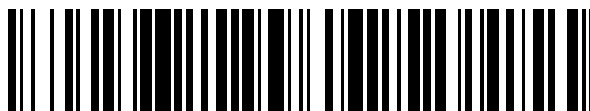


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 644**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**C08G 18/67** (2006.01)  
**C09D 175/16** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06837416 .4**  
96 Fecha de presentación: **13.11.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1951778**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.08.2008**

54 Título: **Compuestos de adición de poliisocianato etilénicamente insaturados con baja energía de superficie y su uso en composiciones de revestimiento**

30 Prioridad:  
**17.11.2005 US 281079**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.07.2012**

73 Titular/es:  
**BAYER MATERIALSCIENCE LLC  
100 BAYER ROAD  
PITTSBURGH, PA 15205-9741, US**

72 Inventor/es:  
**KINNEY, Carol L.;  
ROESLER, Richard R.;  
GARRETT, James T. y  
LOCKHART, Aaron**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

ES 2 384 644 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**

Compuestos de adición de poliisocianato etilénicamente insaturados con baja energía de superficie y su uso en composiciones de revestimiento.

**Antecedentes de la invención****5 Campo de la invención**

La presente invención está dirigida a compuestos de adición de poliisocianato de baja energía de superficie que contienen grupos etilénicamente insaturados, grupos uretano y flúor y a su uso en composiciones de revestimiento curables por polimerización por radicales libres.

**Descripción de la técnica relacionada**

10 Los compuestos de adición de poliisocianato, que contienen grupos etilénicamente insaturados, se preparan por reacción de poliisocianatos con compuestos reactivos con isocianato que contienen grupos etilénicamente insaturados, y que curan por polimerización por radicales libres, son bien conocidos.

15 Aunque los revestimientos preparados a partir de estas composiciones tienen muchas propiedades valiosas, una propiedad, en particular, que necesita ser mejorada es la calidad de la superficie. Puede ser difícil formular composiciones de revestimiento para obtener un revestimiento que tenga una superficie lisa y no una superficie que contenga defectos superficiales tales como cráteres, etc.

20 Se cree que estas dificultades están relacionadas con la alta tensión superficial de los compuestos de adición de poliisocianato. Otro problema causado por la alta tensión superficial es la dificultad de limpiar los revestimientos. Independientemente de su potencial campo de aplicación, hay la probabilidad de que los revestimientos se someterán a manchas, grafiti, etc.

25 La incorporación de flúor o grupos siloxano en los poliisocianatos mediante grupos alofanato con el fin de reducir la tensión superficial de los poliisocianatos y la energía de superficie de los revestimientos de poliuretano resultantes se considera en las patentes U.S. nº. 5.541.281, nº. 5.574.122, nº. 5.576.411, nº. 5.646.227, nº. 5.691.439 y nº. 5.747.629. Durante el curado de composiciones de revestimiento de un componente y dos componentes que contienen estos poliisocianatos, que es relativamente lento a temperatura ambiente e incluso a elevadas temperaturas, las moléculas de poliisocianato que contienen flúor o grupos siloxano suben a la superficie del revestimiento antes de ser bloqueados en la posición por la formación de uretano, lo que da por resultado una baja energía de superficie.

30 Los compuestos de adición de poliisocianato que contienen grupos etilénicamente insaturados y flúor se describen en dos artículos por Du y Liu en el Chinese Journal of Chemistry (2003), 21(6), 698-705 y (2001), 19(4), 386-393; la patente japonesa nº. 2000103824; por Bongiovanni y otros, Progress in Organic Coatings, (1999), 36(1-2), 70-78; las patentes U.S. nº. 5.446.118 y nº. 5.144.056. Todas estas referencias describen la preparación de compuestos de adición a partir de monómeros de diisocianato.

35 También se describen compuestos de adición de poliisocianato que contienen grupos etilénicamente insaturados y flúor en la patente U.S. nº. 6.746.812 y la patente japonesa nº. 2996150. En estas patentes, los productos de adición de poliisocianato se prepararon a partir de aductos de poliisocianato que contienen grupos uretano. Finalmente, en la patente U.S. nº. 6.906.115, los compuestos de adición de poliisocianato que contienen grupos etilénicamente insaturados y flúor se prepararon a partir de trímeros de poliisocianato.

40 Es un objetivo de la presente invención proporcionar compuestos de adición de poliisocianato que tengan una reducida tensión superficial y, por tanto, sean adecuados para la producción de revestimientos que tengan bajas energía de superficie, superficies mejoradas y que sean aptos para ser limpiados, y que también tengan las otras propiedades valiosas de revestimientos preparados a partir de compuestos etilénicamente insaturados.

45 Estos objetivos se pueden alcanzar con los compuestos de adición de poliisocianato de la presente invención que contienen grupos etilénicamente insaturados, grupos uretano y flúor que se describen más adelante. Es sorprendente que los revestimientos obtenidos a partir de estos poliisocianatos tengan bajas energías de superficie. A causa del rápido curado que experimentan estos revestimientos durante la polimerización por radicales libres,

sería de esperar que las moléculas que contienen flúor fueran atrapadas por debajo de la superficie y por tanto no fueran capaces de proporcionar revestimientos con bajas energías de superficie.

### Sumario de la invención

La presente invención está dirigida a compuestos de adición de poliisocianato que:

- 5 (i) están sustancialmente exentos de grupos isocianato y se preparan a partir de uno o varios (a) aductos de poliisocianato que contienen grupos uretdiona, biuret, alofanato, carbodiimida y/o oxadiazintriona y/o (b) prepolímeros de NCO,
- (ii) contienen grupos uretano,
- (iii) contienen flúor (calculado como F, PA 19) en una cantidad de 0,01 a 50% en peso, y
- 10 (iv) contienen grupos etilénicamente insaturados (calculados como C=C, PM 24) en una cantidad de 2 a 40% en peso,

en los que los porcentajes precedentes están basados en el contenido de sólidos de los compuestos de adición de poliisocianato y en los que el flúor se incorpora haciendo reaccionar un grupo isocianato con un compuesto que contiene dos o más átomos de carbono, uno o varios grupos hidroxilo y uno o varios átomos de flúor formando

15 grupos uretano y opcionalmente grupos alofanato, con tal que más de 50% en moles de los grupos que incorporan químicamente flúor en los compuestos de adición de poliisocianato sean grupos uretano.

La presente invención también se refiere al uso de compuestos de adición de poliisocianato en composiciones de revestimiento curables por polimerización por radicales libres.

### Descripción detallada de la invención

20 De acuerdo con la presente invención, el término "grupos isocianato unidos (ciclo)alifáticamente" significa grupos isocianato unidos alifáticamente y/o cicloalifáticamente.

Entre los ejemplos de poliisocianatos que se pueden usar como componente poliisocianato para preparar los compuestos de adición de poliisocianato figuran (a) aductos de poliisocianato que contienen grupos uretdiona, biuret, alofanato, carbodiimida y/o oxadiazintriona y/o (b) prepolímeros de NCO que tienen una funcionalidad media

25 de 1,5 a 6, preferiblemente de 1,8 a 6, más preferiblemente de 2 a 6 y, muy preferiblemente, de 2 a 4.

Los aductos de poliisocianato preferiblemente tienen una funcionalidad media de 2 a 6, más preferiblemente de 2 a 4, y un contenido de NCO de 5 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso y, más preferiblemente, de 15 a 25% en peso, e incluyen:

30 (1) diisocianatos de uretdiona que se pueden preparar por oligomerización de una porción de grupos isocianato de un diisocianato en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, un catalizador trialkilfosfina, y que se pueden usar en mezcla con otros poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos.

(2) poliisocianatos que contienen grupos biuret que se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos dados a conocer en las patentes U.S. n.º. 3.124.605, n.º. 3.358.090, n.º. 3.644.490, n.º. 3.862.973, 3.903.126, n.º. 3.903.127, n.º. 4.051.165, n.º. 4.147.714 o 4.220.749 usando correactantes tales como agua, alcoholes terciarios, monoaminas primarias y secundarias y diaminas primarias y/o secundarias.

35

(3) poliisocianatos que contienen grupos alofanato que se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en las patentes U.S. n.º. 3.769.318, n.º. 4.160.080, n.º. 4.177.342 y n.º. 6.392.011. Entre los catalizadores preferidos para la preparación de estos poliisocianatos está incluidas sales orgánicas de estaño(II) tales como octanoato de estaño(II).

40 (4) Poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida que se pueden preparar por oligomerización de di- o poliisocianatos en presencia de catalizadores de carbodimidación conocidos como los descritos en los documentos DE-

PS 1.092.007, US-PS 3.152.162 y DE-OS 2.504.400, 2.537.685 y 2.552.350.

(5) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazinatriona, por ejemplo, el producto de reacción de dos moles de un diisocianato y un mol de dióxido de carbono.

Los aductos de poliisocianato preferidos son los que contienen grupos biuret y/o alofanato.

- 5 Los diisocianatos monómeros adecuados para preparar los aductos de poliisocianato se pueden representar por la fórmula



10 en la que R representa un grupo orgánico obtenido eliminando los grupos isocianato de un diisocianato orgánico que tiene un peso molecular de aproximadamente 140 a 400. Los diisocianatos preferidos para el procedimiento de acuerdo con la invención son los representados por la fórmula anterior en la que R representa un grupo divalente de hidrocarburo alifático que tiene de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo divalente de hidrocarburo cicloalifático que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, un grupo divalente de hidrocarburo arilalifático que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo divalente de hidrocarburo aromático que tiene de 6 a 15 átomos de carbono.

15 Entre los ejemplos de diisocianatos orgánicos adecuados figuran 1,4-tetrametilenodiisocianato, 1,6-hexametilen-diisocianato, 2,2,4-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato, 1,12-dodecametilendiisocianato, ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometilciclopentano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, 2,4'-dicrolohexil-metanodiisocianato, 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)-ciclohexano, bis-(4-isocianato-3-metilciclohexil)-metano,  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tetrametil-1,3 y/o 1,4-xililendiisocianato, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4-y/o 2,6-hexahidrotolulendiisocianato, 1,3- y/o 20 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 2,4- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, 1,5-diisocianato naftaleno y mezclas de los mismos.

También se pueden usar poliisocianatos monómeros que contienen 3 o más grupos isocianato tales como 4-isocianato-1,8-octametilendiisocianato y poliisocianatos aromáticos tales como 4,4',4''-trifenilmetanodiisocianato y polifenilpolimetilendiisocianatos obtenidos por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído.

25 Entre los diisocianatos orgánicos preferidos figuran 1,6-hexametilendiisocianato, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforondiisocianato o IPDI), bis(4-isocianatociclohexil)-metano,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3 y/o 1,4-xililendiisocianato, 2,4-y/o 2,6-tolulendiisocianato y 2,4- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato.

30 Los prepolímeros de NCO, que también se pueden usar como componente poliisocianato para preparar los compuestos de adición de poliisocianato, se preparan a partir de los poliisocianatos monómeros o aductos de poliisocianato previamente descritos, preferiblemente diisocianatos monómeros, y compuestos orgánicos que contienen al menos dos grupos reactivos frente a isocianato, preferiblemente al menos dos grupos hidroxilo. Entre estos compuestos orgánicos figuran compuestos de alto peso molecular que tienen un peso molecular de 600 a aproximadamente 6.000, preferiblemente de 800 a aproximadamente 3.000, y opcionalmente compuestos de bajo peso molecular, de un peso molecular inferior a 600. Los pesos moleculares son pesos moleculares numéricos 35 medios ( $M_n$ ) y se determinan por análisis de grupos terminales (número de OH y/o NH). Los productos obtenidos por reacción de poliisocianatos exclusivamente con compuestos de bajo peso molecular son aductos de poliisocianatos que contienen grupos uretano y no se considera que son prepolímeros de NCO.

40 Son ejemplos de compuestos de alto peso molecular, poliesterpolioles, polihidroxipolioles, polihidroxipoliacetales, polihidroxipoliacrilatos, polihidroxipoliesteramidas y polihidroxipolietoéteres. Se prefieren los poliesterpolioles, los polieterpolioles y polihidroxipolicarbonatos, siendo más preferidos los poliesterpolioles y los polihidroxipolicarbonatos.

En la patente U.S. nº. 4.701.480 se dan a conocer más detalles de los compuestos de bajo peso molecular. los materiales de partida y los procedimientos para preparar los compuestos polihidroxílicos de alto peso molecular.

45 Entre otros ejemplos figuran compuestos aminofuncionales de alto peso molecular, que se pueden preparar convirtiendo los grupos hidroxilo terminales de los polioles previamente descritos en grupos amino, y los poliaspartatos de alto peso molecular y las polialdiminas descritas en las patentes U.S. nº. 5.243.012 y nº. 5.466.771. Una ventaja particular del uso de poliaspartatos para preparar los productos de adición de poliisocianato

es que durante el subsiguiente curado de estos productos los grupos urea reaccionan formando grupos hidantoína térmicamente estables.

Los prepolímeros de NCO generalmente tienen un contenido de isocianato de 0,4 a 20% en peso, preferiblemente de 0,4 a 15% en peso y, más preferiblemente, de 0,5 a 10,0% en peso. Los prepolímeros de NCO se preparan de manera conocida por reacción de los materiales antes mencionados a una temperatura de 40 a 120°C, preferiblemente de 50 a 100°C, y en una relación en equivalentes de NCO/OH (y/o NH) de aproximadamente 1,3:1 a 20:1, preferiblemente de aproximadamente 1,4:1 a 10:1. Si durante la preparación de los prepolímeros de NCO se desea la extensión de la cadena mediante grupos uretano, se selecciona una relación NCO/OH en equivalentes de 1,3:1 a 2:1. Si no se desea extender la cadena, preferiblemente se usa un exceso de diisocianato, que corresponde a una relación en equivalentes de NCO/OH de 4:1 a 20:1, preferiblemente de 5:1 a 10:1. Opcionalmente, el diisocianato en exceso (y cualquier disolvente volátil usado durante la preparación) se puede eliminar por destilación en capa fina cuando ha finalizado la reacción. De acuerdo con la presente invención, los prepolímeros de NCO incluyen también semiprepolímeros de NCO que contienen poliisocianatos de partida que no han reaccionado además de los prepolímeros que contienen el grupo uretano.

De acuerdo con la presente invención, los grupos uretano se incorporan en los compuestos de adición de poliisocianato usando compuestos que contienen dos o más átomos de carbono, uno o varios grupos hidroxilo (preferiblemente uno o dos grupos hidroxilo, más preferiblemente uno) y uno o varios átomos de flúor (preferiblemente en forma de grupos fluoroalquilo tales como  $-\text{CF}_2-$ ). Entre los ejemplos de estos compuestos figuran compuestos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos o aromáticos que contienen el grupo hidroxilo, que contienen dos o más átomos de carbono y que también contienen átomos de flúor, preferiblemente grupos fluoroalquilo. Los compuestos pueden ser lineales, ramificados o cíclicos y tener un peso molecular numérico medio (peso molecular numérico medio determinado por cromatografía de penetración usando poliestireno como patrón) de hasta 50.000, preferiblemente hasta 10.000, más preferiblemente de hasta 6.000 y, muy preferiblemente, de hasta 2.000. Estos compuestos generalmente tienen índices de hidroxilo mayores que 5, preferiblemente mayores que 25 y, más preferiblemente, mayores que 35. Los compuestos que contienen el grupo hidroxilo pueden contener opcionalmente otros heteroátomos en forma de, por ejemplo, grupos éter, grupos éster, grupos carbonato, grupos acrílicos, etc.

Es así posible, de acuerdo con la presente invención, usar los polioles conocidos de la química de los poliuretanos, con tal que contengan flúor, usando por ejemplo alcoholes, ácidos, monómeros insaturados que contengan flúor, etc., en la preparación de estos polioles. Se describen ejemplos de estos polioles, que se pueden preparar a partir de precursores que contienen flúor y usarlos de acuerdo con la presente invención, en la patente U.S. nº. 4.701.480. En las patentes U.S. nº. 5.294.662 y nº. 5.254.660 se da cuenta de ejemplos adicionales de compuestos adecuados que contienen flúor.

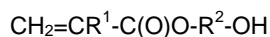
Son compuestos preferidos para uso de acuerdo con la presente invención los que contienen uno o varios grupos hidroxilo, preferiblemente uno o dos grupos hidroxilo y, más preferibles, los que contienen un grupo hidroxilo; uno o varios grupos fluoroalquilo; opcionalmente uno o varios grupos metileno; y, opcionalmente, heteroátomos tales como grupos éter. Estos compuestos preferiblemente tienen un peso molecular inferior a 2000 o un índice de hidroxilos superior a 28.

En los compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención, la relación mínima de compuestos que contienen flúor a poliisocianato es de aproximadamente 0,01 milimoles, preferiblemente de aproximadamente 0,1 milimoles y, más preferiblemente, de aproximadamente 1 milimol de compuestos que contienen flúor por cada mol de poliisocianato. La cantidad máxima de compuestos que contienen flúor en relación a poliisocianato es de aproximadamente 500 milimoles, preferiblemente de aproximadamente 100 milimoles y, más preferiblemente, de aproximadamente 50 milimoles de compuestos que contienen flúor por cada mol de poliisocianato. La cantidad de flúor se selecciona de manera que el compuesto de adición de poliisocianato resultante contenga un mínimo de 0,01% en peso, preferiblemente de 0,05% en peso y, más preferiblemente, de 0,1% en peso de flúor (calculado como F, PA 19) sobre la base de sólidos, y un máximo de 50% en peso, preferiblemente de 10% en peso, más preferiblemente de 7% en peso y, lo más preferiblemente, de 3% en peso de flúor, sobre la base de sólidos.

Son compuestos reactivos frente a isocianato que contienen grupos etilénicamente insaturados adecuados para preparar los compuestos de adición de poliisocianato de la presente invención, compuestos que contienen de 1 a 3, preferiblemente de 1 a 2 y, más preferiblemente 1 grupo reactivo frente a isocianatos, preferiblemente grupos hidroxilo o amino y, más preferiblemente, grupos hidroxilo, y de 1 a 3, preferiblemente 1 grupo etilénicamente insaturado.

Entre los ejemplos de estos compuestos etilénicamente insaturados figuran los acrilatos y metacrilatos de

hidroxialquilo que corresponden a la fórmula



en la que R<sup>1</sup> es hidrógeno o metilo y R<sup>2</sup> es un grupo alquileo lineal o ramificado que tiene de 2 a 10 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 4 átomos de carbono. Entre los ejemplos de (met)acrilatos de hidroxialquilo adecuados figuran acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 2-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo, acrilato de 3-hidroxipentilo, acrilato de 6-hidroxinonilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxipentilo, metacrilato de 5-hidroxipentilo, metacrilato de 7-hidroxihexilo y metacrilato de 5-hidroxidecilo.

Entre otros compuestos etilénicamente insaturados adecuados figuran los productos de alcoxilación de los (met)acrilatos de hidroxialquilo precedentes, preferiblemente con óxido de propileno o etileno; productos de reacción de (met)acrilatos de hidroxialquilo con lactonas tales como ε-caprolactona; productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico, preferiblemente ácido acrílico, con acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, cinamato de glicidilo, crotonato de glicidilo, glicidil alil éter, glicidil cinamil éter y/o glicidil crotil éter, preferiblemente metacrilato de glicidilo; productos de reacción de ácido (met)acrílico con cantidades en exceso de alcoholes saturados de funcionalidad superior tales como diacrilato de glicerol, diacrilato de trimetilpropano y triacrilato de pentaeritritol y los correspondientes metacrilatos; éter alcoholes β,γ-etilénicamente insaturados, preferiblemente que tienen de 5 a 14 átomos de carbono y que contienen al menos un grupo éter β,γ-etilénicamente insaturado, preferiblemente al menos dos grupos éter β,γ-etilénicamente insaturados, tales como alcohol alílico, glicerol dialil éter, trimetilpropano dialil éter y pentaeritritol dialil éter; hidroxialquil vinil éteres tales como 2-hidroxivinil éter y 4-hidroxibutyl vinil éter, 3-hidroxil-1,4-pentadieno y 3-hidroxil-3-etenil-1,4-pentadieno; productos de reacción de ácidos (met)acrílicos con compuestos monoepoxídicos; 4-hidroxiestireno; 4-(hidroximetil)estireno; y compuestos etilénicamente insaturados, hidroxifuncionales, que contienen al menos dos grupos hidroxilo, tales como monoacrilato de trimetilpropano y monoalil éter, monoacrilato de glicerol y monoalil éter y diacrilato de pentaeritritol y dialil éter.

Los compuestos de adición de poliisocianato se preparan haciendo reaccionar los poliisocianatos con los compuestos hidroxílicos que contienen flúor formando grupos uretano. Los productos resultantes se hacen reaccionar luego con los compuestos reactivos frente a isocianato que contienen grupos etilénicamente insaturados hasta que hayan reaccionado sustancialmente todos los grupos isocianato. También es posible hacer reaccionar los compuestos que contienen grupos etilénicamente insaturados con los poliisocianatos antes de que hayan reaccionado los compuestos hidroxílicos que contiene flúor, o se puede hacer reaccionar simultáneamente estos dos compuestos con los poliisocianatos.

Son conocidos procedimientos adecuados para preparar las mezclas de poliisocianato que contiene grupos uretano. La reacción de uretanización puede realizarse a una temperatura de 40 a 140°C, preferiblemente de 60 a 90°C, más preferiblemente de 70 a 80°C, en presencia de un catalizador de uretano conocido, tal como una sal organometálica o una amina terciaria. La reacción se puede terminar reduciendo la temperatura de reacción, eliminando el catalizador, por ejemplo, eliminando por aplicación de vacío, o por adición de un veneno de catalizador. Después de finalizada la reacción, se pueden eliminar cualesquier poliisocianatos monómeros volátiles sin reaccionar, por ejemplo, por evaporación en película fina; pero esto no es necesario porque los grupos isocianato presentes en los productos resultantes reaccionarán posteriormente con los compuestos reactivos frente a isocianato que contienen productos etilénicamente insaturados o con los compuestos hidroxílicos que contienen flúor.

La reacción de uretanización se puede realizar en ausencia o en presencia de disolventes inertes a grupos isocianato, preferiblemente en ausencia de disolventes, especialmente cuando se usan materiales de partida líquidos. Dependiendo del campo de aplicación de los productos de acuerdo con la invención, se pueden usar disolventes de punto de ebullición bajo a medio o disolventes de alto punto de ebullición. Entre los disolventes adecuados figuran ésteres tales como acetato de etilo o acetato de butilo; cetonas tales como acetona o butanona; compuestos aromáticos tales como tolueno o xileno; hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metileno y tricloroetileno; éteres tales como diisopropil éter; y alcanos tales como clorohexano, éter de petróleo o ligroína.

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede practicar por lotes o en régimen continuo, por ejemplo, como se describe seguidamente. El poliisocianato de partida se introduce eliminando la humedad y opcionalmente con un gas inerte en un recipiente o tubo adecuado sometido a agitación y opcionalmente se mezcla con un disolvente que es inerte a grupos isocianato, tal como tolueno, acetato de butilo, diisopropil éter o ciclohexano. En una realización preferente de la presente invención, los compuestos previamente descritos que contienen grupos hidroxilo y flúor se hacen reaccionar con los poliisocianatos antes que los compuestos reactivos frente a isocianato

que contienen grupos etilénicamente insaturados. Los compuestos que contienen grupos hidroxilo y flúor se pueden introducir en el recipiente de reacción de acuerdo con varias realizaciones. Se pueden mezclar con los poliisocianatos de partida e introducir en el recipiente de reacción; se pueden añadir separadamente al recipiente de reacción antes o después, preferiblemente después, de haber añadido los poliisocianatos; o se puede disolver el catalizador en estos compuestos antes de introducir la solución en el recipiente de reacción.

El progreso de la reacción se sigue mediante la determinación del contenido de NCO por un procedimiento adecuado tal como titulación volumétrica, medida del índice de refracción o análisis de IR. Así, la reacción se puede terminar al grado de uretanización que se desee, preferiblemente al contenido teórico de NCO.

Los productos intermedios son poliisocianatos que contienen grupos uretano y flúor. Estos poliisocianatos tienen una funcionalidad media de 1,5 a 6, preferiblemente de 2 a 6 y, más preferiblemente, de 2 a 4, y un contenido de NCO de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 1 a 25% en peso y, más preferiblemente, de 5 a 25% en peso, sobre la base del contenido de sólidos de los poliisocianatos que contienen grupos uretano y flúor.

La reacción entre los poliisocianatos que contienen grupos uretano y flúor y los compuestos reactivos frente a isocianato que contienen grupos etilénicamente insaturados se puede realizar añadiendo los reactantes y opcionalmente un inhibidor al recipiente de reacción en cualquier orden. Las cantidades de reactantes se seleccionan de manera que el número de grupos isocianato del poliisocianato sea esencialmente equivalente al número de grupos reactivos frente a isocianato del compuesto etilénicamente insaturado, esto es la relación en equivalentes NCO:OH+NH sea de 1,10:1 a 1:1,10, preferiblemente de 1,05:1 a 1:1,05 y, más preferiblemente, de 1,02:1 a 1:1,02. Después de haberse añadido los reactantes, se añade una cantidad catalítica de un catalizador de uretano, por ejemplo dilaurato de dibutilestaño, y típicamente la mezcla se calienta a una temperatura de aproximadamente 40 a 90°C, preferiblemente de aproximadamente 60°C. Durante la reacción inicial, exotérmica, la temperatura se mantiene por debajo de 90°C. Después de que la mezcla de reacción se enfría, la temperatura se mantiene entre 60°C y 70°C hasta que el contenido de isocianato sea inferior a 0,5% en peso, medido, por ejemplo, por titulación con dibutilamina. Si el contenido de isocianato es demasiado alto, se puede añadir una cantidad adicional de un compuesto reactivo frente a isocianato para que reaccione con cualesquier grupos isocianato residuales. Después se enfría el producto para almacenamiento.

Alternativamente, se puede añadir uno de los reactantes con los otros aditivos y luego se puede añadir el otro reactante. Cuando se añade primeramente el componente isocianato, es posible añadir inicialmente menos que la cantidad total del componente reactivo frente a isocianato. Después de haber finalizado esencialmente la reacción, se puede determinar el contenido de isocianato y luego se puede añadir el resto del componente reactivo frente a isocianato en una cantidad que es esencialmente equivalente al número de grupos isocianatos que queda.

Los compuestos de adición de poliisocianato tienen un contenido de grupos etilénicamente insaturados (calculado como C=C, PM 24) de 2 a 40% en peso, preferiblemente de 2 a 20% en peso y, más preferiblemente, de 2 a 10% en peso, sobre la base del peso de los compuestos de adición de poliisocianato.

Antes de su uso en las composiciones de revestimiento curables por polimerización por radicales, los compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención se pueden mezclar con otros compuestos de poliadición conocidos que contienen grupos etilénicamente insaturados. La cantidad de los compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención que se debe mezclar con estos otros compuestos de adición de poliisocianato depende del contenido de flúor de los compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención, la aplicación prevista de las composiciones de revestimiento resultantes y la cuantía de las propiedades de baja energía de superficie que se desea para esta aplicación.

Para obtener propiedades de baja energía de superficie, las mezclas resultantes de compuestos de adición de poliisocianato deben contener un mínimo de 0,01% en peso, preferiblemente 0,05% en peso y, más preferiblemente, 0,1% en peso, de flúor (PA 19), sobre la base de sólidos, y un máximo de 10% en peso, preferiblemente de 7% en peso y, más preferiblemente, 3% en peso de flúor (PA 19) sobre la base de sólidos. Si bien contenidos de flúor superiores a 10% en peso son también adecuados para obtener propiedades de baja energía de superficie, no se logran más mejoras usando cantidades mayores. Conociendo el contenido de flúor de los compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención y el contenido de flúor deseado de las mezclas resultantes, se pueden determinar fácilmente las cantidades relativas de los compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención y otros productos de adición de poliisocianato.

De acuerdo con la presente invención, cualquiera de los compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención se puede mezclar con los otros compuestos de adición de poliisocianato con tal que las mezclas resultantes tengan el mínimo contenido de flúor requerido para los compuestos de adición de poliisocianato de la

5 invención. Sin embargo, los compuestos de adición de poliisocianato a mezclar deben tener preferiblemente un contenido mínimo de flúor de 50% en peso, más preferiblemente de 40% en peso y, muy preferiblemente, de 30% en peso. Estos denominados "concentrados" se pueden mezclar luego con los otros compuestos de adición de poliisocianato formando mezclas que se pueden usar para preparar revestimientos que tienen características de baja energía de superficie.

10 La preparación de concentrados con alto contenido de flúor y la posterior mezcla de los mismos con compuestos de adición de poliisocianato que no contienen flúor tiene varias ventajas. Inicialmente, es posible convertir muchos productos en compuestos de adición de poliisocianato de baja energía de superficie, produciendo sólo un concentrado. Al formar tales compuestos de adición de poliisocianato de baja energía de superficie mezclando compuestos de adición de poliisocianato disponibles comercialmente con concentrados, no es necesario preparar cada uno de los productos en una forma que contiene flúor y en una forma que no contiene flúor. Un posible inconveniente de los contenidos más altos de flúor es que pueden reaccionar todos los grupos isocianato de una pequeña porción del poliisocianato. Estas moléculas que no contienen grupos isocianato no pueden reaccionar con los compuestos etilénicamente insaturados y, por tanto, no pueden incorporarse al revestimiento resultante, lo que puede afectar perjudicialmente a las propiedades del revestimiento final.

15 Los compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención se pueden usar también en composiciones de revestimiento acuosas. Para que sean útiles en estas composiciones, los compuestos de adición de poliisocianato se deben convertir en hidrófilos por mezcla con emulsivos externos o incorporando químicamente compuestos que contengan grupos catiónicos, aniónicos o no iónicos. La reacción con el compuesto hidrófilo se puede realizar antes, durante o después de la reacción de uretanización para incorporar el compuesto que contiene flúor. Se describen procedimientos para convertir en hidrófilos los poliisocianatos en las patentes U.S. nº. 5.194.487 y nº. 5.200.489, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia. La reducida tensión superficial de los compuestos de adición de poliisocianato modificado intensifica la dispersión de pigmentos y el mojado del sustrato.

20 Además de los compuestos de adición de poliisocianato de la invención, las composiciones de revestimiento pueden contener también aditivos conocidos. Entre los ejemplos de estos aditivos figuran agentes humectantes, agentes de control de la fluidez, agentes que evitan la formación de escoria, agentes antiespuma, agentes antibrillo, (tales como sílice, silicatos de aluminio y ceras de alto punto de ebullición), reguladores de la viscosidad, pigmentos (incluidos pigmentos orgánicos e inorgánicos), colorantes, absorbentes de luz UV, agentes estabilizadores frente a la degradación térmica y oxidante.

25 Entre otros aditivos figuran monómeros copolimerizables y disolventes orgánicos inertes que contienen de 1 a 4, preferiblemente de 2 a 4, grupos etilénicamente insaturados, y preferiblemente tienen una viscosidad de no más de 1000, más preferiblemente de no más de 500 mPa.s a 23°C, tales como di- y poli(met)acrilatos de glicoles que tienen de 2 a 6 átomos de carbono y polioles que tienen de 3 a 4 grupos hidroxilo y de 3 a 6 átomos de carbono.

30 Entre los ejemplos figuran diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de propano-1,3-diol, diacrilato de butano-1,4-diol, diacrilato de hexano-1,6-diol, triacrilato de trimetilol-propano, tri- y tetraacrilato de pentaeritritol y los correspondientes metacrilatos. También son adecuados di(met)acrilatos de polieterglicoles de propano-1,3-diol, butano-1,4-diol iniciados con etilenglicol; triacrilatos de los productos de reacción de 1 mol de trimetilol-propano con 2,5 a 5 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno; y tri- y tetraacrilatos de los productos de reacción de 1 mol de pentaeritritol con 3 a 6 moles de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Entre otros monómeros copolimerizables figuran compuestos vinilaromáticos tales como estireno; éteres vinil alquílicos tales como vinil butil éter o trietilenglicol divinil éter; y compuestos alílicos tales como trialilisocianurato. Preferiblemente, los monómeros copolimerizables tienen funcionalidades de dos o más.

35 Entre los ejemplos de disolventes adecuados figuran los conocidos de la tecnología de revestimientos de poliuretano, tales como tolueno, xileno, ciclohexano, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de etilglicol, acetato de metoxipropilo (MPA), acetona, metil etil cetona y mezclas de los mismos. También se pueden usar alcoholes de bajo peso molecular, pero preferiblemente deben añadirse después de que hayan reaccionado todos los grupos isocianato.

40 Los polímeros copolimerizables están presentes en una cantidad total máxima de aproximadamente 100% en peso, preferiblemente de aproximadamente 60% en peso y, más preferiblemente, de aproximadamente 40% en peso en relación al peso total de compuesto de adición de isocianato. Los disolventes orgánicos están presentes en una cantidad total máxima de aproximadamente 150% en peso, preferiblemente de aproximadamente 100% en peso y, más preferiblemente, de aproximadamente 50% en peso, en relación peso total de los compuestos de adición de poliisocianato. Cuando están presentes uno o varios de estos diluyentes, la cantidad combinada mínima del monómero copolimerizable y el disolvente orgánico es de como mínimo 10% en peso, preferiblemente de como



mínimo 15% en peso y, más preferiblemente, de como mínimo 20% en peso, en relación al peso total de los compuestos de adición de poliisocianato.

5 Las composiciones de revestimiento se pueden usar para revestir sustratos de cualquier clase, tales como madera, plásticos, piel, papel, textiles, vidrio, material cerámico, enlucidos, mampostería, metales y hormigón. Se pueden aplicar por procedimientos estándar tales como revestimiento por pulverización, revestimiento por esparcimiento, revestimiento por vertido, colada, revestimiento por inmersión, revestimiento con rodillo. Las composiciones de revestimiento pueden ser transparentes o lacadas pigmentadas.

10 Después de evaporación opcional de una parte o la totalidad de cualquier disolvente inerte usado, los revestimientos se pueden reticular mediante polimerización por radicales libres usando irradiación de alta energía; irradiación de baja energía (que preferiblemente tiene una longitud de onda de como mínimo 320 nm, más preferiblemente de aproximadamente 320 a 500 nm, tal como luz UV o visible; haces de electrones; rayos  $\gamma$ ; lámparas de arco de mercurio, xenón, halógeno o carbón; luz solar, fuentes radiactivas; por calentamiento a elevadas temperaturas en presencia de peróxidos o compuestos azo; o por curado con sales metálicas o ácidos secadores y opcionalmente (hidro)peróxidos a temperaturas elevadas o a temperatura ambiente o inferior.

15 Cuando las composiciones de revestimiento se reticulan por irradiación de UV, a la composición de revestimiento se añaden fotoiniciadores. Son conocidos fotoiniciadores adecuados y entre ellos figuran los descritos en el libro de J. Korsar titulado *Light-Sensitive Systems*, John Wiley & Sons, New York-London-Sydney, 1976, y en Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie*, vol. E20, pág. 80 y sigts., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.

20 Entre los fotoiniciadores particularmente adecuados figuran éteres de benzoína tales como benzoín isopropil éter, bencilcetales tales como bencil dimetilcetal, e hidroxialquilfenonas tales como 1-fenil-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona. Los fotoiniciadores se pueden añadir en una cantidad, dependiendo de la aplicación, de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, en relación al peso de los poliuretanos etilénicamente insaturados y cualesquier otros monómeros copolimerizables. Los fotoiniciadores se pueden añadir individualmente o se pueden usar como mezclas obteniéndose efectos sinérgicos ventajosos.

25 Para curar las composiciones de revestimiento a alta temperatura, el curado se debe hacer en presencia de 0,1 a 10%, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, de iniciadores tales como peróxidos o compuestos azo, en relación al peso de poliuretanos etilénicamente insaturados. Para curar las composiciones de revestimiento a temperatura alta se necesitan temperaturas de 80 a 240°C, preferiblemente de 120 a 160°C.

30 Entre los iniciadores adecuados figuran los iniciadores de radicales libres conocidos, por ejemplo, compuestos azo alifáticos tales como azodiisobutironitrilo, azo-bis-2-metil-valeronitrilo, 1,1'-azo-bis-1-ciclohexanonitrilo y 2,2'-azo-bis-isobutiratos; peróxidos de diacilo simétricos tales como peróxido de acetilo, propionilo o butirilo, peróxidos de benzoílo sustituidos por bromo, nitro, grupos metilo o metoxi, y peróxidos de laurilo; peroxidicarbonatos simétricos tales como peroxidicarbonato de dietilo, diisopropilo, dicitclohexilo y dibenzoílo; peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo y perbenzoato de t-butilo; hidroperóxidos tales como hidroperóxido de t-butilo e hidroperóxido de cumeno; y dialquilperóxidos tales como peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo o peróxido de dit-butilo.

40 Las composiciones de revestimiento de acuerdo con la invención se pueden curar también a temperatura ambiente en presencia de agentes desecadores y opcionalmente (hidro)peróxidos, siempre que una porción de los grupos isocianato hayan reaccionado con éteralcoholes  $\beta,\gamma$ -etilénicamente insaturados. Los grupos acrilóilo no pueden curarse por este procedimiento; sin embargo, una vez que los grupos alil éter se han iniciado, pueden reaccionar con los grupos (met)acrilóilo.

45 Los agentes desecadores son conocidos y entre ellos figuran sales metálicas, preferiblemente sales de cobalto o vanadio, de ácidos tales como ácidos grasos de aceite de linaza, ácidos grasos de sebo y ácidos grasos de haba de soja; ácidos resínicos tales como ácido abiético y ácido nafténico; ácido acético; ácido isooctanoico; y ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Son particularmente adecuados los compuestos de cobalto y vanadio que son solubles en las composiciones de revestimiento y actúan como desecadores y entre ellos figuran los ácidos mencionados antes y también productos comerciales tales como "Vanadinbeschleuniger VN-2 (Vanadium Accelerator VN-2)" comercializado por Akzo. Los agentes desecadores generalmente se usan en forma de soluciones orgánicas en cantidades tales que el contenido de metal sea de 0,0005 a 1,0% en peso, preferiblemente de 0,001 a 0,5% en peso, en relación al peso de poliuretanos etilénicamente insaturados.

50 Entre los ejemplos de (hidro)peróxido figuran peróxido de di-t-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dinonilo, peroxidicarbonato de

bis-(4-t-butilciclohexilo), hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, 2,5-dimetil-hexano-2,5-hidroperóxido y monohidroperóxido de diisopropilbenceno. Preferiblemente, los (hidro)peróxidos se usan en cantidades de 1 a 10% en peso, en relación al peso de los poliuretanos etilénicamente insaturados.

5 Cuando se curan en presencia de cobalto y peróxidos, las composiciones de revestimiento curan en un período de 1 a 24 horas a 20°C formando revestimientos de alta calidad. Sin embargo, el curado se puede realizar a temperaturas más bajas (por ejemplo a -5°C) o, más rápidamente, a temperaturas de hasta 130°C.

10 Las composiciones de revestimiento que contienen los compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención proporcionan revestimientos que tienen tiempos de secado buenos, se adhieren sorprendentemente bien a la base metálica y son particularmente inalterables a la luz, tienen un color estable en presencia de calor y muy resistentes a la abrasión. También se caracterizan por una dureza alta, su elasticidad, muy buena resistencia a productos químicos, un brillo alto, buena resistencia a la intemperie, buena resistencia al ataque ambiental y buenas propiedades de pigmentación. Sobre todo, las composiciones de revestimiento tienen un excelente aspecto de la superficie y una excelente aptitud para ser limpiadas.

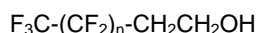
La invención se ilustra adicionalmente con los ejemplos siguientes, que no deben considerarse como limitativos.

### 15 Ejemplos

Todas las cantidades, partes y porcentajes dados en las tablas son en peso y están basadas en sólidos de resina a no ser que se especifique lo contrario.

#### Alcohol fluorado BA-L

20 Un alcohol fluorado que tiene un peso molecular de 443 (asequible de DuPont como Zonyl BA-L) y que corresponde a la fórmula general



#### Poliisocianato 3400

25 Un poliisocianato que contiene el grupo uretdiona y el grupo isocianurato preparado a partir de 1,6-hexametilendiisocianato y que tiene un contenido de isocianato de 21,5%, un contenido de diisocianato monómero inferior a 50%, una viscosidad a 25°C de 200 mPa.s y una tensión superficial de 40 dinas/cm (asequible de Bayer Material Science como Desmodur N3400).

#### Acrilato M 100

Un éster de poli(ε-caprolactona) de acrilato de 2-hidroxietilo (Tone M 100, asequible de Dow Chemicals, peso equivalente de hidroxietilo, 344).

### 30 Fotoiniciador 184

Fotoiniciador 1-hidroxiciclohexil fenil cetona (Irgacure 184, asequible de Ciba Specialty Chemicals).

#### Tensión superficial de muestras líquidas

35 Se usó la técnica de la placa de Wihelmy (portas de vidrio flambeado) para determinar la tensión superficial. Las muestras se analizaron con un analizador de ángulo de contacto dinámico Cahn DCA 312. Todas las muestras se agitaron antes del análisis.

#### Energía superficial de muestras de película

Se midieron los ángulos de avance de agua y yoduro de metileno, disolventes polar y no polar respectivamente, usando un goniómetro Rame-Hart. Se calcularon las energías de superficie sólida, incluidos los componentes polar y dispersivo, usando los ángulos de avance de acuerdo con el procedimiento de Owens Wendt.

**Ejemplo comparativo 1.** Preparación del Poliisocianato 1 que contiene grupos uretano y flúor.

5 Se cargaron 346,5 g (1,76 equiv, sobre la base del valor titulado real) de Poliisocianato 3400 y 3,5 g (0,008 equiv) de Alcohol Fluorado BA-L en un matraz de 500 ml de fondo redondo de 3 bocas equipado con agitación mecánica, condensador de agua fría, camisa de calentamiento y entrada de N<sub>2</sub>. Se agitó la mezcla de reacción y se calentó a 80°C. Después de cocer a 80°C durante 7 h, el contenido de NCO alcanzó su valor teórico de 20,9%. Se quitó la fuente de calor y se aplicó un baño de agua fría/hielo. El producto resultante tenía las propiedades siguientes:

	Viscosidad	158 mPa.s a 25°C
	Tensión superficial del líquido	25,2 x 10 <sup>5</sup> N/cm
	% en equiv de OH	0,5%
10	% de NCO	20,9%
	% de F	0,7%

**Ejemplo 2.** Preparación del Compuesto de adición 1 de Poliisocianato

15 70 g (0,35 equiv) de Poliisocianato 1 de acuerdo con la invención se cargaron en un matraz de 500 ml de fondo redondo de 3 bocas equipado con agitación mecánica, condensador de agua fría, camisa de calentamiento y purga con aire seco. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y se añadieron 0,98 g de BHT antes de cargar 120 g (0,35 equiv) de M 100 a través de un embudo de adición. La temperatura se mantuvo a 60°C. después de 8 h no se vió por IR pico de NCO. El producto resultante tenía las propiedades siguientes:

	Viscosidad	158 mPa.s a 25°C
	Tensión superficial del líquido	25,2 x 10 <sup>5</sup> N/cm
20	% de F en el compuesto de adición de Poliisocianato	0,2%
	% de C=C en el compuesto de adición de Poliisocianato	4,4%

25 Este ejemplo demuestra que es posible preparar compuestos de adición de poliisocianato de acuerdo con la invención con baja tensión superficial.

**Ejemplo 3.** Preparación de una composición de revestimiento curable por polimerización por radicales libres

30 Se preparó una composición de revestimiento curable por polimerización por radicales libres diluyendo el compuesto de adición de poliisocianato del Ejemplo 2 con una mezcla 50/50 p/p de acetato de butilo y xileno a aproximadamente 200 mPa.s y añadiendo 3 partes en peso de Fotoiniciador 184 sobre la base de sólidos. Se usó una barra de bajada de 0,15 mm para revestir un panel de acero no pulido laminado en frío. El revestimiento se dejó a la luz durante 10 min y se curó en el dispositivo de UV Fusion System a una intensidad de 100 de la lámpara a una velocidad de la cinta de 20 rpm obteniéndose una película transparente. En la Tabla 3 se dan los detalles del Ejemplo 3.

	Compuesto de adición de poliisocianato	9,3 g
35	Mezcla de disolvente	4,0 g

## ES 2 384 644 T3

% de F en el compuesto de  
adición de poliisocianato 0,2%

% de C=C en el compuesto  
de adición de poliisocianato 4,4%

5 Energía superficial  $5 \times 10^5$  N/cm

Este ejemplo demuestra que los compuestos de adición de poliisocianato se pueden curar obteniéndose revestimientos transparentes que tienen baja energía superficial.

## REIVINDICACIONES

1. Compuestos de adición de poliisocianato que:

(i) están exentos de grupos isocianato y se preparan a partir de uno o varios (a) aductos de poliisocianato que contienen grupos uretdiona, biuret, alofanato, carbodiimida y/o oxadiazintriona y/o (b) prepolímeros de NCO,

5 (ii) contienen grupos uretano,

(iii) contienen flúor (calculado como F, PA 19) en una cantidad de 0,01 a 50% en peso, y

(iv) contienen grupos etilénicamente insaturados (calculados como C=C, PM 24) en una cantidad de 2 a 40% en peso,

10 en los que al menos una porción de los mencionados grupos etilénicamente insaturados se incorpora haciendo reaccionar un grupo isocianato con el producto de reacción de (met)acilato de hidroxialquilo con  $\epsilon$ -caprolactona y en los que los porcentajes precedentes están basados en el contenido de sólidos de los compuestos de adición de poliisocianato y en los que el flúor se incorpora haciendo reaccionar un grupo isocianato con un compuesto que contiene dos o más átomos de carbono, uno o varios grupos hidroxilo y uno o varios átomos de flúor formando grupos uretano y opcionalmente grupos alofanato, con tal que más de 50% en moles de los grupos que incorporan químicamente flúor en los compuestos de adición de poliisocianato sean grupos uretano.

15

2. Los compuestos de adición de poliisocianato de la reivindicación 1, en los que el flúor se incorpora haciendo reaccionar un grupo isocianato con un compuesto que contiene dos o más átomos de carbono, un grupo hidroxilo y uno o varios átomos de flúor.

20 3. Los compuestos de adición de poliisocianato de la reivindicación 1, compuestos de adición de poliisocianato que se preparan a partir de uno o varios (a) aductos de poliisocianato que contienen grupos uretdiona, uretano y/o alofanato.

4. Los compuestos de adición de poliisocianato de la reivindicación 2, compuestos de adición de poliisocianato que se preparan a partir de uno o varios (a) aductos de poliisocianato que contienen grupos uretdiona, uretano y/o alofanato.

25 5. Los compuestos de adición de poliisocianato de la reivindicación 1, compuestos de adición de poliisocianato que contienen de 0,05 a 10% en peso, en relación al contenido de sólidos, de flúor y de 2 a 20% en peso de grupos etilénicamente insaturados.

30 6. Los compuestos de adición de poliisocianato de la reivindicación 2, compuestos de adición de poliisocianato que contienen de 0,05 a 10% en peso, en relación al contenido de sólidos, de flúor y de 2 a 20% en peso de grupos etilénicamente insaturados.

7. Los compuestos de adición de poliisocianato de la reivindicación 3, compuestos de adición de poliisocianato que contienen de 0,05 a 10% en peso, en relación al contenido de sólidos, de flúor y de 2 a 20% en peso de grupos etilénicamente insaturados.

35 8. Los compuestos de adición de poliisocianato de la reivindicación 4, compuestos de adición de poliisocianato que contienen de 0,05 a 10% en peso, en relación al contenido de sólidos, de flúor y de 2 a 20% en peso de grupos etilénicamente insaturados.

9. Una composición de revestimiento que es curable por polimerización por radicales libres y que contiene los compuestos de adición de poliisocianato de la reivindicación 1.