



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 297 670**

51 Int. Cl.:
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05707388 .4**
86 Fecha de presentación : **15.02.2005**
87 Número de publicación de la solicitud: **1723187**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.11.2006**

54 Título: **Polioles hidrófobos de baja viscosidad.**

30 Prioridad: **28.02.2004 DE 10 2004 009 818**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Niesten, Meike;**
Reese, Jack;
Simon, Joachim y
Ruttmann, Gerhard

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

Polioles hidrófobos de baja viscosidad.

5 La invención se refiere a nuevos polioles hidrófobos de baja viscosidad, a un procedimiento para su preparación, así como a mezclas aglutinantes exentas de disolventes basadas en los mismos, que son particularmente adecuadas para imprimaciones de recubrimientos de suelos.

10 Los sistemas de recubrimiento de dos componentes (sistemas de 2C) exentos de disolventes del estado de la técnica se dividen esencialmente en sistemas de resina epóxido (EP-2C) y sistemas de poliuretano (PUR-2C).

15 Los recubrimientos basados en sistemas de EP-2C unen una buena resistencia mecánica con una alta resistencia frente a disolventes y productos químicos. Adicionalmente, se caracterizan por una buena adherencia a sustrato. Es una desventaja clara su mala elasticidad, particularmente a bajas temperaturas. Esta fragilidad conduce a un peor puenteo de fisuras por el recubrimiento, de modo que puede realizarse aquí un ataque sobre el sustrato. Es una desventaja adicional la muy baja resistencia frente a ácidos orgánicos. Esto es problemático ante todo para aplicaciones en el campo de los alimentos, ya que a menudo se liberan allí ácidos orgánicos como productos de desecho.

20 Una combinación equilibrada de dureza y elasticidad es por el contrario la propiedad destacada de los recubrimientos de PUR-2C y la mayor ventaja frente a recubrimientos de EP-2C. Además, a resistencias frente a disolventes y productos químicos similares, la resistencia frente a ácidos orgánicos de los recubrimientos de PUR-2C es esencialmente mejor que en los recubrimientos de EP-2C.

25 Por razones ecológicas, los agentes de recubrimiento deberían estar exentos de disolventes, ante todo en aplicaciones de capa gruesa como, por ejemplo, recubrimientos de suelo. Esto significa que la viscosidad propia de los componentes aglutinantes debería ser baja.

30 En aplicaciones de capa gruesa basada en sistemas de PUR-2C, existe el peligro de formación de ampollas por la formación de CO₂ a consecuencia de la reacción de agua-isocianato. Por lo tanto, es importante una muy baja absorción de agua por la materia prima, para que dichos recubrimientos sean aplicables también en clima húmedo exentos de ampollas. Puesto que el componente hidroxifuncional es en general más hidrófilo que el componente poliisocianato, es especialmente importante utilizar sólo componentes hidroxifuncionales hidrófobos.

35 El componente aglutinante hidroxifuncional del recubrimiento de PUR-2C puede estar constituido por distintos tipos de estructura química.

40 Aunque los poliolésteres se caracterizan por una baja viscosidad y una absorción de agua relativamente baja, su estabilidad a la saponificación es sólo baja, lo que limita en gran medida su posibilidad de uso para la protección de la corrosión de sustratos metálicos, así como para el recubrimiento de soportes minerales (alcalinos).

45 Los recubrimientos de PUR-2C basados en poliolacrilatos se caracterizan por su buena resistencia frente a la saponificación, pero es desventajoso su nivel relativamente alto de viscosidad. Por tanto, se añaden siempre disolventes o diluyentes reactivos como poliolésteres o alcoholes polifuncionales para el ajuste de la viscosidad. Al igual que en el uso exclusivo de poliolésteres como reticulantes, el comportamiento de absorción de agua aumenta por regla general.

50 Se consigue a menudo una hidrofobia suficiente de polioles exentos de disolventes en el estado de la técnica mediante el uso de aceite de ricino (por ejemplo, Saunders, Frisch; "Polyurethanes, Chemistry and Technology", parte 1, "Chemistry", páginas 48 a 53). Sin embargo, los recubrimientos de PUR-2C así preparados no son estables a la saponificación.

55 Las resinas que derivan de líquido de cáscara de pepita de anacardo (CNSL en inglés): aceite de cáscara de anacardo)) se utilizan para lacas y recubrimientos (Shukla y col., en *Paintindia*, febrero de 2002, páginas 29-32, Nayak, "Natural Oil-Based Polymers: Opportunities and Challenges", en J.M.S., *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, C40(1), 12-18, 2000). Dichos productos son muy hidrófobos y a causa de la presencia de enlaces éster son estables a la saponificación. Las resinas basadas en CNSL contienen grupos OH fenólicos que pueden emplearse para la reticulación mediante reacción con poliisocianatos. Sin embargo, es desventajoso aquí que los enlaces uretano basados en fenol presentes no sean estables a la reversión de la reacción en condiciones húmedas alcalinas.

60 El documento JP48-29530 describe la reacción de condensados de CNSL- o cardanol-aldehído con óxidos de alquileo como óxido de propileno, en los que los grupos OH fenólicos se convierten en grupos hidroxilo unidos alifáticos. Es desventajoso en estos productos el hecho de que la viscosidad sea relativamente alta, y de que para la procesabilidad sea necesaria la adición de disolventes.

65 El objetivo de la presente invención consistía por tanto en proporcionar un componente poliol hidrófobo de baja viscosidad que pudiera postprocesarse hasta mezclas aglutinantes exentas de disolventes y que no presentara las desventajas citadas anteriormente de falta de resistencia de los recubrimientos basados en él, particularmente en el campo de las aplicaciones de capa gruesa.

ES 2 297 670 T3

Se ha encontrado ahora que los aductos de óxido de alquileo a CNSL desprovisto de cardanol de determinada composición presentan las propiedades de poliol requeridas.

Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de polioles hidrófobos con un índice de OH de 140 a 220 mg de KOH/g y una viscosidad a 23°C de 1.000 a 4.000 mPa.s, en el que se hace reaccionar

A) una mezcla de sustancias que presenta

- un contenido de OH de 180 a 300 mg de KOH/g,
- una viscosidad a 23°C de 5.000 a 20.000 mPas y
- una funcionalidad OH media de 2,8 a 4,5, así como además contiene
- 5 a 20% en peso de cardanol (3-pentadecadienilfenol),
- 5 a 10% en peso de cardol (3-pentadecadienilrresorcinol) y
- 1 a 5% en peso de 6-metilcardol (2-metil-3-pentadecadienilrresorcinol)

con

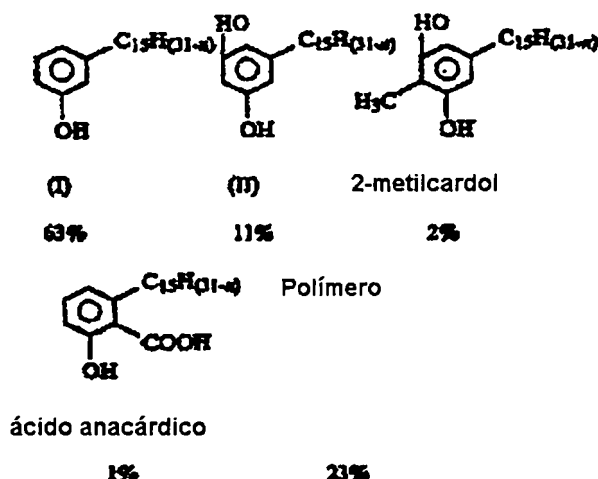
B) óxidos de alquileo (OA) con adición de los monómeros de OA a los grupos reactivos frente a OA del componente A),

en el que la relación de cantidades de A) a B) asciende a 1:9 a 9:1 y los datos de cantidades de cardanol, cardol y 6-metilcardol suman 100% en peso con los componentes restantes del componente A).

Además, los polioles preparados según el procedimiento esencial de la invención son un objeto de la presente invención.

Se obtiene técnicamente el cardanol (3-pentadecadienilfenol) a partir de cáscaras de anacardos o del CNSL contenido en las mismas.

El CNSL se extrae a este respecto de la capa entre anacardo y cáscara del anacardo. Esta capa intermedia contiene principalmente ácido anacárdico (2-carboxi-3-pentadecadienilfenol) y ácidos relacionados con distintos contenidos de dobles enlaces, así como cardol (m-pentadecadienilrresorcinol). El líquido se extrae mediante calentamiento de la capa intermedia, con lo que se descarboxilan los ácidos. Los productos así obtenidos contienen cardanol (I), cardol (II), así como compuestos relacionados con distinto número de dobles enlaces. Una composición típica de uno de dichos extractos es como sigue:



Las cadenas laterales que son saturadas o insaturadas en cis pueden reaccionar posteriormente mediante polimerización hasta compuestos de alto peso molecular ("polímeros").

Se aísla finalmente el cardanol a partir de CNSL mediante destilación. El residuo restante contiene además compuestos orgánicos de alto peso molecular, típicamente también de 5 a 20% en peso de restos de cardanol, así como de 5 a 10% en peso de cardol (3-pentadecadienilrresorcinol) y de 1 a 5% en peso de 6-metilcardol (2-metil-3-pentadecadienilrresorcinol).

ES 2 297 670 T3

Preferiblemente, se utiliza en A) uno de dichos residuos de la preparación de cardanol a partir de líquido de cáscara de anacardo (CNSL). Éste presenta, además de las cantidades citadas de cardanol, cardol y 6-metilcardol, típicamente de 60 a 80% en peso, preferiblemente de 65 a 75% en peso, de compuestos orgánicos OH-funcionales fenólicos dado el caso de un peso molecular medio numérico $M_n > 700$ g/mol, en el que los datos de cantidades de los componentes citados del residuo utilizado suman 100% en peso.

Preferiblemente, la mezcla del componente A) presenta un contenido de OH de 200 a 270 mg de KOH/g.

Preferiblemente, la mezcla del componente A) presenta una viscosidad a 23°C de 5.000 a 20.000 mPa.s y preferiblemente una funcionalidad OH de 3 a 4.

Dichos residuos de la preparación de cardanol son obtenibles en la compañía Cardolite Chemical N.V., Bélgica, con la referencia NX-4670. Presentan un contenido de OH de 207 a 250 mg de KOH/g y una viscosidad a 23°C de 5.000 a 20.000 mPa.s.

Preferiblemente, la relación de cantidades de A) a B) asciende en el presente procedimiento a 1:5 a 5:1.

La alcoxilación del componente A) se realiza mediante poliadición de los compuestos del componente B) a grupos que presentan átomos de hidrógeno activos del componente A).

Como óxidos de alquileo, se utilizan preferiblemente óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno así como sus mezclas. En el uso de dos o más tipos de óxido de alquileo, pueden experimentar estos poliadición en forma de bloque o estadística. Se deducen más detalles de "Ullmanns Encyclopädie der industriellen Chemie", volumen A21, 1992, pág. 670 y siguientes.

La reacción de poliadición puede llevarse a cabo a este respecto exenta de catalizador o con el uso de un catalizador. Se tienen en consideración para ello los compuestos y sistemas catalizadores conocidos por el experto como, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino o catalizador de cianuro bimetálico (catalizadores DMC).

El modo de proceder para la poliadición de óxidos de alquileo a compuestos que contienen hidrógeno activo es familiar para el experto. Típicamente, se dispone el componente A) y se mezcla con poliadición con el componente B).

El procedimiento según la invención se lleva a cabo en general a temperaturas de 20 a 200°C, preferiblemente de 40 a 180°C, de forma especialmente preferida de 50 a 150°C. La reacción puede llevarse a cabo a una presión total de 0,1 a 2.000 kPa. La poliadición puede llevarse a cabo de forma continua o discontinua, por ejemplo, en un procedimiento en lotes o semicontinuo.

Los polioles obtenibles mediante el procedimiento según la invención presentan preferiblemente una viscosidad a 23°C de 1.000 a 3.500 mPa.s y un índice de OH de 150 a 220 mg de KOH/g.

Los polioles así obtenibles según la invención se caracterizan por una hidrofobia especialmente alta. Son adecuados por tanto especialmente para la preparación de sistemas de recubrimiento de poliuretano de 2C (sistemas PUR-2C) para aplicaciones de capa gruesa, por ejemplo, en el campo de la construcción.

Por tanto, son un objeto adicional de la presente invención sistemas de poliuretano (sistemas de PUR), preferiblemente sistemas de PUR-2C, que contienen al menos:

a) uno o varios de los polioles según la invención, así como

b) uno o varios poliisocianatos.

Como poliisocianatos del componente b), se utilizan típicamente poliisocianatos orgánicos con una funcionalidad OH media de al menos 2 y un peso molecular de al menos 140 g/mol. Son bien adecuados, ante todo, (i) poliisocianatos orgánicos no modificados de intervalo de peso molecular 140 a 300 g/mol, (ii) poliisocianatos de laca de un peso molecular en el intervalo de 300 a 1.000 g/mol, así como (iii) prepolímeros de NCO que presentan grupos uretano de un peso molecular que se encuentra por encima de 1.000 g/mol o mezclas de (i) a (iii).

Son ejemplos de poliisocianatos del grupo (i) 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatoheptano (HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- ó 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatoheptano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 1-isocianato-1-metil-4-(3)-isocianatometilciclohexano, bis-(4-isocianatociclohexil)metano, 1,10-diisocianatodecano, 1,12-diisocianatododecano, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, isómeros de xililendiisocianato, triisocianatononano (TIN), 2,4-diisocianatotolueno o sus mezclas con 2,6-diisocianatotolueno preferiblemente, referido a la mezcla, con hasta 35% en peso de 2,6-diisocianatotolueno, 2,2'-, 2,4'-, 4,4'-diisocianatodifenilmetano o mezclas técnicas de poliisocianato del grupo de difenilmetano o cualquier mezcla de los citados isocianatos. Preferiblemente, se utilizan los poliisocianatos del grupo de difenilmetano, de forma especialmente preferida como mezclas de isómeros.

Los poliisocianatos del grupo (ii) son poliisocianatos de laca en sí conocidos. Por el término “poliisocianatos de laca” se entienden en el marco de la invención compuestos o mezclas de compuestos que se obtienen mediante una reacción de oligomerización en sí conocida de diisocianatos sencillos del tipo citado por ejemplo en (i). Las reacciones de oligomerización adecuadas son, por ejemplo, carbodiimidación, dimerización, trimerización, biuretización, formación de urea, uretanización, alofanatización y/o ciclación con formación de estructuras de oxadiazina. A menudo, se desarrollan en la “oligomerización” varias de las reacciones citadas simultánea o consecutivamente.

Preferiblemente, se trata en los “poliisocianatos de laca” (ii) de poliisocianatos biuret, poliisocianatos que presentan grupos cianurato, mezclas de poliisocianato que presentan grupos isocianurato y uretdiona, poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato o mezclas de poliisocianatos que presentan grupos isocianurato u alofanato basados en diisocianatos sencillos.

La preparación de dichos poliisocianatos de laca es conocida y se describe, por ejemplo, en los documentos DE-A 1.595.273, DE-A 3.700.209 y DE-A 3.900.053 o en los documentos EP-A-0.330.966, EP-A 0.259.233, EP-A-0.377.177, EP-A-0.496.208, EP-A-0.524.501 o US-A 4.385.171.

Los poliisocianatos del grupo (iii) son prepolímeros que presentan grupos isocianato en sí conocidos basados en diisocianatos sencillos del tipo citado por ejemplo anteriormente y/o basados en poliisocianatos de laca (ii) por un lado y compuestos polihidroxílicos orgánicos de un peso molecular superior a 300 g/mol por otro lado. Aunque en los poliisocianatos de laca que presentan grupos uretano del grupo (ii) se trata de derivados de polioles de bajo peso molecular del intervalo de peso molecular de 62 a 300 g/mol (los polioles adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, glicerina o mezclas de estos alcoholes), se utilizan para la preparación de los prepolímeros de NCO del grupo (iii) compuestos polihidroxílicos de un peso molecular M_n superior a 300 g/mol, preferiblemente superior a 500 g/mol, de forma especialmente preferida de 500 a 8.000 g/mol. Dichos compuestos polihidroxílicos son particularmente aquellos que presentan 2 a 6, preferiblemente 2 a 3, grupos hidroxilo por molécula y que se seleccionan del grupo compuesto por poliéteres, poliésteres, poliolefinas, poliolcarbonatos y poliácridatos y mezclas de dichos polioles.

En la preparación de prepolímeros de NCO (iii), los polioles de alto peso molecular citados pueden aplicarse también en mezclas con los polioles de bajo peso molecular citados, de modo que resulten mezclas directas de poliisocianatos de laca de bajo peso molecular que presentan grupos uretano (ii) y prepolímeros de NCO de alto peso molecular (iii).

Para la preparación de prepolímeros de NCO (iii) o sus mezclas con los poliisocianatos de laca (ii), se hacen reaccionar diisocianatos (i) del tipo citado anteriormente por ejemplo, o poliisocianatos de laca del tipo citado por ejemplo en (ii), con los compuestos hidroxílicos de alto peso molecular o sus mezclas con los compuestos polihidroxílicos de bajo peso molecular del tipo citado por ejemplo, cumpliendo una relación de equivalentes de NCO/OH de 1,1:1 a 40:1, preferiblemente de 2:1 a 25:1 con formación de uretano. Dado el caso, en el uso de un exceso de un diisocianato de partida destilable, puede separarse éste por destilación a continuación de la reacción, de modo que resulten prepolímeros de NCO exentos de monómeros, es decir, mezclas de diisocianatos de partida (i) y prepolímeros de NCO (iii) puros.

Se prefiere utilizar los poliisocianatos citados en forma no bloqueada, de modo que se obtengan sistemas de PUR-2C. Sin embargo, también es posible por otro lado el uso de agentes de bloqueo para el bloqueo de los grupos NCO de los poliisocianatos citados anteriormente, de modo que estos puedan formularse con los polioles esenciales de la invención hasta sistemas PUR-1C estables al almacenamiento.

En los sistemas de PUR según la invención, se seleccionan las cantidades de los componentes a), b) y dado el caso componentes adicionales, de modo que resulte una relación de equivalentes de NCO:OH de 0,5:1 a 2,0:1, preferiblemente de 0,8:1 a 1,5:1.

Además de a) y b), los sistemas de PUR según la invención pueden contener otros componentes como polioles de alto o bajo peso molecular adicionales, catalizadores o coadyuvantes y aditivos.

Como catalizadores, pueden utilizarse compuestos en sí conocidos en la química del poliuretano para acelerar la reacción de NCO/OH (véase “Kunststoff Handbuch 7, Polyurethane”, Carl-Hanser-Verlag, Múnich-Viena, 1984, pág. 97-98).

Estos pueden ser, por ejemplo: aminas terciarias como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, *N,N*-endotilenpiperazina, *N*-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, *N,N*-dimetilaminociclohexano, *N,N'*-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro (III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), palmitato de estaño (II), dilaurato de dibutilestano (IV) y glicolato de molibdeno o cualquier mezcla de dichos catalizadores. Preferiblemente, se usan como compuestos del componente C) compuestos de estaño.

Como coadyuvantes o aditivos, pueden utilizarse en los sistemas de PUR, por ejemplo, sustancias tensioactivas, agentes de desmoldeo internos, cargas, colorantes, pigmentos, agentes pirotectores, agentes protectores de la hidrólisis, microbicidas, coadyuvantes de nivelación, antioxidantes como 2,6-di-*tert*-butil-4-metilfenol, absorbentes de

ES 2 297 670 T3

UV de tipo 2-hidroxifenilbenzotriazol o agentes fotoprotectores del tipo de compuestos HALS sustituidos con átomo de nitrógeno o no sustituidos como Tinuvin® 292 y Tinuvin® 770 DF (Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, Alemania) u otros agentes estabilizantes comerciales como se describen, por ejemplo, en "Lichtschutzmittel für Lacke" (A. Valet, Vincentz Verlag, Hannover, 1996) y "Stabilization of Polymeric Materials", (H. Zweifel, Springer Verlag, Berlín, 1997, apéndice 3, pág. 181-213).

Para la preparación de los sistemas de PUR según la invención, se mezclan entre sí los componentes a), b), y dado el caso otros componentes reticulantes, de modo que resulte una relación de equivalentes de NCO:OH de 0,5:1 a 2,0:1, preferiblemente 0,8:1 a 1,5:1. Durante o después de este mezclado de los componentes individuales, pueden añadirse, si se desea, los citados coadyuvantes y aditivos así como catalizadores.

La aplicación de los sistemas de PUR según la invención puede realizarse según procedimientos habituales en la técnica como extensión, aplicación con rasquetas, pulverización e inmersión.

Los sistemas de PUR según la invención se caracterizan por su sólo muy baja absorción de agua preferiblemente menor de 7% en peso, de forma especialmente preferida menor de 4% en peso. Para el establecimiento de la absorción de agua, se almacena abierta una muestra 21 días a 23°C y 97% de humedad ambiental y se determina el aumento de peso. Debido a esta propiedad notable, estos sistemas pueden aplicarse también con grandes grosores de capa exentos de ampollas y endurecerse.

Los grosores de capa preferidos ascienden a este respecto de 0,5 a 10 mm, preferiblemente de 0,7 a 6 mm, no estando excluida la preparación de capas más finas o más gruesas.

Básicamente, con los sistemas de PUR según la invención pueden recubrirse todo tipo de materiales. Se citan, por ejemplo, vidrio, madera, metal y soportes minerales como hormigón.

Preferiblemente, se usan los sistemas de PUR para la preparación de recubrimientos para la protección de sustratos metálicos frente al daño mecánico y la corrosión, así como para la protección de soportes minerales como, por ejemplo, hormigón, frente a la influencia climatológica y el daño mecánico.

Ejemplos

A menos que no se indique expresamente otra cosa, todos los datos porcentuales se refieren al peso.

Las viscosidades dinámicas se han determinado según la norma DIN 53019 a 23°C con un viscosímetro de rotación (Viscotester 550, Thermo Hakke GmbH D-76227, Karlsruhe) a una velocidad de cizalladura de 40 s⁻¹.

La dureza Shore D se ha determinado mediante la norma DIN 53505.

La absorción de agua se ha determinado mediante el aumento de peso de una muestra después de 21 días de almacenamiento abierto a 23°C y 97% de humedad ambiental.

La absorción de agua se calcula a este respecto según la siguiente fórmula:

$$\text{Absorción de agua (\%)} = \frac{100 \times \text{peso}_{21 \text{ días}} - \text{peso}_{\text{inicio}}}{\text{peso}_{\text{inicio}}}$$

Cardolite® NX-4670

Producto secundario de la preparación de cardanol con grupos OH fenólicos con un índice de OH de 297 a 250 mg de KOH/g y una viscosidad a 23°C de 5.000 a 20.000 mPa.s, Cardolite Chemical N.V., Bélgica.

Desmodur® VL

Poliisocianato basado en 4,4'-difenilmetanodiisocianato con un contenido de NCO de 31,5% en peso y una viscosidad a 23°C de 90 mPa.s, Bayer AG, Leverkusen, Alemania.

Preparación del polioli A-I

Se dispusieron 4.000 g de Cardolite® NX-4670 con un valor de pH de 11 en un reactor de 10 l. Se inertizó el reactor con nitrógeno y se calentó a 130°C. A continuación, se añadieron 2.000 g de óxido de propileno durante un intervalo de tiempo de 4 horas. Después de terminada la reacción, se enfrió el producto y se descargó del reactor. Se mezclaron después 2.000 g de este producto con 66,6 g de agua y ácido sulfúrico al 12% a 80°C durante 60 minutos. A este respecto, se añadió suficiente ácido sulfúrico para alcanzar un valor de pH de 7. El producto final así obtenido tenía un índice de OH de 188 mg de KOH/g, una viscosidad a 23°C de 1.770 mPa.s, un valor de pH de 7,1 y una absorción de agua de 5,1% en peso.

ES 2 297 670 T3

Preparación del polioliol A-II

Se dispusieron 4.800 g de Cardolite® NX-4670 con un valor de pH de 11 en un reactor de 10 l. Se inertizó el reactor con nitrógeno y se calentó a 130°C. A continuación, se añadieron 1.200 g de óxido de propileno durante un intervalo de tiempo de 4 horas. Después de terminada la reacción, se enfrió el producto y se descargó del reactor. Se mezclaron después 2.000 g de este producto con 66,6 g de agua y ácido sulfúrico al 12% a 80°C durante 60 minutos. A este respecto, se añadió suficiente ácido sulfúrico para alcanzar un valor de pH de 7. A continuación, se separó el agua por destilación y se liberó de sales precipitadas el producto mediante filtración a través de un filtro de profundidad T850 de la compañía Seitz, Alemania. El producto final tenía un índice de OH de 200 mg de KOH/g, una viscosidad a 23°C de 1.416 mPa.s, un valor de pH de 6,7 y una absorción de agua de 3,5% en peso.

Preparación del ejemplo del polioliol A-III

Se mezclaron 2.000 g de Cardolite® NX-4670 con agua y se neutralizaron mediante la adición de ácido sulfúrico al 12% hasta un valor de pH de 7. A continuación, se separó por destilación el agua contenida y se liberó de sales precipitadas el producto mediante filtración a través de un filtro de profundidad T 850 de la compañía Seitz, Alemania. El producto final tenía un índice de OH de 250 mg de KOH/g, una viscosidad de 2.099 mPa.s y un valor de pH de 7,9.

Ejemplos 1 a 3

Para la preparación de los sistemas de PUR-2C según la invención, se mezclaron los componentes polioliol con los componentes poliisocianato en una relación de NCO/OH de 1 a 1, y se aplicaron sobre un sustrato de plástico mediante vertido con un grosor de capa de 3 a 5 mm. El endurecimiento posterior se realizó a temperatura ambiente.

Ejemplos (1, 2 según la invención, 3 comparativo)

Composición (% en peso)	1	2	3
Polioliol A-1	70,2		
Polioliol A-II		67,8	
Polioliol A-III			63,0
Desmodur® VL	30,8	32,2	37,0
Tiempo de procesamiento* (min)	50	65	-
Dureza (Shore D)	67	70	-
Almacenamiento a 70°C en agua			
Probeta no dañada después de			
1 día	Sí	Sí	No
7 días	Sí	Sí	No
14 días	Sí	Sí	No
Almacenamiento a 70°C en lejía de sosa al 10%			
Probeta no dañada después de			
1 día	Sí	Sí	No
7 días	Sí	Sí	No
14 días	Sí	Sí	No

* Tiempo en el que la mezcla es todavía fluida y procesable manualmente.

Como muestra el ejemplo comparativo 3, sin alcoxilación no se consigue una resistencia suficiente frente a condiciones húmedas y alcalinas.

ES 2 297 670 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de polioles hidrófobos con un índice de OH de 140 a 220 mg de KOH/g y una viscosidad a 23°C de 1.000 a 4.000 mPa.s, en el que se hace reaccionar

A) una mezcla de sustancias que presenta un contenido de OH de 180 a 300 mg de KOH/g, una viscosidad a 23°C de 5.000 a 20.000 mPas y una funcionalidad OH media de 2,8 a 4,5, así como además contiene

5 a 20% en peso de cardanol (3-pentadecadienilfenol),

5 a 10% en peso de cardol (3-pentadecadienilrresorcinol) y

1 a 5% en peso de 6-metilcardol (2-metil-3-pentadecadienilrresorcinol)

con

B) óxidos de alquileo (OA) con adición de los monómeros de OA a los grupos reactivos frente a OA del componente A),

en el que la relación de cantidades de A) a B) asciende a 1:9 a 9:1 y los datos de cantidades de cardanol, cardol y 6-metilcardol suman 100% en peso con los componentes restantes del componente A).

2. Procedimiento para la preparación de polioles hidrófobos según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en A) se utiliza un residuo de la obtención de cardanol a partir de CNSL (líquido de cáscara de anacardo).

3. Procedimiento para la preparación de polioles hidrófobos según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque en B) se utilizan óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno o sus mezclas.

4. Procedimiento para la preparación de polioles hidrófobos según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la relación de cantidades de A) a B) asciende a 1:5 a 5:1.

5. Polioles hidrófobos obtenibles mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1-4.

6. Sistema de poliuretano (sistema de PUR) que contiene al menos

a) uno o varios polioles hidrófobos según la reivindicación 5, así como

b) uno o varios poliisocianatos.

7. Recubrimientos, adhesivos, masas de moldeo o sellantes obtenibles usando polioles hidrófobos según la reivindicación 5.

8. Sustrato recubierto con recubrimientos según la reivindicación 7.