondía a una relación en equivalentes de NCO : OH de 15 : 1. Tras conseguir un contenido en NCO del 41,8 % se separó el PDI que no había reaccionado a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,01 kPa en un evaporador de capa delgada. Se obtuvieron 405 g de un prepolímero transparente incoloro, que presentaba los
25 siguientes datos característicos y composición:

contenido en NCO:	9,9 %
PDI monomérico:	0,05 %
viscosidad (23 °C):	2050 mPas
funcionalidad NCO promedio (calc.):	2,0
proporción de poliéster A):	56,3 %

Una muestra del prepolímero de PDI así obtenido se almacenó para la comprobación de la estabilidad frente a la baja temperatura durante una semana en un refrigerador a una temperatura de 5 °C. La muestra no mostraba ningún enturbiamiento sino que permanecía completamente clara y transparente.

30 **Ejemplo 18** (Uso, de acuerdo con la invención y comparación)

A partir de las materias primas mencionadas a continuación se preparó un componente aglutinante con funcionalidad amino en las relaciones de cantidad indicadas mediante dispersión previa durante 10 minutos con ayuda de un dispositivo agitador con enfriamiento:

Desmophen NH 1420 ¹⁾	80,0 partes en peso
Desmophen NH 2850 XP ²⁾	20,0 partes en peso
Sylosiv A4 ³⁾	2,0 partes en peso
Tego Airex 944 ⁴⁾	1,0 partes en peso
Tego Wet 250 ⁵⁾	0,2 partes en peso

¹⁾ poli(éster de ácido aspártico), difuncional (forma de suministro 100 %, peso equivalente: 276 g/val de NH), Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania

²⁾ poli(éster de ácido aspártico), difuncional (forma de suministro 100 %, peso equivalente: 290 g/val de NH), Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania

³⁾ silicato de aluminio cristalino micronizado, tamiz molecular, GRACE Davison, 67547 Worms, Alemania

⁴⁾ agente desaireador, Evonik Industries AG, 45127 Essen, Alemania

⁵⁾ aditivo de humectación, Evonik Industries AG, 45127 Essen, Alemania

5 Para la preparación de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención listo para el procesamiento se añadieron a este componente de aglutinante 139,5 partes en peso de una mezcla de agente reticulador de la siguiente composición y se incorporaron bien:

Prepolímero del ejemplo 1	80,0 partes en peso
Desmodur N 3600 ⁶⁾	20,0 partes en peso

⁶⁾ Trímero de HDI de baja viscosidad (forma de suministro 100 %, contenido en NCO: 23,0 %, peso equivalente: 183 g/val de NCO, viscosidad (23 °C): 1200 mPas), Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania

10 Para la comparación se añadieron en una segunda mezcla de reacción de laca del mismo componente aglutinante exclusivamente 72,0 partes en peso del trímero de HDI de baja viscosidad Desmodur N 3600 y se incorporaron igualmente bien. En los dos agentes de revestimiento ascendía la relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos amino a en cada caso 1,1 : 1.

Las dos lacas libres de disolvente así formuladas, que presentaban tiempos de trabajo comparables de aprox. 2 horas, se aplicaron con una rasqueta en cada caso en un espesor de capa de película húmeda de aprox. 400 µm sobre placas de vidrio y se curaron a temperatura ambiente (aprox. 23 °C). La tabla 2 confronta otra vez las composiciones y las propiedades técnicas de laca de los dos revestimientos.

15 Se mostraron claras diferencias en las propiedades mecánicas de los dos revestimientos. Tal como muestran los resultados representados en la tabla 2, el agente de revestimiento de acuerdo con la invención, preparado con el uso del prepolímero del ejemplo 1 en comparación con un sistema reticulado de manera convencional, es decir exclusivamente con un poliisocianato de baja viscosidad tiene elasticidades considerablemente más altas, por lo que es muy especialmente adecuado para la fabricación de revestimientos de puenteo de grietas.

20

Tabla 2

Ejemplo 18		De acuerdo con la invención	Comparación
Desmophen NH 1420	[partes en peso]	80,0	80,0
Desmophen NH 2850 XP	[partes en peso]	20,0	20,0
Prepolímero del ejemplo 1	[partes en peso]	111,6	-
Desmodur N 3600	[partes en peso]	27,9	72,1
Sylosiv A4	[partes en peso]	2,0	2,0
Tego Airex 944	[partes en peso]	1,0	1,0
Tego Wet 250	[partes en peso]	0,2	0,2
Tiempo de procesamiento [h:min]		1:35	0:45
Tiempo de secado Gardner [h:min]		3:40	2:10
Shore A / D	tras 3 d a 23 °C	45 / <20	- / 69
	tras 14 d a 23 °C	51 / <20	- / 72
	tras 3 d a 23 °C + 3 d a 50 °C	45 / <20	- / 70
Tg [°C]	1 ^{er} calentamiento	15,5	54,2
	2 ^o calentamiento	21,5	59,5
	3 ^{er} calentamiento	21,0	58,8
Resistencia al desgarro	[N/mm]	11,6	8,5

(continuación)

Ejemplo 18		De acuerdo con la invención	Comparación
Alargamiento de rotura nominal	[%]	329	103
Tensión de rotura	[MPa]	10,4	12,3

Ejemplo 19 (uso)

- 5 A partir de las materias primas mencionadas a continuación se preparó un componente aglutinante con funcionalidad amino en las relaciones de cantidad indicadas mediante dispersión previa durante 10 minutos con ayuda de un dispositivo agitador con enfriamiento:

Desmophen NH 1420 ¹⁾	100,0 partes en peso
Sylosiv A4 ³⁾	2,0 partes en peso
Tego Airex 944 ⁴⁾	1,0 partes en peso
Tego Wet 250 ⁵⁾	0,2 partes en peso
¹⁾⁻⁵⁾ véase el ejemplo 16	

- 10 Para la preparación de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención listo para el procesamiento se añadieron a este componente de aglutinante 152,2 partes en peso de una mezcla de agente reticulador de la siguiente composición, de manera correspondiente a una relación en equivalentes de NCO : NH de 1,1 : 1, y se incorporaron bien:

Prepolímero del ejemplo 1	85,0 partes en peso
Desmodur N 3400 ⁷⁾	15,0 partes en peso

⁷⁾ poliisocianato de HDI que contiene grupos uretdiona de baja viscosidad (forma de suministro 100 %, contenido en NCO: 21,8 %, peso equivalente: 193 g/val de NCO, viscosidad (23 °C): 175 mPas), Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania

- 15 La laca libre de disolvente obtenida de esta manera, que presentaba un tiempo de trabajo de aprox. 90 minutos, se aplicó con una rasqueta en un espesor de capa de película húmeda de aprox. 400 µm sobre placas de vidrio y se curó a temperatura ambiente (aprox. 23 °C). La tabla 3 muestra las propiedades técnicas de laca de los revestimientos.

Tabla 3

Tiempo de secado Gardner [h:min]		3:00
Shore A / D	tras 3 d a 23 °C	59 / <20
	tras 14 d a 23 °C	54 / <20
	tras 3 d a 23 °C + 3 d a 50 °C	51 / <20
Tg [°C]	1 ^{er} calentamiento	-7,5
	2 ^o calentamiento	3,0
	3 ^{er} calentamiento	5,0
Resistencia al desgarro	[N/mm]	11,3
Alargamiento de rotura nominal	[%]	295
Tensión de rotura	[MPa]	5,7

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato con un contenido de NCO del 2,8 % al 18,0 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de 1,9 a 3,0 y una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 3000 mPas a 23 °C, **caracterizado porque** se hacen reaccionar 1,5-diisocianatopentano y/o 1,6-diisocianatohexano con
- 10 A) al menos un poliesterpoliol de una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,3 y un peso molecular promediado en número de 300 a 3000 g/mol, preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales, tratándose en el caso de los alcoholes polifuncionales, en al menos el 30 % en peso con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales, de dioles alifáticos ramificados, y
- B) al menos un policaprolactonapoliéster de una funcionalidad promedio de 2,0 a 3,0 y un peso molecular promediado en número de 176 a 2000 g/mol,
- 15 a temperaturas de 20 a 200 °C con mantenimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4 : 1 a 200 : 1, ascendiendo la proporción del componente poliéster A) en la cantidad total de los componentes poliéster que han reaccionado A) y B) a del 15 % al 70 % en peso.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los componentes polioli A) y B) se hacen reaccionar como mezcla o en orden discrecional sucesivamente con el diisocianato/los diisocianatos.
- 20 3. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato con un contenido de NCO del 2,8 % al 18,0 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de 1,9 a 3,0 y una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 3000 mPas a 23 °C, **caracterizado porque** se hacen reaccionar 1,5-diisocianatopentano y/o 1,6-diisocianatohexano en reacciones separadas con
- 25 A) al menos un poliesterpoliol de una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,3 y un peso molecular promediado en número de 300 a 3000 g/mol, preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales, tratándose en el caso de los alcoholes polifuncionales, en al menos el 30 % en peso con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales, de dioles alifáticos ramificados, o bien
- B) al menos un policaprolactonapoliéster de una funcionalidad promedio de 2,0 a 3,0 y un peso molecular promediado en número de 176 a 2000 g/mol,
- 30 a temperaturas de 20 a 200 °C con mantenimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4 : 1 a 200 : 1, y los prepolímeros así obtenidos se mezclan entre sí de manera que la proporción del componente poliéster A) en la cantidad total de los componentes poliéster que han reaccionado A) y B) asciende a del 15 % al 70 % en peso.
- 35 4. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato con un contenido en NCO del 2,8 % al 18,0 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de 1,9 a 3,0 y una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 3000 mPas a 23 °C, **caracterizado porque** se hacen reaccionar 1,5-diisocianatopentano y/o 1,6-diisocianatohexano en varias reacciones individuales con mezclas de
- 40 A) al menos un poliesterpoliol de una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,3 y un peso molecular promediado en número de 300 a 3000 g/mol, preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales, tratándose en el caso de los alcoholes polifuncionales, en al menos el 30 % en peso con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales, de dioles alifáticos ramificados, con
- B) al menos un policaprolactonapoliéster de una funcionalidad promedio de 2,0 a 3,0 y un peso molecular promediado en número de 176 a 2000 g/mol,
- 45 a temperaturas de 20 a 200 °C con mantenimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4 : 1 a 200 : 1, y los prepolímeros así obtenidos se mezclan entre sí de manera que la proporción del componente poliéster A) en la cantidad total de los componentes poliéster que han reaccionado A) y B) asciende a del 15 % al 70 % en peso.
- 50 5. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato con un contenido de NCO del 2,8 % al 18,0 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de 1,9 a 3,0 y una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 3000 mPas a 23 °C, **caracterizado porque** se hacen reaccionar 1,5-diisocianatopentano y/o 1,6-diisocianatohexano en reacciones separadas con
- i) una mezcla/mezclas de
- 55 A) al menos un poliesterpoliol de una funcionalidad promedio de 1,9 a 2,3 y un peso molecular promediado en número de 300 a 3000 g/mol, preparado a partir de ácidos dicarboxílicos alifáticos y/o sus anhídridos con cantidades en exceso de alcoholes polifuncionales, tratándose en el caso de los alcoholes polifuncionales, en

al menos el 30 % en peso con respecto a la cantidad total de alcoholes polifuncionales, de dioles alifáticos ramificados, con

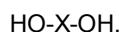
B) al menos un policaprolactonapoliéster de una funcionalidad promedio de 2,0 a 3,0 y un peso molecular promediado en número de 176 a 2000 g/mol,

- 5 y
 ii) al menos un poliesterpoliol de acuerdo con A,
 y/o
 iii) al menos un poliesterpoliol de acuerdo con B,

10 a temperaturas de 20 a 200 °C con mantenimiento de una relación en equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos hidroxilo de 4 : 1 a 200 : 1 y los prepolímeros así obtenidos se mezclan entre sí de manera que la proporción del componente poliéster A) en la cantidad total de los componentes poliéster que han reaccionado A) y B) asciende a del 15 % al 70 % en peso.

15 6. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la proporción del componente poliéster A) con respecto a la cantidad total de los componentes poliéster usados A) y B) asciende a del 20 % al 65 % en peso.

7. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el caso de los dioles alifáticos ramificados usados para la preparación del componente A) se trata de los de fórmula general



20 en la que X representa un resto alquilo o alquenilo ramificado con 3 a 36 átomos de C.

25 8. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** en el caso del componente A) se trata de poliesterpolioles a base de ácido succínico y/o ácido adípico, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerol y/o 1,1,1-trimetilolpropano, así como los dioles alifáticos ramificados 1,3-butanodiol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol y 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexanodiol.

9. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** en el caso del componente B) se trata de poliesterpolioles que se prepararon mediante polimerización con apertura de anillo a partir de ϵ -caprolactona con el uso de 1,4-butanodiol, dietilenglicol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, glicerol y/o 1,1,1-trimetilolpropano como molécula iniciadora.

30 10. Procedimiento para la preparación de prepolímeros que presentan grupos isocianato de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** a continuación de la reacción o bien del mezclado se separa el exceso de los diisocianatos monoméricos que no han reaccionado, mediante destilación de capa delgada de los prepolímeros que presentan grupos isocianato.

35 11. Prepolímeros que presentan grupos isocianato con un contenido de NCO del 2,8 % al 18,0 % en peso, una funcionalidad isocianato promedio de 1,9 a 3,0 y una viscosidad medida según la norma DIN EN ISO 3219 de como máximo 3000 mPas a 23 °C, que pueden obtenerse según un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.

12. Uso de los prepolímeros que presentan grupos isocianato de acuerdo con la reivindicación 11 como componentes de partida en la preparación de plásticos de poliuretano.

40 13. Agentes de revestimiento que contienen prepolímeros que presentan grupos isocianato de acuerdo con la reivindicación 11.

14. Sustratos revestidos con agentes de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 13.

15. Cuerpos moldeados que contienen prepolímeros que presentan grupos isocianato de acuerdo con la reivindicación 11.