



10 ES	11 21	NUMERO 453056	12 A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION	

- 5 NOV. 1976

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 50 156.8	7.11.75	República Federal Alemana.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C08G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	----------------------------------------	--------------------------------------

24 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE MEZCLAS DE POLIISOCIANATO CON GRUPOS ISOCIANATO BLOQUEADOS.

71 SOLICITANTE (S)
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

72 INVENTOR (ES)
Tilo Burkhardt, Manfred Schönfelder.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
GOMEZ-ACEBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de nuevas mezclas de poliisocianato con grupos isocianato bloqueados, a los aglutinantes que contienen estas mezclas de poliisocianato así como al empleo de las nuevas mezclas de poliisocianato como componente isocianato en lacas de 5 cochuración de poliuretano.

Los poliisocianatos con grupos isocianato bloqueado así como su empleo en las lacas de poliuretano ya son conocidos (véase, por ejemplo, KUNSTSTOFF-HANDBUCH, tomo VII, Polyurethane, 10 Carl Hanser Verlag München (1966), páginas 11-13, 21 y s.). Para el empleo de tales poliisocianatos bloqueados en las lacas de poliuretano se le imponen a los poliisocianatos bloqueados las siguientes exigencias principales:

- 1) temperaturas de disociación relativamente bajas con un tiempo 15 de cochuración lo más corto posible,
- 2) ninguno o sólo un amarilleamiento muy ligero al cochurar y una sobrecochuración de breve tiempo,
- 3) una compatibilidad lo más universal posible con los reactantes,
- 20 4) un agente de bloqueo poco tóxico o, mejor aún, no tóxico con un peso molecular lo más reducido posible para que no llegue demasiado lastre a la laca y durante la cochuración al aire de salida.

Los poliisocianatos bloqueados o bien los sistemas 25 disociadores del actual estado de la técnica, sin embargo, sólo cumplen en parte las exigencias arriba mencionadas. Los poliuretanos a base de poliisocianatos aromáticos bloqueados con fenol tienden, por ejemplo, a amarillear y presentan una mala resistencia a los agentes atmosféricos. Los poliisocianatos alifáticos 30 o bien cicloalifáticos no presentan esta desventaja, pero,

sin embargo, no se han hallado aún poliisocianatos bloqueados con grupos isocianato alifáticamente ligados, que prácticamente sean compatibles con todos los compuestos polihidroxílicos usuales en la química de los poliuretanos. Tampoco los poliisocianatos bloqueados de la publicación alemana DOS 2 342 603 cumplen todas las exigencias de la práctica con respecto a su compatibilidad con los compuestos polihidroxílicos (véanse los ejemplos comparativos 1 y 8). Una desventaja no despreciable de los poliisocianatos bloqueados de la publicación alemana DOS 2 342 603 es además la circunstancia de que para su obtención ha de disponerse de un biuret poliisocianato libre de monómeros que, a su vez, sólo se puede obtener mediante una operación de dos etapas relativamente complicada (preparación de una mezcla de biuret poliisocianato y diisocianato monómero y ulterior eliminación del diisocianato monómero).

Mediante la presente invención se señala una vía considerablemente más simplificada en comparación con el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 342 603 para la obtención de poliisocianatos bloqueados con grupos isocianato alifática o bien cicloalifáticamente ligados, que satisface en forma óptima todas las exigencias de la práctica mencionadas más arriba bajo 1) - 4).

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de mezclas de poliisocianato con grupos isocianato bloqueados, fácilmente solubles en disolventes para lacas, caracterizado porque compuestos polihidroxílicos del peso molecular 62 hasta unos 300, o mezclas de compuestos polihidroxílicos con un peso molecular medio de 62 a aproximadamente 300 se hacen reaccionar con 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato bajo formación de una mezcla de reacción que presenta grupos uretano y grupos isocianato libres, habiéndose

seleccionado las proporciones cuantitativas de los reactantes, de manera que en la mezcla de reacción, por grupo hidroxilo, estén presentes 2-12 grupos isocianato, y los grupos isocianato de la mezcla de reacción se bloquean por reacción con agentes de bloqueo con grupos metileno reactivos con respecto a los grupos isocianato.

Objeto de la presente invención es también una mezcla estable al almacenamiento a temperatura ambiente adecuada como aglutinante para lacas de cochuración, conteniendo

- 10 a) como mínimo un compuesto polihidroxílico del peso molecular entre 400 y 50.000, en caso dado en mezcla con compuestos polihidroxílicos de un peso molecular inferior a 400 y
- 15 b) un componente poliisocianato con grupos isocianato bloqueados, correspondiendo las proporciones cuantitativas de los componentes a) y b) a una proporción equivalente entre los grupos hidroxilo del componente a) y los grupos isocianato bloqueados del componente b) de 0,8 : 1 hasta 1,6 : 1, caracterizado porque como componente b) se emplea una mezcla de poliisocianato obtenible según este procedimiento.

20 Objeto de la presente invención es, finalmente, también el empleo de las mezclas de poliisocianato con grupos isocianato bloqueados, obtenibles según este procedimiento, como componente poliisocianato en lacas de cochuración de poliuretano.

25 Productos de partida para el procedimiento de la presente invención son:

- 1) 3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato, denominado a continuación también "isoforondiisocianato" o "IPDI";

2) compuestos polihidroxílicos con un peso molecular entre 62 y unos 300 o bien las mezclas de los compuestos polihidroxílicos con un peso molecular medio de 62 hasta unos 300;

5 3) agentes de bloqueo con agrupaciones C-H reactivas con respecto a los grupos isocianato.

10 Compuestos polihidroxílicos adecuados para el procedimiento de la presente invención son todos los polioles arbitrarios, en caso dado llevando puentes éter, especialmente los di- o trioles con grupos hidroxilo alifática o cicloalifáticamente ligados, con el peso molecular entre 62 y unos 300, preferentemente 62 hasta 200, tales como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butilenglicol, pentandiol y neopentilglicol, tioles, por ejemplo, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, 1,2,6-
15 hexantriol y glicerina. Estos polioles de bajo peso molecular se pueden emplear solos o en mezcla. Tienen especial preferencia los trioles, tales como especialmente trimetilolpropano.

20 La reacción entre el IPDI y el poliol de bajo peso molecular se realiza preferentemente bajo ausencia de un disolvente. Sin embargo, también se puede realizar en disolventes que no contengan átomos de hidrógeno activos, por ejemplo, en acetato de etilo, acetato de butilo, metiletilcetona, tolueno, xileno, etc.

25 Para la reacción se emplean el IPDI y el poliol de bajo peso molecular en tales cantidades, de manera que la proporción de equivalencia entre NCO y OH ascienda a 2-12, preferentemente 4-12.

30 El tiempo de reacción asciende por lo general desde unos 15 minutos hasta 4 horas con una temperatura de reacción de unos 50 hasta 150°C, preferentemente 80-100°C.

En esta reacción se hacen reaccionar todos los grupos OH del poliol de bajo peso molecular con el IPDI, mientras el compuesto isocianato en exceso no reacciona. Para acelerar la reacción NCO-OH se le pueden agregar también catalizadores a la
5 mezcla de reacción. Como catalizadores entran en consideración los compuestos de metal orgánicos, especialmente los compuestos orgánicos de estaño, preferentemente las sales de estaño-(II) de los ácidos carboxílicos, tales como acetato de estaño(II), laurato de estaño(II), y las sales de estaño dialquílico de
10 ácidos carboxílicos, tales como, por ejemplo, diacetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, maleato de estaño dibutílico o diacetato de estaño dioctílico.

Según la presente invención se da, sin embargo, preferencia a una reacción libre de catalizador.

15 Una gran ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en el hecho de que el producto de reacción obtenido por reacción de un diisocianato con un poliol de bajo peso molecular en la proporción NCO/OH preferente según la presente invención de 4 a 12 no se ha de tratar ulteriormente con
20 el fin de separar los monómeros mediante una destilación de capa delgada o por extracción del disolvente.

El producto de adición de IPDI con el poliol de bajo peso molecular, obtenido de esta manera, se hace más bien reaccionar directamente con un agente bloqueador para los isocianatos. Teóricamente, se debiera emplear el agente bloqueador de
25 isocianato en una cantidad de 1 mol por equivalente de isocianato, pero, sin embargo, es conveniente emplear aproximadamente un 98 hasta 110 % de la cantidad teóricamente necesaria de agente bloqueador.

30 De los agentes bloqueadores conocidos por la literatu-

ra tienen preferencia los compuestos metilen-activos, tales como, por ejemplo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, acetoacetato de etilo y acetilacetona; con especial preferencia se emplea el malonato de dietilo, ya que éste presenta muchas ventajas con respecto a su velocidad de disociación, compatibilidad, reducida tendencia al amarilleamiento y fisiología. La reacción bloqueadora se cataliza por compuestos alcalinos orgánicos, por ejemplo, etilato sódico, malonato sódico. Se dan preferencia a los compuestos alcalinos que son solubles en el agente de bloqueo malonato de dietilo. Un catalizador preferente según la presente invención es fenolato sódico. El catalizador se emplea preferentemente en una cantidad de un 0,1 % hasta 2 %, con especial preferencia un 0,1 hasta 0,5 %, referido al peso total de los componentes de reacción.

La adición del malonato de dietilo al IPDI modificado por parcial reacción con un poliol de bajo peso molecular se efectúa preferentemente bajo nitrógeno y bajo exclusión de humedad.

Preferentemente se realiza la reacción de la presente invención disolviendo el catalizador en el malonato de dietilo y goteando en forma continua la mezcla de isocianato. La temperatura sube así de temperatura ambiente (temperatura de partida preferente) hasta unos 80-90°C. En lo posible, no se debiera sobrepasar un límite de temperatura superior de 95°C, ya que entonces habría que contar con reacciones secundarias incontrolables que originan coloreamientos y una reticulación que origina un indeseado aumento de la viscosidad.

La adición del isocianato modificado se puede realizar, por ejemplo, en el transcurso de 1 a 2 horas para aprovechar totalmente la eficacia del catalizador. Para lograr un bloqueo

lo más completo posible se realiza la ulterior reacción a unos 90°C. Según el volumen del preparado habrá terminado la reacción de bloqueo después de unas 2 a 3 horas, es decir, el contenido de grupos isocianato libre ha bajado a menos de un 0,5 % en peso. El valor NCO baja, entre otros por la reacción ulterior, a temperatura ambiente en el plazo de pocos días a 0.

Es sorprendente que con el catalizador preferente según la presente invención, el fenolato sódico, se logren obtener productos de adición de isocianato bloqueado relativamente viscosos, ya que el fenolato sódico es un catalizador conocido para las reacciones de trimerización de isocianato.

Era, por lo tanto, de esperar que bajo las condiciones de reacción dadas se formasen unos productos con contenido isocianurato asimismo extraordinariamente faltos de unidad y de difícil solubilidad. Sorprendentemente se ha descubierto, sin embargo, que en forma reproducible se obtienen productos de adición de éster malónico de viscosidad relativamente moderada, pero muy fácilmente solubles en disolventes para lacas.

La forma de ejecución descrita del procedimiento de la presente invención para la obtención de los componentes isocianato bloqueados es un procedimiento de dos etapas. En la primera etapa se efectúa la modificación del IPDI mediante reacción parcial del isocianato con un poliol de bajo peso molecular efectuándose el bloqueo en una reacción a continuación. Como en la reacción de bloqueo el isocianato modificado se agrega convenientemente al agente de bloqueo, se está obligado al empleo de dos recipientes de reacción.

Según una segunda forma de ejecución preferente del procedimiento de la presente invención, se puede obtener el componente isocianato bloqueado también en un procedimiento de

un solo recipiente de los componentes individuales IPDI, poliol de bajo peso molecular, malonato de dietilo y el catalizador alcalino, obteniéndose sorprendentemente unos productos más claros, sólo moderadamente más viscosos, que ya no presentan ninguna tendencia hacia el rojo como suele suceder, de caso en caso, en el procedimiento de dos etapas.

En la estequiometría de los productos de partida no varía nada en comparación con el procedimiento de dos etapas. En una forma preferente la segunda forma de ejecución del procedimiento de la presente invención se disuelve el catalizador, por ejemplo, el fenolato sódico, en el agente bloqueador a la concentración de isocianato fácilmente de calcular aún existente después de la formación del producto de adición de poliol/IPDI y se emplea convenientemente de nuevo una cantidad en agente bloqueador entre un 98 % y un 110 % de la cantidad teóricamente necesaria.

A la solución del catalizador en el agente de bloqueo se le agrega entonces una cantidad de poliol de bajo peso molecular, que corresponda a una proporción entre NCO/OH de como mínimo 2, preferentemente 4-12. Aquí no tiene importancia si el poliol empleado en la solución del catalizador se disuelve o no en el agente de bloqueo a temperatura ambiente. En esta solución o bien mezcla, compuesta del agente de bloqueo, catalizador y poliol de bajo peso molecular se gotea a continuación el IPDI, preferentemente bajo agitación. La temperatura de reacción sube aquí de temperatura ambiente (temperatura de partida preferente) a unos 80-90°C, no debiéndose, también aquí, sobrepasar un límite de temperatura superior a los 95°C. La adición del IPDI se efectúa convenientemente durante un período de 1 a 2 horas. La ulterior reacción a 90°C se puede interrumpir con un contenido

en NCO libre de un 0,5 % en peso. Ha terminado generalmente después de 2 a 3 horas.

Naturalmente, se puede modificar el procedimiento de la presente invención también en el sentido de hacer reaccionar la cantidad total del polioliol con una cantidad parcial del IPDI en una primera etapa y agregar, una vez terminada la reacción, el agente de bloqueo y el catalizador. A continuación se gotea en esta solución la cantidad restante de IPDI y se termina la reacción de bloqueo.

El producto de adición de IPDI/polioliol bloqueado, obtenido según el procedimiento de la presente invención, cumple en forma óptima las exigencias impuestas a un componente isocianato bloqueado en las lacas de cochuración de un solo componente de poliuretano y suministra, junto con compuestos que lleven átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, con una compatibilidad universal, unas lacas y pinturas de alta calidad.

Los productos del procedimiento de la presente invención representan valiosos componentes poliisocianato para las lacas de cochuración de poliuretano. En este empleo preferente de los productos del procedimiento de la presente invención se combinan éstos, para la obtención de un aglutinante reticulable bajo calor, con los compuestos como mínimo difuncionales en el sentido de la reacción de adición de isocianato en sí conocidos, con grupos reactivos con respecto a grupos isocianato, preferentemente grupos hidroxilo. Aquí se seleccionan las proporciones cuantitativas de los componentes preferentemente, de manera que en el aglutinante estén presentes por grupo reactivo con respecto al isocianato del componente mencionado en último lugar 0,8 hasta 1,6, preferentemente 1,0 a 1,1 de grupos isocianato bloquea

dos con compuestos activos con respecto al metileno. Ya en la preparación de los aglutinantes de la presente invención se pueden emplear simultáneamente los disolventes para lacas, que de todas maneras habrán de ser necesarios para su ulterior empleo.

5 Los compuestos presentes en el aglutinante de la presente invención conteniendo como mínimo dos átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato presentan por lo general un peso molecular de unos 400 hasta 50.000, preferentemente 400 hasta 4000. El empleo simultáneo de polioles de bajo
10 peso molecular con un peso molecular inferior a 400, sin embargo, también es posible. Lo esencial es solamente que los compuestos empleados no sean volátiles bajo las condiciones de co-churación.

15 Compuestos preferentes con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato son los poliésterpolioles en sí conocidos con un peso molecular desde 400 hasta 4000 y un índice hidroxilo de 80 a 600, los poliéterpolioles del peso molecular 400 a 4000 y un índice hidroxilo de 50 a 600, así como
20 los poliácridatos que llevan grupos hidroxilo con el peso molecular 400 hasta 50.000, especialmente 1000 hasta 10.000, con un índice hidroxilo de unos 8 hasta 300.

Además de estos compuestos polihidroxílicos preferentes también entran en consideración según la presente invención, por ejemplo, los compuestos arbitrarios que lleven grupos amino
25 como mínimo difuncionales, grupos tiol o grupos carboxilo, tales como, por ejemplo, polihidroxipoliacetales, polihidroxipolicarbonatos, polihidroxipoliésteramidas o politioéteres que lleven grupos hidroxilo en posición final o grupos sulfhidrilo.

30 Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reac-

ción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica, y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo, por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos sean mencionados:

ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azeláico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico, anhídrido glutárico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dímeros y trímeros, tales como ácido oleico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, tereftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandirol-(1,6), octandirol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil-1,3-propandirol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílico, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo, ϵ -caprolactona o ácidos hi-

droxicarboxílicos, por ejemplo, ácido ω -hidroxicapróico.

También los poliéteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epiclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de BF_3 , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3), trimetilolpropano, 4,4'-dihidroxidifenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliéteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos poliéteres que muestran principalmente (hasta un 90 % en peso referido a todos los grupos OH existentes en el poliéter) grupos OH primarios. También se pueden emplear los poliéteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilonitrilo en presencia de poliéteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

De entre los poliéteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de tiodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioéteres mixtos, ésteres de poli-

ticóeter, ésteramidas de politioéter.

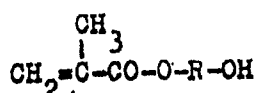
Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenil-metilmetano, hexandiol y formaldehido. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquéllos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propan-diol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

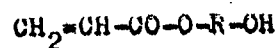
Entre las poliésteramidas y poliamidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, polivalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, polivalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los condensados lineales.

También se pueden emplear según la presente invención los compuestos polihidroxílicos que ya contienen grupos uretano o úreas, así como los polioles naturales, en caso dado modificados, tales como aceite de ricino, carbohidratos, féculas. Asimismo se pueden utilizar los productos de adición de óxidos alquilénicos con resinas de fenol-formaldehido o también con resinas de úrea-formaldehido.

Los poliacrilatos que llevan grupos hidroxilo asimismo preferentes junto con los poliéterpolioles y poliésterpolioles se obtienen por polimerización de compuestos de fórmula general



o bien



5 donde R significa un resto alquileo inferior con 2 a 6 átomos de carbono o por copolimerización de estos compuestos con otros compuestos etilénicamente insaturados copolimerizables con 2 a 10 átomos de carbono en la molécula (por ejemplo, estireno, ácido acrílico, fumarato dibutílico, ácido metacrílico, acrilato, metacrilato, etileno, propileno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, isopreno y acetato de vinilo). El número de grupos OH en la molécula de los homopolímeros o de los copolímeros de esta clase se puede encontrar, en dependencia de la clase del o de los monómeros de partida empleados así como del grado de polimerización, dentro de un amplio margen, pero preferentemente se emplean, sin embargo, en los aglutinantes de la presente invención polímeros con 2-20 grupos OH, en una forma especialmente preferente según la presente invención polímeros con 4 a 12 grupos OH en la molécula.

20 Como ejemplos especiales de polímeros de esta clase, que se pueden emplear, son los homopolímeros de los compuestos de las fórmulas anteriores con un grado de polimerización de unos 5 a 15 y los copolímeros de los compuestos de las fórmulas anteriores con uno o varios monómeros monoetilénicamente insaturados polimerizables, encontrándose el contenido en compuestos de las fórmulas anteriores en los copolímeros en aproximadamente un 5 a 95 partes en peso y el peso molecular de los copolímeros dentro de los márgenes arriba mencionados. Estos polímeros del tipo acrílico se pueden obtener según procedimientos que se describen, por ejemplo, en la patente US 3 028 367.

30 Preferentemente se emplea simultáneamente, como ya se ha mencionado, en la preparación de los aglutinantes por mezcla de los componentes poliisocianato con los componentes que llevan

grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato un disolvente de laca o bien una mezcla de disolventes de laca. Preferentemente se mantiene este disolvente o bien esta mezcla de disolventes en el aglutinante hasta su empleo. Sin embargo, también es posible, meramente con el fin de una mezcla más íntima de los componentes del aglutinante, emplear simultáneamente un disolvente y separar éste a continuación por destilación, con lo que se obtiene una mezcla de aglutinantes lista para su uso en forma libre de disolventes, que se puede disolver de nuevo en cualquier momento arbitrario ulterior en disolventes para lacas.

Disolventes adecuados son, por ejemplo, tolueno, xileno, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de etilenglicol-monoetiléter, metiletilcetona o metilisobutilcetona o bien las mezclas arbitrarias de tales disolventes.

En las lacas listas para su uso empleándose el aglutinante de la presente invención se encuentran los disolventes por lo general en tales cantidades, de manera que el contenido en componentes de aglutinante no volátiles no sea inferior a un 20 % en peso y, preferentemente, ascienda aproximadamente a un 30 - 50 % en peso.

A las lacas y pinturas a base de los aglutinantes de la presente invención se les pueden agregar, según necesidad, aditivos tales como catalizadores del endurecimiento, pigmentos, colorantes y fluidificantes.

Las lacas y las pinturas preparadas empleando los aglutinantes de la presente invención se pueden almacenar como lacas de coahuración de un solo componente de poliuretano durante largo tiempo como tales a temperatura ambiente, sin que se presente una formación de gel u otras variaciones indeseadas. Se pueden diluir según necesidades a una concentración adecuada y

aplicar según los procedimientos usuales, por ejemplo, por pulverización o aplicación a brocha y calentar a temperaturas de, generalmente, 100-150°C, preferentemente 120 a 130°C, para endurecer la película aplicada.

5 Las lacas se pueden emplear como agentes de revestimiento para las imprimaciones o capas de recubrimiento de los más distintos sustratos.

10 Las películas endurecidas formadas con ellos presentan unas excelentes e igualadas propiedades mecánicas y químicas así como resistencia a los agentes atmosféricos, especialmente dureza, alta elasticidad al impacto y un excelente y duradero brillo sin fenómenos de amarilleamiento.

15 Las mezclas de poliisocianato con grupos isocianato bloqueados, obtenibles según el procedimiento de la presente invención, son especialmente adecuados debido a su compatibilidad universal con todos los compuestos que lleven átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato, industrialmente importantes, así como la reducida temperatura de disociación, entendiéndose bajo esta temperatura aquélla, bajo la
20 cual las mezclas de poliisocianato bloqueadas en combinación con compuestos que llevan grupos reactivos con respecto a grupos isocianato bajo disociación del agente de bloqueo reaccionan con los compuestos con grupos reactivos con respecto a los grupos isocianato, de aproximadamente 120-130°C, por ejemplo, también
25 como aditivo para otros sistemas de lacas, donde estén presentes componentes aglutinantes con átomos de hidrógeno activos, para mejorar en forma óptima sus propiedades, especialmente con respecto al brillo, dureza, elasticidad al impacto y resistencia al amarilleamiento.

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo empleando el poliisocianato según el ejemplo 2 de la publicación alemana DOS 2.342.603)

La solución obtenida según el ejemplo 2 de la publicación alemana DOS 2 342 603 de un biuret poliisocianato con grupos isocianato bloqueados por éster dietílico del ácido malónico se combina con los poliésteres resumidos a continuación en una proporción de equivalencia NCO/OH de 1 : 1. La mezcla se diluye con una mezcla de disolventes de partes en volumen iguales de acetato de etilglicol/xileno, en cada caso hasta una viscosidad de 200 cP/20°C y a continuación se cochura como laca clara y en forma pigmentada con pigmento blanco de dióxido de titanio, usual en el mercado, en cada caso durante 30 minutos a 120°C.

15 Poliéster I Poliéster a base de 31,9 partes en peso de ácido ftálico, 2,1 partes en peso de anhídrido de ácido maléico, 23,7 partes en peso de ácido -etilhexánico, 11,1 partes en peso de ácido adípico y 43,7 partes en peso de trimetilolpropano (índice OH 160-165)

20 Poliéster II Poliéster a base de 48,5 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico, 20,5 partes en peso de anhídrido de ácido maléico y 51,2 partes en peso de trimetilolpropano (índice OH 250-270)

25 Poliéster III Poliéster a base de 43,9 partes en peso de ácido adípico, 10,6 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico, 17,5 partes en peso de propilenglicol-1,2, 42,6 partes en peso de trimetilolpropano y 3,2 partes en peso de destilado previo de trimetilolpropano (índice OH 280-300)

- 5 Poliéster IV Poliéster a base de 58 partes en peso de ácido adípico, 6,3 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico, 21 partes en peso de anhídrido de ácido maléico, 38,4 partes en peso de propilenglicol-1,2, 13,9 partes en peso de trimetilolpropano y 4,5 partes en peso de destilado previo de trimetilolpropano (índice OH 160-175)
- 10 Poliéster V Poliéster a base de 41,8 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico, 7,6 partes en peso de trimetilolpropano, 16,7 partes en peso de hexandiol-1,6 y 33,9 partes en peso de bisfenol A hidrogenado (índice OH 65-70)

	Laca clara	Laca pigmentada
15 a) Poliéster I	clara	mate
b) Poliéster II	clara	brillante
c) Poliéster III	clara	mate
d) Poliéster IV	turbia	mate
e) Poliéster V	turbia	mate
f) Poliéster I + II	clara	mate

20 La tabla indica claramente que el biuret poliisocianato bloqueado con éster malónico empleado como comparación no es universalmente compatible con los poliésterpolioles y que, ante todo, los preparados de laca pigmentados son inservibles con excepción de uno.

25 Ejemplo 2

En un matraz de 3 cuellos de 4 l de capacidad, dotado de agitador, termómetro interior y refrigerador de reflujo y protegido bajo nitrógeno, se introducen 134 g (1 mol) de trimetilolpropano en 2,664 kg (12 moles) de isoforondiisocianato (propor-

ción NCO/OH = 8 : 1) y la mezcla de reacción se agita durante 30 minutos a 90°C. El contenido en NCO del isoforondiisocianato modificado con trimetilolpropano se encuentra a continuación en un 31,3 % en peso.

5 En un matraz de 3 cuellos de 1 litro de capacidad, dotado de agitador, termómetro interior y refrigerador y protegido con nitrógeno, se disuelven a temperatura ambiente 2,7 g de fenolato sódico (NaOPh) en 394 g (2,46 moles) de malonato de dietilo. A la solución se gotean en el transcurso de 40 minutos
10 300 g del isocianato modificado (31,3 % en peso = 2,24 equivalentes NCO).

 Por la reacción exotérmica sube la temperatura interior del matraz a unos 80°C. Se sigue agitando durante 2 horas a 90°C y la reacción de bloqueo se interrumpe con un contenido
15 en NCO de un 0,1 % en peso.

Ejemplo 3

 En un matraz de 3 cuellos de 4 l de capacidad, dotado de agitador, termómetro interior y refrigerador de reflujo, y que se ha protegido con nitrógeno, se introducen 268 g (2 moles)
20 de trimetilolpropano en 2,664 kg (12 moles) de isoforondiisocianato (proporción NCO/OH = 4 : 1) y la mezcla de reacción se agita durante 4 horas a 90°C. Mediante titración se determina a continuación el contenido en NCO en un 26,3 % en peso.

 En un matraz de 3 cuellos de 1 litro de capacidad, dotado de agitador, termómetro interior y refrigerador de reflujo,
25 y protegido con nitrógeno, se disuelve a temperatura ambiente 2,5 g de NaOPh en 316 g de malonato de dietilo (1,96 moles). A la solución se gotean en el transcurso de 30 minutos 300 g del isocianato modificado (26,3 % en peso de NCO = 1,88 equivalentes NCO). Por la reacción exotérmica sube la temperatura inte
30

rior del matraz a aproximadamente 75°C. Se sigue agitando durante 2,5 horas a 90°C y la reacción se interrumpe con un contenido en NCO de $\leq 0,1\%$ en peso.

Ejemplo 4

5 En un matraz de 3 cuellos de 4 l de capacidad, dotado de agitador, termómetro interior y refrigerador y protegido con nitrógeno, se introducen 89,8 g (0,67 moles) de trimetilolpropano en 2,664 g (12 moles) de isoforondiisocianato (proporción NCO/OH = 12 : 1) y se agita durante 1 hora a 90°C. Por titración
10 se determina a continuación el contenido en NCO en un 33,8 % en peso.

En un matraz de 3 cuellos de 1 litro de capacidad, dotado de agitador, termómetro interior y refrigerador de reflujo y protegido con nitrógeno, se disuelven a temperatura ambiente 2,8 g de NaOPh en 408 g (2,55 moles) de malonato de dietilo.
15 A la solución se gotean en el transcurso de 60 minutos 300 g del isocianato modificado (33,8 % en peso de NCO = 2,41 equivalentes NCO). Por la reacción exotérmica sube la temperatura del interior del matraz a unos 90°C. Se sigue agitando durante 2 horas a
20 90°C y la reacción se interrumpe con un contenido en NCO de $\leq 0,2\%$ en peso.

Ejemplo 5

En un matraz de 3 cuellos de 1 litro de capacidad, dotado de agitador, termómetro interior y refrigerador de reflujo y protegido con nitrógeno, se disuelven 2,2 g de fenolato
25 sódico en 315,6 g (1,97 moles) de malonato de dietilo a temperatura ambiente. A la solución se agregan 11,2 g (1/12 moles) de trimetilolpropano y a continuación se gotean en el transcurso de 45 minutos 222 g (1 mol) de isoforondiisocianato. Sube así

la temperatura de reacción a unos 90°C. Se agita aún durante 2 horas a 90°C y la reacción se interrumpe con un contenido en NCO de un 0,4 % en peso. Por ulterior reacción a temperatura ambiente baja el contenido en NCO en pocos días a 0.

5 Ejemplo 6

Análogo al ejemplo 1 se comprueban los componentes isocianato bloqueados obtenidos según el ejemplo 2 - 6 con respecto a su compatibilidad y pigmentabilidad. En todos los casos se obtuvieron películas y aplicaciones claras y brillantes con alto valor de calidad.

Ejemplo 7

En los ejemplos 7 y 8 a continuación se emplean los siguientes compuestos polihidroxílicos:

15 Compuesto polihidroxílico VI Poliéster a base de 25,8 partes en peso de ácido isoftálico, 25,8 partes en peso de ácido ftálico, 20,8 partes en peso de trimetilolpropano y 27,5 partes en peso de hexandiol (índice OH 165)

20 Compuesto polihidroxílico VII \cong Poliéster I

Compuesto polihidroxílico VIII Mezcla de 60 % en peso de polihidroxipoliacrilato (A) y 40 % en peso de poliésterpoliol (B) (índice OH: 100).

A: Copolímero de estireno, acrilato de butilo, hidroxibutylmeta-
acrilato y ácido acrílico

5 B: 22 partes de C₁₈-ácido graso sintético ramificado, 22 partes
de ácido benzóico, 29,8 partes de anhídrido de ácido ftálico,
1,7 partes de anhídrido de ácido maléico, 16,2 partes de
trimetilolpropano y 16,8 partes de pentaeritrita.

En la tabla 1 a continuación se han resumido las com-
binaciones de laca así como sus propiedades de película.

Tabla 1

Compuesto polihidroxílico VI, solución al 70 %	143,0	133,0	134,0	133,0	134,0
Compuesto polihidroxílico VII, solución al 75 %	278,0	288,3	167,0	193,3	129,9
Compuesto polihidroxílico VIII, solución al 60 %	1,9	1,9	212,4	1,9	1,6
Disolvente llll ¹⁾	-	-	1,6	95,0	82,5
Aceite de silicona usual (humectador) al 10 % ²⁾	119,8	119,8	84,6	119,8	84,6
Pigmento blanco de titanio usual (Rutilo)	7,8 ⁴⁾	5,6	0,8	2,2	0,7
Polisocianato bloqueado al 75 % en EGA/xileno 1:1 ³⁾	25 ⁵⁾	11,5	<10	<10	<10
NCO/OH 1:1;35 % de aglutinante	0011 ⁶⁾	0022	0022	1121	0011
Elasticidad (valor E después de 1 ^d)	3 H	2 H	2 H	3 H	3 H
Indentación al impacto después de 1 ^d	>6 meses	>6 meses	14 meses	>6 meses	>4 meses
Resistencia a los disolventes después de 1 ^d					
Dureza de lápiz después de 1 ^d					
Estabilidad a temperatura ambiente y 50°C					

Las películas se cocuraron 35'/130°C.

Base placas de vidrio o bien chapa de aluminio 0,5 mm.

1) Acetato de etilo/etilenglicolmonoetiléter-acetato/acetato de butilo/xileno

2) en disolvente llll

3) isocianato bloqueado según el ejemplo 2

4) mm de indentación

5) $\frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$

6) 1 minuto con tolueno, acetato de etilo, EGA, acetona

0 = insoluble e invariado, 1 = superficialmente algo arañable,

2 = arañable, 3 = ligeramente arañable, 4 = se esponja.

Tabla 1

Compuesto polihidroxílico VI, solución al 70 %	143,0		
Compuesto polihidroxílico VII, solución al 75 %		133,0	
Compuesto polihidroxílico VIII, solución al 60 %			167,0
Disolvente llll ¹⁾	278,0	288,3	212,4
Aceite de silicona usual (humectador) al 10 % ²⁾	1,9	1,9	1,6
Pigmento blanco de titanio usual (Rutilo)	-	-	-
Poliisocianato bloqueado al 75 % en EGA/xileno 1:1 ³⁾	119,8	119,8	84,6
NCO/OH 1:1; 35 % de aglutinante			
Elasticidad (valor E después de 1 ^d)	7,8 ⁴⁾	5,6	0,8
Indentación al impacto después de 1 ^a	25 ⁵⁾	11,5	<10
Resistencia a los disolventes después de 1 ^d	0011 ⁶⁾	0022	0022
Dureza de lápiz después de 1 ^d	3 H	2 H	2 H
Estabilidad a temperatura ambiente y 50°C	>6 meses	>6 meses	4 mese

Las películas se cochuraron 35'/130°C.

Base placas de vidrio o bien chapa de aluminio 0,5 mm.

1) Acetato de etilo/etilenglicolmonoetiléter-acetato/acetato de butilo/xileno

2) en disolvente llll

3) isocianato bloqueado según el ejemplo 2

4) mm de indentación

5) $\sqrt{\text{kg cm}}$

6) 1 minuto con tolueno, acetato de etilo, EGA, acetona

0 = insoluble e invariado, 1 = superficialmente algo arañable,

2 = arañable, 3 = ligeramente arañable, 4 = se esponja.

	134,0		
		133,0	
167,0			
212,4	183,3	193,3	129,9
1,6	1,9	1,9	1,6
-	95,0	95,0	82,5
84,6	119,8	119,8	84,6
0,8	7,5	2,2	0,7
<10	<10	<10	<10
0022	1111	1121	0011
2 H	3 H	3 H	3 H
4 meses	>6 meses	>6 meses	>4 meses

Ejemplo 8 (ejemplo comparativo)

BPK 1: Poliisocianato bloqueado según la publicación alemana DOS
2 342 603

BPK 5: Poliisocianato bloqueado según el ejemplo 5.

5 Tabla 2

	Compuesto polihidroxiílico, VI solución al 70 %	143,0	143,0
	Disolvente llll	183,3	214,9
10	Aceite de silicona usual (humectador), al 10 % ²⁾	1,9	2,1
	Pigmento blanco de titanio (Rutilo)	95,0	102,5
	BPK 5, solución al 75 %	119,8	-
	BPK 1, solución al 85 %	-	123,5

15 Aspecto de las películas cochuradas: brillantes mate
NCO/OH 1 : 1, 35 % de aglutinante.

Ejemplo 9

En un matraz de 3 cuellos, de 1 litro de capacidad, dotado de agitador, termómetro interior y refrigerador de reflujo y protegido con nitrógeno, se reúnen 11,2 g (1/12 moles) de trimetilolpropano y 55,5 g (1/4 moles) de isoforondiisocianato y bajo agitación se calienta a 90°C. Después de 20 minutos se agregan 315,6 g (1,97 moles) de malonato de dietilo y 2,2 g de fenolato sódico. La temperatura baja aquí a unos 50°C. Con una velocidad lo más alta posible de agitación se sigue agitando durante 15 minutos sin calentar, a continuación se gotea el resto del isoforondiisocianato (166,5 g $\hat{=}$ 3/4 moles) tan continuamente, de manera que la temperatura interior del matraz no sobrepase los 90°C. Se sigue agitando aún durante 2 horas a 90°C y la reacción se interrumpe con un contenido en NCO de $\leq 0,2$ % en peso.

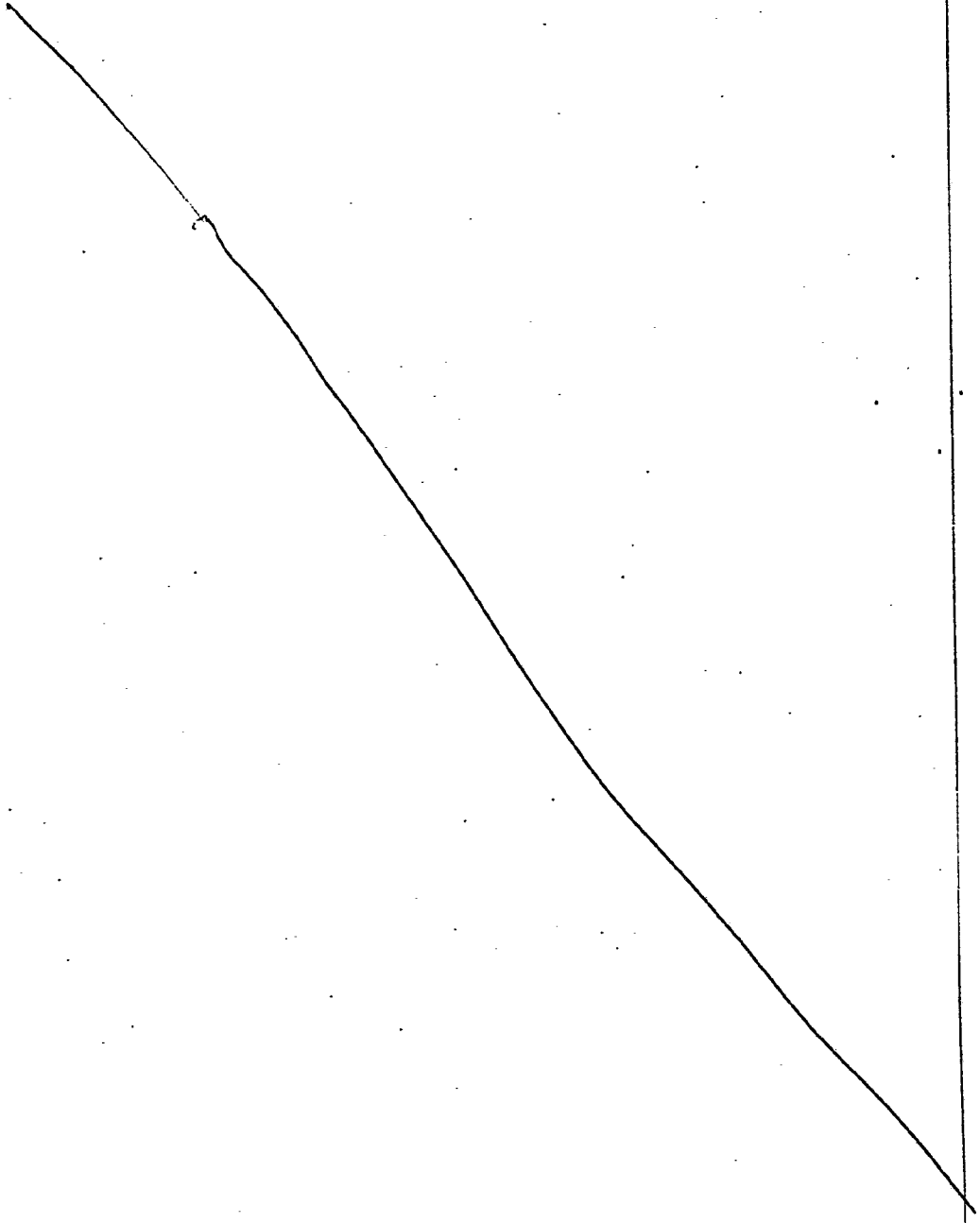
20

25

30

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

5



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de mezclas de poliisocianato con grupos isocianato bloqueados, fácilmente solubles en disolventes para lacas, caracterizado porque compuestos polihidroxílicos del peso molecular de 62 hasta unos 300 o mezclas de compuestos polihidroxílicos con un peso molecular medio de 62 a unos 300, se hacen reaccionar con 3-isocianato-metil-3,5,5,-trimetilciclohexilisocianato bajo formación de una mezcla de reacción que lleva grupos uretano y grupos isocianato libres, 10 seleccionándose las proporciones cuantitativas de los reactantes de manera que en la mezcla de reacción por grupo hidroxilo estén presentes 2-12 grupos isocianato y los grupos isocianato libres de la mezcla de reacción se bloquean por reacción con agentes bloqueadores con grupos metileno reactivos con respecto a los 15 grupos isocianato.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los mencionados productos de partida se hacen reaccionar simultáneamente en un solo recipiente.

20 3.- Procedimiento para la obtención de mezclas de poliisocianato con grupos isocianato bloqueados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 27 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

5 NOV 1976
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

GOMEZ ACEBO Y MODET

a. p. Firmado: L. Gasta Fernández