

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 394**

51 Int. Cl.:

C08G 18/74	(2006.01)	C09D 175/04	(2006.01)
C08G 18/42	(2006.01)		
C08G 18/83	(2006.01)		
C08G 18/16	(2006.01)		
C08G 18/00	(2006.01)		
C08G 18/75	(2006.01)		
C08G 18/09	(2006.01)		
C08G 18/78	(2006.01)		
C08G 18/79	(2006.01)		
C09D 175/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2008 PCT/US2008/013006**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2009 WO09073093**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2008 E 08857945 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2217636**

54 Título: **Trímeros de diisocianatos cicloalifáticos flexibles**

30 Prioridad:

29.11.2007 US 998383

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

28.06.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO LLC (100.0%)
1 Covestro Circle
Pittsburgh, PA 15205, US**

72 Inventor/es:

**SHAFFER, MYRON, W.;
JEFFRIES, MICHAEL, K. y
ZIELINSKI, DAVID, P.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 620 394 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

Trímeros de diisocianatos cicloalifáticos flexibles

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a un diisocianato orgánico parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente (preferentemente, diisocianato de isoforona), que se caracteriza por una T_g baja, y a un procedimiento de preparación de este diisocianato orgánico parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente (preferentemente, diisocianato de isoforona) que se caracteriza por una T_g baja.

10 La producción de poliisocianatos de isocianurato es conocida y se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU., 3.252.942, 3.487.080, 4.324.879, 4.412.073, 4.487.928, 4.537.961, 4.604.418 y 4.675.401, y en el documento DE-OS 3.240.613. Algunas de estas publicaciones anteriores desvelan el uso de cantidades subequivalentes de compuestos que contienen grupos hidroxilo. El uso de alcoholes polihídricos que tienen un peso molecular inferior a 3.000 en una cantidad de hasta el 15 % en moles (basada en el HDI usado) en la producción de poliisocianatos de isocianurato basados en HDI se desvela en la patente de EE.UU. 4.604.418. Los alcoholes polihídricos adecuados descritos en la misma incluyen polioles de poliéster no especificados. En estos procedimientos publicados con anterioridad, el objeto de la modificación de uretano es simplemente proporcionar un disolvente adecuado para el catalizador, con el fin de lograr la cocatálisis adecuada o de establecer la compatibilidad con diversos polioles.

15 Las patentes de EE.UU. n.º 5.124.427, 5.208.334, 5.235.018 y 5.444.146 desvelan poliisocianatos que contienen grupos alofanato e isocianurato, un procedimiento para su producción y el uso de estos materiales en composiciones de revestimiento de dos componentes. Estas mezclas de poliisocianatos tienen un contenido de grupos NCO del 10 al 47 % en peso, y contienen grupos isocianurato y alofanato en una proporción molar del monoisocianurato con respecto al monoalofanato de 10:1 a 1:5. Estos se preparan trimerizando catalíticamente una parte de los grupos isocianato de un diisocianato (ciclo)alifático, añadiendo el monoalcohol al diisocianato antes de o durante la reacción de trimerización, y terminando la reacción de trimerización al grado deseado de la reacción mediante la adición de un veneno de catalizador o desactivando térmicamente el catalizador.

20 La patente de EE.UU. n.º 5.076.958 también desvela un procedimiento para la producción de poliisocianatos de isocianurato. Más concretamente, este procedimiento requiere (a) trimerizar una parte de los grupos isocianato en presencia de un catalizador; (b) terminar la reacción de trimerización; y (c) eliminar el diisocianato de partida sin reaccionar y, además, antes de la etapa (c), añadir al menos un diol que contenga grupos éster y que tenga un peso molecular medio de 350 a 950. Los diisocianatos de partida adecuados son diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos. Este procedimiento también requiere que el tipo de reactantes usados y las proporciones cuantitativas de los reactantes sean tales que, al terminarse la reacción, al menos el 10 % en peso del diisocianato de partida sin reaccionar esté presente en la mezcla de reacción (sin incluir cualquier disolvente inerte) y la proporción molar de los grupos isocianurato con respecto a los grupos uretano en el producto sea de 20:1 a 0,2:1. El diisocianato de hexametileno se usa en todos los ejemplos de trabajo del documento US 5.076.958.

25 Los isocianatos que contienen tanto grupos alofanato como grupos trimerizados (o isocianurato) son conocidos y se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n.º 6.028.158 y 6.063.891, y las solicitudes publicadas de EE.UU. n.º 20050101754 y 20070129526. Sin embargo, todos ellos son específicos de diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de tolueno y diisocianato de difenilmetano.

30 El documento EP 1 061 091 A describe isocianatos que contienen tanto grupos alofanato como grupos trimerizados, y se basan en IPDI y 1,12-octano-diol. Dicho documento no describe ni sugiere la preparación de diisocianatos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, basados en IPDI y en poliésterdioles, poliéstertrioles, poliésterdioles basados en caprolactona y/o poliéstertrioles a base de caprolactona con un peso molecular de 200 a 2.000, ni el uso de estos dioles en la preparación de revestimientos que sean lisos, tengan brillo y DOI elevados, y un buen aspecto global.

35 Los diisocianatos alifáticos normalmente se usan para revestimientos de dos componentes, en particular, en la industria de la pintura de automóviles. Por lo general, se usa una mezcla de trímeros de diisocianato de hexametileno y trímeros de diisocianato de isoforona en los sistemas de pintura de automóviles de dos componentes. Aunque estas mezclas proporcionan las propiedades deseadas, son difíciles de preparar y de usar.

40 Una de las principales dificultades con las mezclas de isocianatos tales como los trímeros de HDI y los trímeros de IPDI es que estos son difíciles de catalizar debido a la diferencia en la reactividad de HDI frente a IPDI. Si el trímero de HDI se cataliza correctamente, entonces el trímero de IPDI normalmente permanece sin reaccionar. Este trímero de IPDI sin reaccionar reduce inherentemente la resistencia química del sistema. Si el trímero de IPDI se cataliza adecuadamente, entonces el trímero de HDI reacciona demasiado rápido, lo que resulta en una aplicación deficiente. Desafortunadamente, no hay manera de añadir catalizadores que sean adecuados tanto para los trímeros de HDI como para los trímeros de IPDI en un sistema, debido a las diferencias en la reactividad y en la T_g de los dos agentes de reticulación.

Por consiguiente, existe la necesidad en este campo de un agente de reticulación que tenga una temperatura de transición vítrea (T_g) entre la del trímero de HDI y la del trímero de IPDI. Desafortunadamente, en la actualidad, no hay materiales disponibles en el mercado que tengan una T_g intermedia.

5 Hay varias razones por las que ha sido difícil formar un agente de reticulación con una T_g intermedia. La producción de un material que tenga una T_g intermedia requeriría el uso de una mezcla de monómeros. El uso de dos o más monómeros diferentes dificultaría el control de la reacción y la obtención de la mezcla deseada debido a las diferencias en la reactividad de los monómeros. Dicho procedimiento daría lugar a una corriente mixta de monómeros, que sería difícil y costosa de manipular en la producción. Además, el gasto global del procedimiento de producción se aumentaría debido a los tanques adicionales necesarios, la segregación de monómero separado, etc.
10 Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de un agente de reticulación que tenga una T_g intermedia.

Sorprendentemente, los nuevos diisocianatos cicloalifáticos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, descritos en el presente documento resultaron tener temperaturas de transición vítrea (T_g) relativamente bajas. En particular, estos diisocianatos orgánicos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, que tienen grupos isocianato unidos cicloalifáticamente (preferentemente, diisocianatos de isoforona) tienen una T_g que varía de aproximadamente $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $40\text{ }^\circ\text{C}$. Además, estos trímeros/alofanatos de diisocianatos cicloalifáticos y, en particular, de IPDI, presentan larga vida útil y tiempos de secado cortos, pero tienen resistencia química y resistencia a la intemperie comparables a las de los sistemas de mezcla convencionales (de trímeros de HDI e IPDI). La vida útil y el tiempo de secado sorprendentemente favorables obtenidos se deben a la capacidad para catalizar sin tener que realizar un ajuste para las diferentes reactividades de la mezcla de HDI e IPDI.

20 Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un diisocianato orgánico parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente (preferentemente, diisocianato de isoforona), que se caracteriza por una T_g baja, y a un procedimiento de preparación del diisocianato orgánico parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente (preferentemente, diisocianato de isoforona)
25 que se caracteriza por una T_g baja.

El diisocianato cicloalifático parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, de la presente invención se caracteriza por una T_g que varía de al menos $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a menos de o igual a $40\text{ }^\circ\text{C}$, medida tras la eliminación de un exceso de monómero sin reaccionar del producto resultante. Estos diisocianatos cicloalifáticos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, comprenden el producto de reacción de:

- 30 (1) un diisocianato orgánico que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente, que es 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano;
con
(2) un compuesto orgánico con funcionalidad hidroxilo que tiene un peso molecular de 200 a 2.000 y una funcionalidad superior a 1 a inferior o igual a 3, que se selecciona de un grupo que consiste en poliésterdioles, poliéstertrioles, poliésterdioles a base de caprolactona y poliéstertrioles a base de caprolactona;
35 en presencia de
(3) al menos un catalizador de trimerización.

Estos nuevos diisocianatos cicloalifáticos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, basados en 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, están preferentemente exentos de diisocianato cicloalifático en exceso sin reaccionar. Se prefiere que el exceso sin reaccionar de diisocianato se elimine mediante la separación de modo que el producto resultante tenga un contenido de monómero libre inferior al 0,5 % en peso, basado en el peso total del producto final.

El procedimiento de preparación del diisocianato cicloalifático parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que se caracteriza por una T_g medida tras la eliminación de un exceso de monómero sin reaccionar del producto resultante, que varía de al menos aproximadamente $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a menos de o igual a aproximadamente $40\text{ }^\circ\text{C}$, comprende:

- (A) proporcionar un diisocianato orgánico que tenga grupos isocianato unidos cicloalifáticamente, basados en IPDI;
(B) trimerizar una parte de los grupos isocianato del diisocianato cicloalifático, que es 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, en presencia de un catalizador de trimerización;
50 (C) terminar la reacción de trimerización en el grado deseado de conversión; y
(D) eliminar el diisocianato 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano en exceso sin reaccionar del producto (preferentemente, mediante separación y, preferentemente, de modo que el producto tenga un contenido de monómero de IPDI libre inferior al 0,5 % en peso, basado en el peso total del producto final);
55 en el que, antes de la etapa (D), el procedimiento comprende además la adición de un componente orgánico con funcionalidad hidroxilo que tenga un peso molecular de 200 a 2.000 y una funcionalidad superior a 1 a inferior o igual a 3, que se selecciona de un grupo que consiste en poliésterdioles, poliéstertrioles, poliésterdioles a base de caprolactona y poliéstertrioles a base de caprolactona, y dejar que continúe la reacción hasta que se forme la

cantidad deseada de grupos alofanato e isocianurato.

La presente invención también se dirige a una composición de revestimiento que comprende el diisocianato orgánico parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, de T_g baja, que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente, y a un procedimiento de preparación de estas composiciones de revestimiento.

5 Descripción detallada de la invención

El nuevo diisocianato orgánico parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente, de la presente invención se caracteriza por una T_g baja. El diisocianato orgánico parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente, normalmente tiene una T_g de al menos aproximadamente $-30\text{ }^\circ\text{C}$ o superior, preferentemente de al menos $-20\text{ }^\circ\text{C}$ o superior, y más preferentemente de al menos $-10\text{ }^\circ\text{C}$ o superior. Además, el diisocianato orgánico parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente, normalmente tiene una T_g de menos de o igual a $40\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de menos de o igual a $30\text{ }^\circ\text{C}$, y más preferentemente de menos de o igual a aproximadamente $25\text{ }^\circ\text{C}$. Además, el diisocianato orgánico parcialmente trimerizado que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente puede tener una T_g que varía entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, ambos incluidos, por ejemplo, de al menos $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a menos de o igual a $40\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de al menos $-20\text{ }^\circ\text{C}$ a menos de o igual a $30\text{ }^\circ\text{C}$, y más preferentemente de al menos $-10\text{ }^\circ\text{C}$ a menos de o igual a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Los productos de la invención se pueden usar con o sin monómero.

Como se usa en el presente documento, la expresión "peso molecular" se refiere al peso molecular medio en número, y el término "funcionalidad" se refiere a la funcionalidad nominal. La funcionalidad nominal de un polioliol, por ejemplo, se refiere al número medio de grupos de hidrógeno activos en el iniciador o mezcla de iniciador usado en la producción del polioliol, y el peso molecular medio en número se basa en el índice de hidroxilo medido de un polioliol dado y en la funcionalidad nominal del polioliol. El índice de hidroxilo se determina mediante el análisis de los grupos terminales y también se define por la ecuación:

$$\text{OH} = (56,1 \times 1000/\text{eq. en peso}) = (56,1 \times 1.000) \times (f/\text{peso en moles})$$

25 en la que:

OH: representa el índice de hidroxilo del polioliol;

eq. en peso: peso por equivalentes molares de los grupos OH contenidos;

f: representa la funcionalidad nominal del polioliol, es decir, el número medio de grupos de hidrógeno activo del iniciador o de la mezcla de iniciador usado en la producción del polioliol;

30 y peso en moles: representa el peso molecular medio en número nominal basado en el índice de hidroxilo medido y la funcionalidad nominal del polioliol.

Como se usa en el presente documento, la expresión "grupos isocianato unidos cicloalifáticamente" significa grupos isocianato unidos cicloalifáticamente. Dicha expresión no incluye los compuestos que tienen grupos isocianato unidos alifáticamente.

35 Los ejemplos de diisocianatos adecuados para su uso como materiales de partida para la preparación de los poliisocianatos de acuerdo con la presente invención son diisocianatos orgánicos representados por la fórmula:



en la que R representa un grupo orgánico obtenido mediante la eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato orgánico que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente y un peso molecular de 112 a 1.000, preferentemente de 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 hidrocarburo cicloalifático divalente que tiene de 5 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de los diisocianatos orgánicos que son particularmente adecuados para el procedimiento incluyen ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometil-ciclohexano, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, bis-(4-isocianato-3-metil-ciclohexil)metano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil-ciclohexano y 2,4- y/o 2,6-hexahidro-tolulien-diisocianato. También se pueden usar mezclas de diisocianatos. Los diisocianatos preferidos son diisocianato de isoforona y bis-(4-isocianatociclohexil)metano. Se prefiere especialmente el diisocianato de isoforona (IPDI).

40 Aunque es posible usar mezclas de diisocianatos orgánicos en el presente documento, las mezclas adecuadas para la presente invención se limitan preferentemente a los diisocianatos orgánicos que tienen grupos isocianato unidos cicloalifáticamente. Cualquier mezcla de los isocianatos unidos cicloalifáticamente en el presente documento con otros diisocianatos (es decir, diisocianatos alifáticos y/o aromáticos) debe satisfacer los requisitos de T_g expuestos anteriormente.

55 En una realización preferida, el componente de diisocianato orgánico, en el presente documento, está exento de diisocianatos que tienen grupos isocianato unidos alifáticamente y/o de diisocianatos que tienen grupos isocianato

unidos aromáticamente. Lo más preferido es que el componente de isocianato orgánico de la presente invención esté exento de diisocianato de 1,6-hexametileno.

5 De acuerdo con la presente invención, se prefiere tratar los diisocianatos de partida burbujeando un gas inerte, tal como nitrógeno, a través del diisocianato de partida para reducir el contenido de dióxido de carbono. Este procedimiento se describe en el documento alemán Offenlegungsschrift 3.806.276 (solicitud de EE.UU. n.º de serie 07/311.920, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia).

Los compuestos adecuados para su uso como el componente (2) de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, cualquier compuesto orgánico que contenga funcionalidad hidroxilo y que tenga un peso molecular de 200 a 2.000 y una funcionalidad hidroxilo superior a 1 e inferior o igual a 3.

10 Los compuestos orgánicos con funcionalidad hidroxilo adecuados para su uso en el presente documento normalmente tienen un peso molecular medio en número de al menos 200, preferentemente de al menos 300 y más preferentemente de al menos 400. Estos compuestos orgánicos de funcionalidad hidroxilo también tienen normalmente un peso molecular inferior o igual a 2.000, preferentemente inferior o igual a 1.500 y más preferentemente inferior o igual a 1.000. Los compuestos orgánicos con funcionalidad hidroxilo pueden tener un peso molecular que varía entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, ambos inclusive, por ejemplo, de 200 a 2.000, preferentemente de 300 a 1.500 y más preferentemente de 400 a 1.000.

15 Estos compuestos orgánicos también tienen normalmente una funcionalidad hidroxilo superior a 1 e inferior o igual a 3. La funcionalidad hidroxilo de estos compuestos orgánicos es normalmente superior a 1, preferentemente superior a 1,5 y más preferentemente superior a 1,8. Estos compuestos orgánicos también tienen normalmente una funcionalidad hidroxilo inferior a o igual a 3, preferentemente inferior a 2,9 y más preferentemente inferior a 2,8. Los compuestos orgánicos pueden tener una funcionalidad hidroxilo que varía entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, ambos inclusive, a menos que se indique lo contrario, por ejemplo, de superior a 1 a inferior o igual a 3, preferentemente de superior a 1,5 a inferior a 2,9 y más preferentemente de superior a 1,8 a inferior a 2,8.

25 De acuerdo con la presente invención, los compuestos orgánicos con funcionalidad hidroxilo adecuados incluyen, por ejemplo, polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato, poliacetales, poliésteréteres, carbonatos de poliéster, politioéteres, polioles de polímero, poliamidas, poliesteramidas, polisiloxanos, polibutadienos y poliactonas. Obviamente, estos compuestos orgánicos con funcionalidad hidroxilo deben satisfacer los requisitos anteriores para el peso molecular y la funcionalidad.

30 En una realización preferida de la presente invención, el compuesto orgánico con funcionalidad hidroxilo contiene además uno o más grupos éster. Dichos compuestos orgánicos con funcionalidad hidroxilo que son adecuados para su uso en el presente documento incluyen, por ejemplo, los dioles de poliéster conocidos que se pueden sintetizar a partir de dioles y ácidos dicarboxílicos, y los poliésteres de caprolactona.

35 Como se sabe en la técnica, los dioles adecuados para la preparación de dioles de poliéster incluyen ciclohexano de dimetilol, etanodiol, propano-1,2- y -1,3-diol, butano-1,2, -1,3 y -1,4-diol, y neopentilglicol, y los ácidos dicarboxílicos adecuados incluyen ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico; ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos tales como ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico y anhídridos de los mismos; y preferentemente ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido subérico, ácido azelaico y ácido sebácico o anhídridos de los mismos. También se pueden usar mezclas de los materiales de partida mencionados a modo de ejemplo para la producción de los poliésteres.

También es posible usar mezclas de diferentes poliésteres del tipo mencionado en el procedimiento de acuerdo con la invención.

45 En particular, se prefieren usar poliésterdioles de ϵ -caprolactona que tienen un peso molecular y la funcionalidad en el intervalo mencionado anteriormente. Los poliésteres de funcionalidad superior son menos preferidos, pues el aumento de la funcionalidad iniciará la reticulación y también aumentará la viscosidad. Dichos poliésteres de caprolactona se pueden preparar de manera conocida a partir de un diol del tipo mencionado a modo de ejemplo anteriormente como molécula iniciadora y ϵ -caprolactona. En el presente caso, el dietilenglicol y el 1-4-butanodiol se usan preferentemente como este diol.

50 En general, el diisocianato y el compuesto orgánico con funcionalidad hidroxilo están presentes en cantidades tales que la base de equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo varía de 30:1 a aproximadamente 3:1. La base de equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo normalmente es inferior o igual a 30:1, preferentemente inferior o igual a 25:1 y lo más preferentemente inferior o igual a 20:1, ambos inclusive. Además, la base de equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo puede ser superior a o de hasta 3:1, y preferentemente superior o igual a 5:1, ambos inclusive. La base de equivalentes de los grupos isocianato con respecto a los grupos hidroxilo puede variar entre cualquier combinación de estos valores superior e inferior, ambos inclusive, por ejemplo, de 30:1 a 3:1, preferentemente de 25:1 a 5:1 y de 20:1 a 5:1.

Los catalizadores adecuados para su uso en la presente invención incluyen los catalizadores conocidos en la química del poliuretano por su utilidad para la formación de grupos isocianurato (es decir, grupos de trímeros). Dicho catalizador se puede denominar comúnmente catalizadores de trimerización. Los ejemplos de catalizadores adecuados incluyen, por ejemplo, los diversos catalizadores identificados en las patentes de EE.UU. n.º 3.252.942, 3.487.080, 4.324.879, 4.412.073, 4.487.928, 4.537.961, 4.604.418, 4.675.401, 5.076.958, 5.124.427, 5.208.334, 5.235.018, 5.444.146. Preferentemente, se usan los hidróxidos de amonio cuaternario como catalizadores en el procedimiento de acuerdo con la invención. En general, es posible usar cualquier hidróxido de amonio cuaternario conocido como catalizador de trimerización para los grupos isocianato. Los hidróxidos de amonio cuaternario adecuados incluyen los hidróxidos de amonio cuaternario descritos en las patentes de EE.UU. n.º 3.487.080 y 4.324.879, y en el documento EP-A-10589. Otros hidróxidos de amonio cuaternario adecuados incluyen compuestos como los descritos en la columna 5, líneas 12-26, de la patente de EE.UU. n.º 5.076.958. Los catalizadores preferidos incluyen los compuestos que se describen en la columna 5, líneas 29-42, de la patente de EE.UU. n.º 5.076.858.

Los catalizadores particularmente preferidos son hidróxido de *N,N,N*-trimetil-*N*-bencilamonio e hidróxido de *N,N,N*-trimetil-*N*-(2-hidroxipropil)-amonio.

Como es evidente, en la presente invención, se puede usar una mezcla de catalizadores.

También es posible incluir un catalizador de alofanato en el procedimiento de la presente invención. El catalizador de alofanato se conoce y se describe, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n.º 5.319.053, 5.319.054. Estos incluyen catalizadores tales como, por ejemplo, acetilacetato de cinc, octoato de cinc, octoato de circonio, octoato de estaño, etc.

Los catalizadores se pueden usar en forma exenta de disolvente, aunque se usan preferentemente en forma de soluciones diluidas. Los disolventes adecuados se describen en las publicaciones citadas.

La preparación del diisocianato parcialmente trimerizado, modificado con alofanato (preferentemente, IPDI) de la presente invención se puede realizar mediante varios procedimientos o procesos diferentes. Como es evidente, los procedimientos de la invención se pueden llevar a cabo de forma discontinua o continua. El orden en el que tienen lugar la alofanatización y la trimerización es irrelevante, siempre que ambas etapas del procedimiento se lleven a cabo antes de la eliminación del exceso de diisocianato de partida. Por lo tanto, la reacción de alofanatización entre el diisocianato y el componente orgánico con funcionalidad hidroxilo puede ocurrir antes de la reacción de trimerización. También pertenece al ámbito de la invención que la reacción de trimerización se produzca primero, antes de la reacción de alofanatización. Esto requiere que el compuesto orgánico con funcionalidad hidroxilo se añada bien una vez completada la reacción de trimerización o una vez iniciada la reacción de trimerización, pero antes del punto final deseado de la reacción de trimerización. Como es evidente, el compuesto orgánico con funcionalidad hidroxilo se puede añadir en porciones en cualquier momento durante todo el procedimiento. Además, las reacciones de alofanatización y de trimerización pueden ocurrir simultáneamente en el procedimiento de la invención. Dependiendo del procedimiento exacto usado, puede ser necesario añadir diisocianato adicional en algún momento durante el procedimiento. Sin embargo, es importante que tanto la reacción de trimerización como la reacción de alofanatización se completen antes de la eliminación del exceso de diisocianato de partida. Más adelante, se expone información más detallada sobre estos procedimientos.

Otro posible procedimiento de la presente invención, aunque menos preferido, es la formación por separado del componente de alofanato y del componente de trímero, seguida de la mezcla de estos dos componentes separados entre sí para producir el producto deseado.

Para completar (o finalizar) la reacción de trimerización y de alofanatización, en general, el catalizador se desactiva mediante el calor y/o la adición de un veneno de catalizador adecuado a la mezcla de reacción. Los venenos de catalizadores adecuados, en particular, cuando se usan los catalizadores de hidróxido de amonio preferidos, incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido fosforoso o ácido fosfórico; ácido sulfónico o derivados de los mismos tales como ácido metanosulfónico, ácido *p*-toluenosulfónico, o metiléster o etiléster de ácido *p*-toluenosulfónico; y ácidos sulfónicos perfluorados tales como el ácido nonafluorobutano-sulfónico. Los desactivadores particularmente adecuados, es decir, los venenos de catalizador, incluyen ésteres ácidos de ácido fosforoso o ácido fosfórico, tales como dibutilfosfito, dibutilfosfato o di-(2-etilhexil)-fosfato, que se usan preferentemente en forma de una solución diluida en diisocianato. En general, los desactivadores se añaden a la mezcla de reacción en una cantidad al menos equivalente a la del catalizador. Sin embargo, ya que los catalizadores se descomponen parcialmente durante la reacción de trimerización, suele bastar con añadir una cantidad subequivalente del desactivador. Cuando se usan catalizadores lábiles térmicamente, tales como hidróxidos de amonio cuaternario que contienen sustituyentes de hidroxialquilo en el nitrógeno, no suele hacer falta añadir un veneno de catalizador, porque la reacción se puede terminar calentando brevemente la mezcla de reacción hasta temperaturas superiores a 100 °C. (Descomposición térmica, es decir, desactivación del catalizador).

Las proporciones cuantitativas entre los reactantes individuales se deben seleccionar para garantizar que el diisocianato de partida se use en un exceso tal que, al término de la reacción, la mezcla de reacción todavía contenga al menos el 10 % en peso, preferentemente del 35 al 70 % en peso de diisocianato de partida sin

reaccionar, basado en la mezcla en su conjunto, sin incluir cualquier disolvente inerte usado.

En general, el procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 0 °C a 150 °C. La etapa de alofanatización, que, opcionalmente, se puede llevar a cabo por separado al principio o al final del procedimiento, tiene lugar preferentemente a de aproximadamente 0 °C a 150 °C, más preferentemente de 50 °C a 120 °C. Las etapas de trimerización que tienen lugar opcionalmente por separado antes o después de la etapa de alofanatización, preferentemente tiene lugar a una temperatura de aproximadamente 0 °C a 150 °C, más preferentemente de aproximadamente 50 °C a 120 °C. Si las dos etapas de reacción se llevan a cabo al mismo tiempo, las temperaturas de reacción son, en general, de aproximadamente 0 °C a 150 °C, preferentemente de aproximadamente 50 °C a 120 °C. La reacción de trimerización se termina térmicamente y/o mediante la adición de un veneno de catalizador, preferentemente una vez alcanzado un grado de trimerización del aproximadamente 10 al 50 %, más preferentemente del aproximadamente 20 al 40 %. El "grado de trimerización" se entiende que es el porcentaje de grupos isocianato del diisocianato de partida que reacciona para formar trímeros; la etapa de alofanatización no se tiene en cuenta en este cálculo. Sin embargo, es esencial que la mezcla de reacción siga conteniendo al menos un 10 % en peso de diisocianato de partida sin reaccionar al término de la alofanatización y de la trimerización.

Al término de las reacciones de alofanatización y de trimerización, el diisocianato de partida en exceso se separa, opcionalmente junto con otros constituyentes volátiles presentes en la mezcla de reacción (tales como el disolvente) mediante una medida adecuada hasta un contenido residual de diisocianato de partida de, como máximo, el 0,5 % en peso. Esto se puede realizar mediante destilación en capa fina o extracción, por ejemplo, usando *n*-hexano como agente de extracción. Se prefiere retirar el monómero en exceso por extracción y, preferentemente, dando lugar a un producto que tenga un contenido de monómero (IPDI) libre inferior al 0,5 % en peso.

Los productos finales del procedimiento de acuerdo con la invención que contienen grupos alofanato e isocianurato son poliisocianatos esencialmente incoloros que se disuelven en disolvente para su uso. Los productos del procedimiento de acuerdo con la invención que están basados en IPDI, en general, tienen un contenido de NCO del aproximadamente 6 al 20 % en peso, y un valor de color de Hazen (DIN 53 409) inferior a 100.

Los productos del procedimiento de acuerdo con la invención son solubles en disolventes convencionales (tales como ésteres, cetonas e hidrocarburos, y se pueden diluir con los mismos sin enturbiamiento), y se distinguen por una alta estabilidad en el almacenamiento. Están esencialmente exentos de productos secundarios. También son eminentemente adecuados para su uso como endurecedores para lacas de poliuretano de dos componentes, en las que se encuentran presentes los polioles de poliéter, polioles de poliéster y/o polioles de poliacrilato habituales como compuestos polihidroxílicos adecuados como reactantes para los poliisocianatos. Los reactantes particularmente preferidos para los productos del procedimiento de acuerdo con la invención son los poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo, es decir, polímeros o copolímeros de alquil(met)acrilatos, opcionalmente, con estireno u otros monómeros copolimerizables olefinicamente insaturados.

Un problema con el trímero IPDI es que tiene una reactividad muy diferente en comparación con los trímeros HDI. Esto presenta un problema único para los formuladores, porque tratan de catalizar una mezcla que contiene polímeros con diferentes velocidades de reacción. Si el trímero IPDI se cataliza adecuadamente, la vida útil se ve afectada, o si el trímero IPDI es insuficientemente catalizado, entonces, se verá afectada la resistencia química. Una formulación de revestimiento basada únicamente en el trímero IPDI no es posible, ya que sufre de una resistencia química muy baja y de alterabilidad a la intemperie. Como se ha descrito previamente, una mezcla de poliisocianatos que contienen HDI e IPDI, si se cataliza para optimizar el tiempo de secado, está dominada por la respuesta de curado del poliisocianato de base de HDI, y normalmente presenta una vida útil que es demasiado corta, pudiendo causar problemas de procesamiento. Por el contrario, si esta mezcla es "insuficientemente catalizada", la respuesta de curado del poliisocianato IPDI domina lo que da lugar a una resistencia química baja y alterabilidad a la intemperie.

El tiempo de secado también afecta al aspecto. Por lo tanto, cuando el tiempo de secado es demasiado rápido, la composición de revestimiento normalmente tiene un aspecto "tirante o apretado", y reduce el brillo, DOI y otras propiedades del aspecto. Los tiempos de secado razonables de los diisocianatos cicloalifáticos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, reivindicados en el presente documento dan revestimientos que son lisos, tienen un alto brillo y DOI, y un buen aspecto general.

La presente invención también se refiere a composiciones de revestimiento que comprenden los diisocianatos cicloalifáticos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, descritos anteriormente, y a un procedimiento de preparación de estas composiciones de revestimiento.

Más concretamente, las composiciones de revestimiento son composiciones de revestimiento de dos componentes que comprenden el producto de reacción de (A) diisocianatos cicloalifáticos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, que tienen una T_g baja como se describe en el presente documento, con (B) al menos un compuesto que contiene (preferentemente, al menos dos) grupos reactivos con isocianato. Estas composiciones de revestimiento pueden comprender además (C) uno o más disolventes, (D) uno o más aditivos y/o agentes auxiliares que incluyen, por ejemplo, pero sin limitación, absorbentes de UV, catalizadores, pigmentos, etc. Los detalles

adicionales referentes a dichas composiciones de revestimiento se pueden encontrar en, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 5.444.146, en concreto, en la columna 7, línea 31 a columna 8, línea 36, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

Ejemplos

- 5 En los ejemplos descritos a continuación, se usaron los siguientes materiales:
- IPDI: 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano.
- Iso A: 1,3,5-tris-isocianatoheptil-2,4,6-trioxohexahidro-1,3,5-triazina que tiene una funcionalidad de aproximadamente 3,5, un contenido de grupos NCO del aproximadamente 21,8 % y una viscosidad de aproximadamente 2.500 mPas a 25 °C.
- 10 Iso B: un diisocianato de isoforona parcialmente trimerizado que tiene aproximadamente el 70 % de sólidos, una funcionalidad de aproximadamente 3,3, un contenido de grupos NCO del aproximadamente 11,9 % y una viscosidad de aproximadamente 2.800 mPas a 25 °C.
- Iso C: un diisocianato parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, preparado como se describe en el Ejemplo 5 de la Tabla 1.
- 15 Iso D: un diisocianato parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, preparado como se describe en el Ejemplo 6 de la Tabla 1.
- Diol 1: un diol con funcionalidad éster que tiene un peso molecular de 400 que comprende el producto de reacción de 1,4-butanodiol y ϵ -caprolactona, y que se encuentra disponible en el mercado en Solvay como CAPA 203.
- 20 Diol 2: un diol con funcionalidad éster que tiene un peso molecular de 520 que comprende el producto de reacción de dietilenglicol y ϵ -caprolactona, y que se encuentra disponible en el mercado como CP-3200.
- Diol 3: un diol con funcionalidad éster que tiene un peso molecular de 1.220 que comprende el producto de reacción de 1,4-butanodiol, y que se encuentra disponible en el mercado como CP-3230.
- 25 Triol 1: un triol con funcionalidad éster que tiene un peso molecular de 540 que comprende el producto de reacción de trimetilolpropano y ϵ -caprolactona, y que se encuentra disponible en el mercado en Solvay como CAPA 305.
- Poliol A: una resina de poliacrilato que tiene un índice de hidroxilo de 55, y que se disuelve al 55 % en peso de sólidos en xileno.
- 30 Poliol B: una resina de poliacrilato con funcionalidad hidroxilo suministrada en acetato de *n*-butilo y xileno (1:1) al 50 % en peso de sólidos.
- Poliol C: una resina de poliol de poliéster saturado suministrada en acetato de butilo al 70 % en peso de sólidos.
- 35 Catalizador A: hidróxido de *N,N,N*-trimetil-*N*-(2-hidroxipropil)-amonio, que se encuentra disponible en el mercado como Triton B en Aldrich o Acros.
- Catalizador B: dilaurato de dibutil-estaño diluido al 1 % en peso de sólidos en acetato de monometiléter de propilenglicol.
- Agente de detención: fosfato de dibutilo.
- 40 Disolvente A: acetato de *n*-butilo.
- Disolvente B: metilisobutilcetona.
- Disolvente C: metil-*n*-amilcetona.
- Disolvente D: acetato de monometiléter de propilenglicol.
- Disolvente E: xileno.
- 45 Aditivo A: polisiloxano de metilo modificado con poliéter que se encuentra disponible en el mercado como Baysilone OL-17, diluido al 10 % en acetato de *n*-butilo.
- Aditivo B: polidimetilsiloxano modificado con poliéter que se encuentra disponible en el mercado como BYK-331, diluido al 10 % en acetato de *n*-butilo.
- Aditivo C: una solución de un copolímero de poliacrilato que se encuentra disponible en el mercado como BYK-358.
- 50 Aditivo D: resina de acetato-butirato de celulosa que se encuentra disponible en el mercado como CAB 551-0.01, diluida al 33 % en acetato de monometiléter de propilenglicol.
- Tinuvin 1130: un absorbente de UV de la clase hidroxifenilbenzotriazol diluido hasta el 50 % en xileno.
- Tinuvin 292: un estabilizador de luz de amina impedida diluido hasta el 50 % en xileno.
- 55 El siguiente procedimiento se usó para preparar el Ejemplo 3 usando cantidades relativas de los componentes individuales que se exponen en la Tabla 1.

TABLA 1:

Componente	Peso (g)	Peso eq.	Equivalentes
IPDI	716,21	111,1	6,45

(Continuación)

Componente	Peso (g)	Peso eq.	Equivalentes
Diol 2	83,79	259,96	0,32
Catalizador A: mezcla al 5 % en butanol	2,30	3345,00	0,0007
Obturador	0,14	210,21	0,0007
Peso total	800,00		

Formulación de trímero modificado con alofanato (TMA) de IPDI con T_g baja preferida:

5 Procedimiento de preparación de un TMA (trímero modificado con alofanato) con T_g baja de un diisocianato que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente:

Se cargaron, en un matraz de reacción de fondo redondo de tamaño adecuado, las cantidades respectivas de IPDI y Diol 2. Se agitó el contenido del matraz, y se calentó hasta 80 °C mientras se burbujeaba nitrógeno bajo la superficie del líquido. Una vez que la mezcla hubo alcanzado los 80 °C, esta continuó durante 1 a 2 horas. Tras este tiempo, se tomó una muestra para determinar si la etapa de uretano de la reacción se había completado. Un contenido de grupos NCO del aproximadamente 32,15 % de NCO significa que se ha completado la reacción de uretano. Una vez completada la reacción de uretano, el procedimiento continúa con la trimerización, cargando lentamente en la mezcla de reacción una solución al 5 % de catalizador A (es decir, Triton B) en *n*-butanol. A medida que el alofanato y el trímero comenzaron a formarse, la reacción se volvió exotérmica. La mezcla de reacción se mantuvo a una temperatura de 80 °C a 100 °C hasta que el % de NCO alcanzó el 26,5 %. Cuando el % de NCO alcanzó el 26,5 %, se cargó fosfato de dibutilo en la mezcla para detener la reacción. Se eliminó el exceso de monómero IPDI por evaporación de película delgada a 180 °C y < 66,66 Pa de presión.

Los diisocianatos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, de los Ejemplos 1-2 y 4-8 de la Tabla 2 se prepararon mediante un procedimiento análogo al descrito anteriormente. Los detalles adicionales para cada uno de estos ejemplos se pueden encontrar en la Tabla 2. Se usó IPDI como diisocianato cicloalifático en cada uno de los Ejemplos 1-8.

En los Ejemplos 11-22, se prepararon formulaciones de revestimiento. En los Ejemplos 11, 12, 15, 16, 19 y 20, se usaron dos isocianatos conocidos (Iso A e Iso B como los descritos anteriormente). Estos son ejemplos comparativos. Los Ejemplos 13, 14, 17, 18, 21 y 22 se prepararon a partir de diisocianatos parcialmente trimerizados, modificados con alofanato, que eran representativos de la invención. Estos diisocianatos TMA fueron los isocianatos producidos en los Ejemplos 5 y 6 expuestos en la Tabla 2.

Tabla 2:

Ejemplo	Poliol	NCO:OH	% de NCO del producto	T_g (°C)	Viscosidad a 120 °C (mPa.s)
1	Diol 1	20:1	13,12	21	5.430
2	Triol 1	20:1	14,05	38	1.600
3	Diol 2	20:1	12,48	22	6.790
4	Diol 3	20:1	9,19	-14	1.750
5	Diol 1	20:1	12,97	ND	6.890
6	Diol 2	20:1	ND	ND	ND
7	Diol 2	20:1	12,49	21	ND
8	Diol 2	20:1	12,65	21	4.540
9 (Iso A)	----	---	21,8	-60	----
10 (Iso B)	----	---	11,9	60	----

ND No determinado

Tabla 3A: Formulaciones de revestimiento de los Ejemplos 11-18

Ejemplo	11 ^{*3}	12 ^{*3}	13	14	15 ^{*3}	16 ^{*3}	17	18
Poliol A	43,42	43,02	37,38	36,85				

ES 2 620 394 T3

(Continuación)

Ejemplo	11 ^{*3}	12 ^{*3}	13	14	15 ^{*3}	16 ^{*3}	17	18
Poliol B					54,73	54,22	48,62	48,08
Aditivo A					0,34	0,34	0,34	0,34
Aditivo B	0,17	0,17	0,17	0,17				
Aditivo C	0,32	0,32	0,32	0,32				
Aditivo D					0,21	0,21	0,21	0,21
Catalizador B	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
Tinuvin 1130	1,35	1,35	1,35	1,35	1,36	1,36	1,36	1,36
Tinuvin 292	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68
Disolvente A	15,04	14,84	14,79	14,85	13,62	13,5	13,8	13,88
Disolvente B	15,04	14,84	14,79	14,85				
Disolvente C	15,04	14,84	14,79	14,85				
Disolvente D					8,6	8,52	8,72	8,77
Disolvente E					13,62	13,5	13,8	13,88
Iso A	8,61	7,08			6,51	5,41		
Iso B		2,53				1,93		
Iso C			15,37				12,14	
Iso D				15,75				12,47
^{*3} (comparativo)								

Tabla 3B: Formulaciones de revestimiento de los Ejemplos 19-22:

Ejemplo	19 ^{*3}	20 ^{*3}	21	22
Poliol C	47,93	47,14	39,13	38,41
Aditivo B	0,26	0,26	0,26	0,26
Aditivo C	0,49	0,49	0,49	0,49
Catalizador B	0,51	0,51	0,51	0,51
Tinuvin 1130	2,05	2,05	2,05	2,05
Tinuvin 292	1,02	1,02	1,02	1,02
Disolvente A	10,04	9,6	8,78	8,82
Disolvente B	10,04	9,6	8,78	8,82
Disolvente C	10,04	9,6	8,78	8,82
Iso A	17,63	14,55		
Iso B		5,2		
Iso C			30,19	
Iso D				30,79
^{*3} (comparativo)				

Tabla 4: Formulación de revestimiento - Resultados para los Ejemplos 11-22:

Ejemplo	11*3	12*3	13	14	15*3	16*3	17	18	19*3	20*3	21	22
Sólidos en peso	35	35	35	35	35	35	35	35	53	53	53	53
Sólidos en volumen	27,98	28,05	28,25	28,26	28,76	28,78	28,97	28,98	45,98	46,03	46,26	46,25
PB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PVC	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Peso/Gal	7,79	7,79	7,77	7,77	8,1	8,09	8,08	8,08	8,15	8,16	8,15	8,15
Proporción de la mezcla	13,57:1	11,60:1	6,45:1	6,27:1	17,36:1	14,84:1	8,08:1	7,84:1	5,74:1	4,85:1	2,62:1	2,55:1
NCO:OH	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,1	1,1	1,1	1,1
VOC	5,06	5,06	5,05	5,05	5,26	5,26	5,25	5,25	3,83	3,83	3,83	3,83
*3(comparativo)												

ES 2 620 394 T3

Tabla 5: Tiempos de secado circular de Gardner (en horas) para las formulaciones de revestimiento de los Ejemplos 11-22:

Ejemplo	11*3	12*3	13	14	15*3	16*3	17	18	19*3	20*3	21	22
ST	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
SS	1	0,75	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25	1,75	1,75	2	2,25
BS	2,5	1,5	0,75	1	0,5	0,5	0,5	0,75	2,5	2,25	3	3,5
ED	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Temp (°C)	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
HR	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
*3(comparativo)												

ST: Seco al tacto

SS: Superficie seca

BS: Bien seco, revestimiento endurecido

ED: Exento de desgaste usual

HR: Humedad relativa

5 Tabla 6: Frotamientos dobles con MEK - Procedimiento B para las formulaciones de revestimiento (índice 1-10, siendo 10 ningún efecto) para los Ejemplos 11-22:

Ejemplo	11*3	12*3	13	14	15*3	16*3	17	18	19*3	20*3	21	22
n.º de frotamientos dobles (Día 1)	100	50	50	75	100	100	25	15	46	68	15	12
Índice (Día 1)	2				2	2						
n.º de frotamientos dobles (Día 5)	100	100	100	100	100	100	75	100	100	100	100	100
Índice (Día 5)	8	8	6	3	7	8		4	9	9	3	3
n.º de frotamientos dobles (Día 7)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Índice (Día 7)	10	9	7	4	7	6	2	2	10	9	6	6
n.º de frotamientos dobles (Día 14)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Índice (Día 14)		9	8	5	7	6	4	3		9	6	8
*3(comparativo)												

Tabla 7: Dureza medida con durómetro de péndulo (en segundos) para las formulaciones de revestimiento para los Ejemplos 11-22:

Ejemplo	11*3	12*3	13	14	15*3	16*3	17	18	19*3	20*3	21	22
Valor de dureza (5 h)	209	200	200	199	190	183	181	184	202	206	200	198
Valor de dureza (Día 1)	161	165	149	159	151	150	140	147	144	159	129	130
Valor de dureza (Día 7)	213	209	214	204	187	186	186	188	206	208	201	204
Valor de dureza (Día 14)	214	209	216	210	189	187	192	193	209	210	209	207
*3(comparativo)												

10 Tabla 8: Prueba de manchas de agua para las formulaciones de revestimiento (índice 1-10, siendo 10 ningún efecto) para los Ejemplos 11-22:

Ejemplo	11*3	12*3	13	14	15*3	16*3	17	18	19*3	20*3	21	22
Índice (30 min)	5	3	5	5	4	4	5	4	3	3	4	5
Índice (1 h)	5	5	5	7	5	5	6	4	3	3	4	5

ES 2 620 394 T3

(Continuación)

Ejemplo	11*3	12*3	13	14	15*3	16*3	17	18	19*3	20*3	21	22
Índice (2 h)	5	6	6	7	5	5	7	7	3	3	5	5
Índice (3 h)	5	6	6	9	5	5	7	7	4	4	5	5
Índice (4 h)	5	6	7	9	6	5	7	7	4	4	5	6
Índice (5 h)	6	7	7	9	7	8	9	7	5	6	6	6
Índice (6 h)	5	7	8	9	7	8	9	7	5	7	6	7
Índice (7 h)	5	7	8	9	7	8	9	7	5	7	7	6
*3(comparativo)												

Tabla 9: Medición de la viscosidad con copa Zahn para las formulaciones de revestimiento (segundos de tiempo de flujo) para los Ejemplos 11-22:

Ejemplo	11*3	12*3	13	14	15*3	16*3	17	18	19*3	20*3	21	22
Viscosidad (1 min)	14	14	15	14	21	21	20	20	18	18	19	20
Viscosidad (30 min)	15	15	15	15	22	22	20	20	19	19	20	20
Viscosidad (1 h)	15	15	15	15	22	22	20	21	20	20	20	21
Viscosidad (2 h)	16	15	15	15	23	23	20	21	22	22	22	21
Viscosidad (3 h)	16	16	15	15	24	24	21	21	25	25	22	23
Viscosidad (4 h)	16	16	15	15	25	24	21	21	31	31	23	24
Viscosidad (5 h)	16	16	15	15	27	25	21	21	29	37	24	26
Viscosidad (6 h)	16	16	15	15	28	27	21	21	54	46	26	28
Viscosidad (7 h)	17	16	15	15	29	27	21	22			26	28
*3(comparativo)												

REIVINDICACIONES

1. Un diisocianato cicloalifático parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que está **caracterizado por** una T_g de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, medida tras la eliminación de un monómero en exceso sin reaccionar del producto resultante, y que comprende el producto de reacción de:
- 5 (1) diisocianato orgánico que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente,
con
(2) un compuesto orgánico con funcionalidad hidroxilo que tiene un peso molecular de 200 a 2.000 y una funcionalidad superior a 1 a inferior o igual a 3.
en presencia de
- 10 (3) al menos un catalizador de trimerización,
caracterizado porque
- dicho diisocianato orgánico es 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano,
y
dicho compuesto orgánico con funcionalidad hidroxilo se selecciona del grupo que consiste en poliésterdioles,
15 poliéstertrioles, poliésterdioles a base de caprolactona y poliéstertrioles a base de caprolactona.
2. El diisocianato cicloalifático parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, de la reivindicación 1, en el que la T_g varía de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.
3. Un procedimiento de preparación de un diisocianato cicloalifático parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, que se **caracteriza por** una T_g de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, medida tras la eliminación de un monómero en exceso sin reaccionar del producto resultante, y que comprende:
- 20 (A) proporcionar un diisocianato orgánico que tenga grupos isocianato unidos cicloalifáticamente,
(B) trimerizar una parte de los grupos isocianato de un diisocianato orgánico que tiene grupos isocianato unidos cicloalifáticamente en presencia de un catalizador de trimerización,
(C) terminar la reacción de trimerización en el grado deseado de conversión y
25 (D) eliminar el diisocianato en exceso sin reaccionar del producto resultante, de modo que el producto tenga un contenido de monómero libre del diisocianato inferior al 0,5 % en peso;
en el que, antes de la etapa (D), el procedimiento comprende además la adición de al menos un compuesto orgánico con funcionalidad hidroxilo que tenga un peso molecular de 200 a 2.000 y una funcionalidad superior a 1 a inferior o igual a 3, y dejar que continúe la reacción hasta que se forme la cantidad deseada de grupos alofanato,
- 30 **caracterizado porque**
dicho diisocianato orgánico es 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano
y
dicho compuesto orgánico con funcionalidad hidroxilo se selecciona del grupo que consiste en poliésterdioles,
35 poliéstertrioles, poliésterdioles a base de caprolactona y poliéstertrioles a base de caprolactona.
4. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la T_g varía de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.
5. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que las reacciones de trimerización y de alofanatización tienen lugar simultáneamente.
6. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la reacción de trimerización se produce primero, seguida de la
40 reacción de alofanatización.
7. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que la reacción de alofanatización se produce primero, seguida de la reacción de trimerización.
8. Una composición de revestimiento que comprende:
- 45 (A) el diisocianato cicloalifático parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, de la reivindicación 1 y
(B) al menos un compuesto que contiene grupos reactivos con isocianato.
9. Una composición de revestimiento que comprende:
- (A) el diisocianato cicloalifático parcialmente trimerizado, modificado con alofanato, de la reivindicación 3 y
(B) al menos un compuesto que contiene grupos reactivos con isocianato.