

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 979**

51 Int. Cl.:

C08G 18/02 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2015** **PCT/JP2015/075230**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2016** **WO16035887**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2015** **E 15838067 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018** **EP 3190132**

54 Título: **Composición de poliisocianato, composición de revestimiento, película de revestimiento y procedimiento para producirla, y procedimiento de estabilización frente a la humedad**

30 Prioridad:

04.09.2014 JP 2014179998

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

24.09.2018

73 Titular/es:

ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (100.0%)
1-105, Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP

72 Inventor/es:

YAMAUCHI, MASAKAZU y
KATAGAWA, HIRONORI

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 682 979 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

Composición de poliisocianato, composición de revestimiento, película de revestimiento y procedimiento para producirla, y procedimiento de estabilización frente a la humedad.

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de poliisocianato, a una composición de revestimiento, a una película de revestimiento y a un procedimiento para producir la película de revestimiento, y a un procedimiento de estabilización frente a la humedad.

Antecedentes de la técnica

Las composiciones de poliisocianato obtenidas a partir de diisocianatos alifáticos, incluyendo 1,6-diisocianatoheptano (en lo sucesivo en la presente memoria, denominado algunas veces como HDI; diisocianato de hexametileno), y que tienen una estructura de isocianurato, son excelentes en la capacidad para soportar condiciones meteorológicas y en la resistencia al calor, y en consecuencia se han usado ampliamente en diversas aplicaciones.

Recientemente, debido al creciente interés en la protección del medio ambiente global, se ha llevado a cabo activamente el desarrollo de tecnología para reducir la viscosidad del poliisocianato usado como agente de curado (por ejemplo, véase la Bibliografía 1 de Patente). Esto es debido a que la reducción de las viscosidades de los poliisocianatos permite que se reduzcan las cantidades de los disolventes orgánicos usados en composiciones de revestimiento.

A este respecto, se han descrito diversas técnicas sobre las técnicas para reducir las viscosidades de diversos poliisocianatos derivados a partir de, por ejemplo, diisocianatos alifáticos, incluyendo HDI. A partir de tales técnicas, se cita aquí, por ejemplo, una técnica relacionada con un poliisocianato de baja viscosidad que tiene un grupo uretdiona (por ejemplo, véase la Bibliografía 2 de Patente).

Adicionalmente, se ha propuesto una composición de poliisocianato excelente en cuanto a la capacidad de curado y a la estabilidad durante el almacenamiento, a pesar de tener un grupo uretdiona (por ejemplo, véase la Bibliografía 3 de Patente).

Además, como técnica para mejorar la estabilidad en un estado de puesta en contacto con la humedad, se ha descrito una técnica para añadir un compuesto basado en fósforo, tal como un compuesto de ácido fosfórico ácido o un éster de ácido fosfórico ácido, a un poliisocianato de tipo isocianurato (por ejemplo, véase la Bibliografía 4 de Patente).

Lista de citas

Bibliografía de Patente

Bibliografía 1 de Patente: Patente Japonesa Abierta al Público nº 05-222007

Bibliografía 2 de Patente: Patente Japonesa nº 3055197

Bibliografía 3 de Patente: Publicación Internacional nº WO 2007/046470

Bibliografía 4 de Patente: Patente Japonesa Abierta al Público nº 2004-175888

Sumario de la invención

Problema técnico

Es posible obtener un poliisocianato de baja viscosidad usando las técnicas descritas en la Bibliografía 1 de Patente y Bibliografía 2 de Patente. Sin embargo, los poliisocianatos obtenidos usando estas técnicas tienen problemas, de manera que los poliisocianatos concernidos tienen un grado bajo de reticulación, tienden a sufrir el incremento de la concentración de monómero de diisocianato durante el almacenamiento, y tienen un uso limitado de los mismos. Además, en general, las composiciones de poliisocianato son muy reactivas, puesto que son poco estables en un estado cuando se ponen en contacto con la humedad, y se desea mejorarlas en la estabilidad anterior; la composición de poliisocianato descrita en la Bibliografía 3 de Patente también tiene un problema de manera que no se obtienen propiedades suficientes con respecto a la estabilidad frente a la humedad. La técnica descrita en la Bibliografía 4 de Patente puede mejorar la estabilidad frente a la humedad, pero tiene el problema de que las viscosidades de las composiciones de poliisocianato de tipo isocianurato son elevadas.

En consecuencia, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de poliisocianato baja en viscosidad, excelente en la estabilidad durante el almacenamiento y estabilidad frente a la humedad, y

también que sea capaz de formar una película de revestimiento excelente en la adhesividad con películas de revestimiento de base.

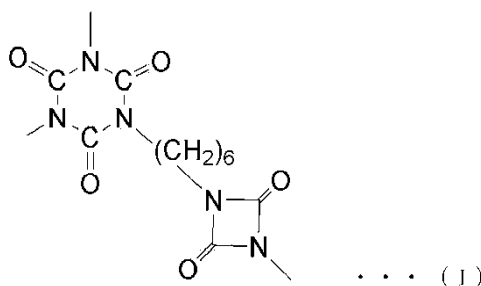
Solución al problema

Los presentes inventores realizaron un estudio cuidadoso, y consiguientemente han perfeccionado la presente invención al descubrir que la siguiente composición de poliisocianato es baja en viscosidad, excelente en estabilidad durante el almacenamiento y estabilidad frente a la humedad, y también es capaz de formar una película de revestimiento excelente en la adhesividad con películas de revestimiento de base: una composición de poliisocianato obtenida a partir de una unidad de diisocianato alifático, que incluye por lo menos HDI, y que tiene un grupo isocianurato, un grupo uretdiona, un grupo uretonimina y un grupo iminooxadiazindiona, en la que la relación molar del grupo uretonimina mencionado anteriormente al grupo isocianurato mencionado anteriormente, y la relación molar del grupo iminooxadiazindiona mencionado anteriormente al grupo isocianurato mencionado anteriormente, se ajustan para que caigan dentro de los intervalos específicos, respectivamente.

[1] Una composición de poliisocianato, en la que la composición se obtiene a partir de una unidad de diisocianato alifático que incluye 1,6-diisocianatohexano, y tiene un grupo isocianurato, un grupo uretdiona, un grupo uretonimina, y un grupo iminooxadiazindiona, y

la relación molar del grupo uretonimina al grupo isocianurato es 0,0010 a 0,0050, y la relación molar del grupo iminooxadiazindiona al grupo isocianurato es 0,00050 a 0,30.

[2] La composición de poliisocianato según [1], que incluye además un tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona representado por la siguiente fórmula (I):



[3] Una composición de revestimiento que comprende la composición de poliisocianato según [1] o [2], y un poliálcool acrílico y/o un poliéster poliálcool.

[4] Un procedimiento para producir una película de revestimiento, que incluye la etapa de curar la composición de revestimiento según [3].

[5] Una película de revestimiento preparada curando la composición de revestimiento según [3].

[6] Un procedimiento para estabilizar frente a la humedad una composición de poliisocianato obtenida a partir de una unidad de diisocianato alifático que incluye 1,6-diisocianatohexano, y que tiene un grupo isocianurato, un grupo uretdiona, un grupo uretonimina, y un grupo iminooxadiazindiona,

en la que la relación molar del grupo uretonimina al grupo isocianurato se ajusta para que sea 0,0010 a 0,0050, y la relación molar del grupo iminooxadiazindiona al grupo isocianurato se ajusta para que sea 0,00050 a 0,30.

Efectos ventajosos de la invención

La composición de poliisocianato según la presente invención tiene viscosidad baja, y es excelente en la estabilidad durante el almacenamiento y en la estabilidad frente a la humedad, y es capaz de formar una película de revestimiento excelente en la adhesividad con películas de revestimiento de base.

Descripción de las formas de realización

En la presente memoria, se describe con detalle el modo para llevar a cabo la presente invención (en la presente memoria, denominada simplemente como la "presente forma de realización"). La siguiente presente forma de realización es una ejemplificación para describir la presente invención, y no está destinada a limitar la presente invención a los siguientes contenidos. La presente invención se puede implementar como modificada apropiadamente dentro del alcance de la esencia de la misma. Se ha de observar que, a no ser que se especifique de otro modo, "(met)acrilo" incluye metacrilo y acrílico, "(met)acrilato" incluye metacrilato y acrilato.

[Composición de poliisocianato]

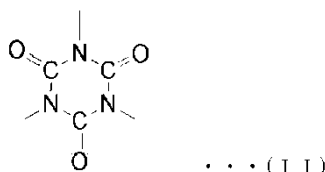
La composición de poliisocianato de la presente forma de realización se obtiene a partir de una unidad de diisocianato alifático que incluye por lo menos HDI (1,6-diisocianatohexano), y tiene un grupo isocianurato, un grupo uretdiona, un grupo uretonimina, y un grupo iminooxadiazindiona. Adicionalmente, las relaciones molares del grupo uretonimina/el grupo isocianurato, y el grupo iminooxadiazindiona/el grupo isocianurato, caen dentro de los siguientes intervalos específicos, respectivamente. En la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, la relación molar del grupo uretonimina al grupo isocianurato es 0,0010 a 0,0050, y la relación molar del grupo iminooxadiazindiona al grupo isocianurato es 0,00050 a 0,30. La composición de poliisocianato de la presente forma de realización tiene la constitución descrita anteriormente, y por tanto tiene baja viscosidad y es excelente en cuanto a la estabilidad durante el almacenamiento y la estabilidad frente a la humedad, y es capaz de formar una película de revestimiento excelente en la adhesividad con películas de revestimiento de base.

(Diisocianato alifático)

El diisocianato alifático no está limitado a los siguientes, pero es preferentemente diisocianatos alifáticos que tienen 4 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos del diisocianato alifático incluyen, además de HDI, 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 2,2,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano y diisocianato de lisina. En particular, desde el punto de vista de la disponibilidad industrial fácil y la reactividad en la producción de poliisocianato, en la presente forma de realización se usa la composición de poliisocianato obtenida a partir de la unidad de diisocianato alifático, que incluye HDI. Los diisocianatos alifáticos se pueden usar cada uno solos o en combinaciones de dos o más de los mismos.

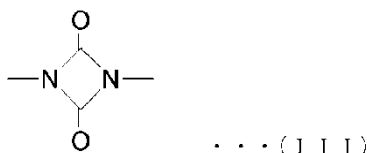
La composición de poliisocianato de la presente forma de realización puede incluir parcialmente un diisocianato alicíclico. El diisocianato alicíclico no está limitado a los siguientes, pero es preferentemente diisocianatos alicíclicos que tienen 8 a 30 átomos de carbono. Los ejemplos del diisocianato alicíclico incluyen diisocianato de isoforona (en la presente memoria, descrito como IPDI), 1,3-bis(isocianatometil)-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano, diisocianato de norborneno, diisocianato de xilileno hidrogenado. Entre estos, IPDI es preferible desde el punto de vista de la resistencia a las condiciones meteorológicas y la disponibilidad industrial fácil. Los diisocianatos alicíclicos se pueden usar cada uno solos o en combinaciones de dos o más de los mismos.

La composición de poliisocianato de la presente forma de realización tiene un grupo isocianurato. El grupo isocianurato como uno de los componentes constituyentes de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización es un grupo funcional que se origina a partir de un poliisocianato compuesto de tres moléculas de monómero de diisocianato, y está representado por la siguiente fórmula (II)



La concentración del trímero de isocianurato en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización no está particularmente limitada, pero es preferentemente 55 a 95% en masa, y más preferentemente 60 a 95% en masa. Desde el punto de vista de la reducción de la viscosidad de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, la concentración anterior es preferentemente 55% en masa o mayor, y desde el punto de vista de mantener elevado el rendimiento de la composición de poliisocianato, la concentración anterior es preferentemente 95% en masa o menor. La concentración del trímero de isocianurato se puede medir mediante cromatografía de permeación en gel (en la presente memoria, algunas veces descrita como "GPC").

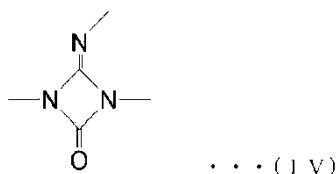
La composición de poliisocianato de la presente forma de realización tiene un grupo uretdiona. Con ello, la viscosidad se puede reducir. El grupo uretdiona, como uno de los componentes constituyentes de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, es un grupo funcional que se origina a partir del poliisocianato compuesto de dos moléculas de monómero de diisocianato, y está representado por la siguiente fórmula (III):



En la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, la relación molar del grupo uretdiona al grupo isocianurato no está particularmente limitada, pero es preferentemente 0,010 a 0,50. El límite inferior de la relación molar es más preferentemente 0,15, preferentemente además 0,25, y preferentemente más aún 0,30. El límite superior de la relación molar es más preferentemente 0,45, preferentemente además 0,40, y preferentemente más aún 0,38. Desde el punto de vista de la disminución de la viscosidad de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, la relación molar es preferentemente 0,010 o mayor; desde el punto de vista de la mejora del grado de reticulación, la relación molar es preferentemente 0,50 o mayor. La relación molar del grupo uretdiona al grupo isocianurato se puede determinar mediante una medida de RMN ¹³C. Específicamente, la relación molar descrita anteriormente se puede medir según el procedimiento descrito en los Ejemplos descritos más abajo.

Los ejemplos del procedimiento para fijar la relación molar del grupo uretdiona al grupo isocianurato de manera que caiga dentro de un intervalo de 0,010 a 0,50 incluyen los siguientes: un procedimiento en el que se lleva a cabo la reacción de isocianuración de 1,6-diisocianatohexano, después se desactiva el catalizador, y subsiguientemente se controla la relación molar permitiendo que la reacción transcurra a una temperatura de aproximadamente 140 a 160°C, más preferentemente 145 a 165°C, durante aproximadamente unas pocas horas, más preferentemente durante 1 hora a 3 horas; y un procedimiento en el que la composición de poliisocianato obtenida llevando a cabo la reacción de isocianuración de 1,6-diisocianatohexano, mezclada parcialmente, es una composición de poliisocianato obtenida añadiendo un catalizador de uretdionización, tal como una fosfina terciaria, a 1,6-diisocianatohexano, y permitiendo que la mezcla de reacción reaccione a una temperatura de aproximadamente 20 a 80°C durante aproximadamente unas pocas horas a unas pocas decenas de horas. De los procedimientos descritos anteriormente, desde el punto de vista de la disponibilidad fácil, es preferentemente el primer procedimiento, en el que se lleva a cabo la reacción de isocianuración de 1,6-diisocianatohexano, después se desactiva el catalizador, y subsiguientemente se deja que la reacción transcurra a una temperatura de aproximadamente 145 a 165°C durante aproximadamente unas pocas horas.

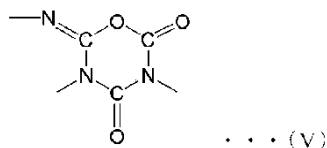
La composición de poliisocianato de la presente forma de realización tiene un grupo uretonimina. El grupo uretonimina, como uno de los componentes constituyentes de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, es un grupo funcional que se origina a partir del poliisocianato compuesto de tres moléculas de monómero de diisocianato, y está representado por la siguiente fórmula (IV):



La relación molar del grupo uretonimina al grupo isocianurato es 0,0010 a 0,0050. El límite inferior de la relación molar es más preferentemente 0,0012, preferentemente además 0,0015, y preferentemente más aún 0,0020. El límite superior de la relación molar es más preferentemente 0,0045, preferentemente además 0,0040, y preferentemente más aún 0,0035. Si la relación molar es 0,0010 o mayor, permite que la estabilidad frente a la humedad de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización sea satisfactoria; y si la relación molar es 0,0050 o menor, permite que se suprima el incremento de la concentración de monómero de diisocianato tras el almacenamiento. La relación molar del grupo uretonimina al grupo isocianurato se puede medir mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos descritos más abajo.

Los ejemplos del procedimiento para fijar la relación molar del grupo uretonimina al grupo isocianurato para que caiga dentro de un intervalo de 0,0010 a 0,0050 incluyen los siguientes: un procedimiento en el que se lleva a cabo la reacción de isocianuración de 1,6-diisocianatohexano, después se desactiva el catalizador, y subsiguientemente se controla la relación molar permitiendo que la reacción transcurra a una temperatura de aproximadamente 140 a 160°C, más preferentemente 145 a 155°C, durante aproximadamente unas pocas horas, más preferentemente durante 1 hora a 3 horas; y un procedimiento en el que, con la composición de poliisocianato obtenida como se describe anteriormente, mezclada parcialmente se encuentra una composición de poliisocianato obtenida usando un compuesto a base de fósforo que contiene un anillo heterocíclico, tal como 1-butilfosforano, como catalizador para 1,6-diisocianatohexano, y permitiendo que la mezcla de reacción reaccione a una temperatura de aproximadamente 20 a 80°C durante aproximadamente unas pocas horas a unas pocas decenas de horas. De los procedimientos descritos anteriormente, desde el punto de vista de la disponibilidad fácil, es preferible el primer procedimiento, en el que se lleva a cabo la reacción de isocianuración de 1,6-diisocianatohexano, después se desactiva el catalizador, y subsiguientemente se deja que la reacción transcurra a una temperatura de aproximadamente 140 a 160°C durante aproximadamente unas pocas horas.

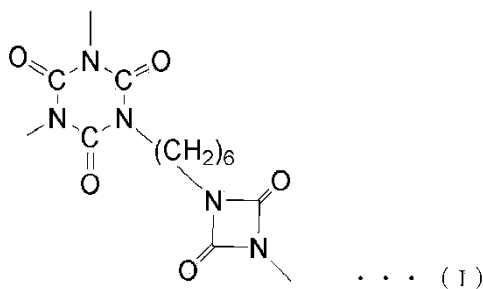
La composición de poliisocianato de la presente forma de realización tiene un grupo iminooxadiazindiona. El grupo iminooxadiazindiona, como uno de los componentes constituyentes de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, es un grupo funcional que se origina a partir del poliisocianato compuesto de tres moléculas de monómero de diisocianato, y está representado por la siguiente fórmula (V)



La relación molar del grupo iminoxadiazindiona al grupo isocianurato en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización es 0,00050 a 0,30. El límite inferior de la relación molar es preferentemente 0,0010, más preferentemente 0,0015, preferentemente además 0,0020, y preferentemente más aún 0,0025. El límite superior de la relación molar es preferentemente 0,20, más preferentemente 0,10, preferentemente además 0,050, y preferentemente más aún 0,025. Si la relación molar es 0,00050 o mayor, permite que se desarrolle la estabilidad frente a la humedad de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización; y si la relación molar es 0,030 o menor, permite que se forme una película de revestimiento excelente en la adhesividad con películas de revestimiento de base. La relación molar del grupo iminoxadiazindiona al grupo isocianurato se puede medir mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos descritos más abajo.

Los ejemplos del procedimiento para fijar la relación molar del grupo iminoxadiazindiona al grupo isocianurato para que caiga dentro del intervalo descrito anteriormente incluyen lo siguiente: un procedimiento en el que se lleva a cabo la reacción de isocianuración de 1,6-dicianatohexano, después se desactiva el catalizador, y subsiguientemente se controla la relación molar permitiendo que la reacción transcurra a una temperatura de aproximadamente 140 a 160°C, durante aproximadamente unas pocas horas; y un procedimiento en el que la composición de poliisocianato obtenida como se describe anteriormente, mezclada parcialmente, es una composición de poliisocianato obtenida usando un compuesto a base de fósforo que contiene un anillo heterocíclico, tal como 1-butilfosforano, como catalizador para 1,6-diisocianatohexano, y permitiendo que la mezcla de reacción reaccione a una temperatura de aproximadamente 20 a 80°C durante aproximadamente unas pocas horas a unas pocas decenas de horas. De los procedimientos descritos anteriormente, desde el punto de vista de la disponibilidad fácil, es preferible el primer procedimiento, en el que se lleva a cabo la reacción de isocianuración de 1,6-diisocianatohexano, después se desactiva el catalizador, y subsiguientemente se deja que la reacción transcurra a una temperatura de aproximadamente 140 a 160°C durante aproximadamente unas pocas horas.

La composición de poliisocianato de la presente forma de realización incluye además preferentemente el tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona representado mediante la siguiente fórmula (I). El tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona es una estructura de cuatro moléculas que se origina a partir de un poliisocianato compuesto de cuatro moléculas de monómero de diisocianato, y está representado por la siguiente fórmula (I):

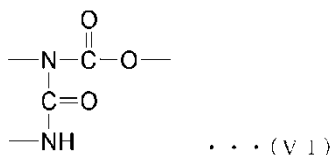


En la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, la relación de presencia del tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona al trímero de isocianurato no está particularmente limitada, pero es preferentemente 0,010 a 0,10 en términos de la proporción del área en la cromatografía de líquidos. El límite inferior de la proporción del área es más preferentemente 0,020, preferentemente además 0,030, y preferentemente más aún 0,050. El límite superior de la proporción del área es más preferentemente 0,090, preferentemente además 0,085, y preferentemente más aún 0,080. Cuando la proporción del área es 0,010 o mayor, permite que la adhesividad con la base de la película de revestimiento que usa la composición de poliisocianato tienda a ser satisfactoria, y cuando la proporción del área es 0,10 o menor, permite que el incremento del monómero de diisocianato tras el almacenamiento tienda a reducirse más. La relación de presencia del tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona al trímero de isocianurato se puede medir mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos descritos más abajo.

Los ejemplos del procedimiento para controlar la relación de presencia del tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona al trímero de isocianurato, a saber, la relación de área en cromatografía de líquidos, para que caiga dentro del intervalo descrito anteriormente incluye un procedimiento en el que se lleva a cabo la reacción de isocianuración de 1,6-diisocianatohexano, después se desactiva el catalizador, y subsiguientemente

se controla la relación de presencia al permitir que la reacción transcurra a una temperatura de aproximadamente 140 a 170°C, durante aproximadamente unas pocas horas.

La composición de poliisocianato de la presente forma de realización puede incluir también un grupo alofanato. El grupo alofanato se forma a partir del grupo hidroxilo de un alcohol y un grupo isocianato, y está representado por la siguiente fórmula (VI):



El alcohol utilizable en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización es preferentemente un alcohol formado por solamente carbono, hidrógeno y oxígeno, y más preferentemente un monoalcohol. En particular, es preferible un monoalcohol que tiene un peso molecular de 200 o menor. Los ejemplos de tal alcohol incluyen, sin estar limitados a, los siguientes: monoalcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol y nonanol; y dialcoholes tales como etilenglicol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol y 2-etilhexanodiol. Estos se pueden usar cada uno solos o en combinaciones de dos o más de los mismos.

La relación molar del grupo alofanato derivado de un alcohol al grupo isocianurato es preferentemente 0,010 a 0,20, más preferentemente 0,010 a 0,10, y preferentemente además 0,010 a 0,05. Desde el punto de vista de mejorar el grado de reticulación, la relación molar descrita anteriormente es preferentemente 0,20 o menor. La relación molar del grupo alofanato al grupo isocianurato se puede medir mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos descritos más abajo.

La composición de poliisocianato de la presente forma de realización puede incluir, además de los anteriores, un grupo uretano, un grupo urea, un grupo biuret, un grupo carbodiimida.

La composición de monómero de diisocianato en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización es preferentemente 1,0% en masa o menor, más preferentemente 0,5% en masa o menor, preferentemente además 0,3% en masa, y preferentemente más aún 0,2% en masa. Desde el punto de vista de mejorar el grado de reticulación, la concentración de monómero de diisocianato es preferentemente 1,0% en masa o menor. La concentración de monómero de diisocianato en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización se puede medir mediante un procedimiento según la medida descrita anteriormente de la concentración másica de monómero de HDI.

La viscosidad a 25°C de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización no está particularmente limitada, pero es preferentemente 100 a 1500 mPa·s. El límite inferior de la viscosidad descrita anteriormente es más preferentemente 140 mPa·s, preferentemente además 180 mPa·s, preferentemente más aún 200 mPa·s, y todavía preferentemente más aún 220 mPa·s. El límite superior de la viscosidad descrita anteriormente es más preferentemente 1000 mPa·s, preferentemente además 800 mPa·s, preferentemente más aún 700 mPa·s, y todavía preferentemente más aún 600 mPa·s. Desde el punto de vista de mejorar el grado de reticulación, la viscosidad anterior es preferentemente 100 mPa·s o mayor, y desde el punto de vista de ser capaces de fijar de forma elevada la concentración del contenido de sólidos del material de revestimiento usando la composición de poliisocianato, la viscosidad anterior es preferentemente 1500 mPa·s o menor. La viscosidad de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización se puede medir con una composición de poliisocianato purificada para que tenga una concentración de componentes no volátiles de 98% en masa o mayor, usando un viscosímetro de tipo E (fabricado por Tokimec Inc.); específicamente, la viscosidad anterior se puede medir mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos descritos más abajo.

El contenido (contenido de NCO) del grupo isocianato en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización es preferentemente 21 a 25% en masa. El límite inferior del contenido de NCO es más preferentemente 22% en masa, y el límite superior del contenido de NCO es más preferentemente 24% en masa. Desde el punto de vista de la obtención satisfactoria de las propiedades físicas de la película de revestimiento, tales como la dureza de la película de revestimiento, el contenido de NCO es preferentemente 21% en masa o mayor, y desde el punto de vista de reducir la concentración de monómero de diisocianato, el contenido de NCO es preferentemente 25% en masa o menor. El contenido de NCO se puede determinar neutralizando el grupo isocianato en la composición de poliisocianato con amina 2N en exceso, y llevando a cabo entonces una retrovaloración con ácido clorhídrico 1N. El contenido de NCO es un valor basado en el contenido de sólidos de la composición de poliisocianato, y el contenido de sólidos de la composición de poliisocianato se puede medir según el procedimiento descrito en la medida del contenido de no volátiles descrita anteriormente.

El peso molecular medio numérico del contenido de sólidos en la composición de poliisocianato de la presente

forma de realización no está particularmente limitado, pero es preferentemente 400 a 1.000. El límite inferior del peso molecular medio numérico es más preferentemente 430, preferentemente además 460, y preferentemente más aún 480. El límite superior del peso molecular medio numérico es más preferentemente 800, preferentemente además 700, y preferentemente más aún 600. El peso molecular medio numérico, ajustado para que sea 400 o mayor, permite que el rendimiento de la composición de poliisocianato obtenida tienda a mejorar aún más. El peso molecular medio numérico, ajustado para que sea 1.000 o menor, permite que el brillo de la película de revestimiento obtenida tienda a mejorar aún más. El peso molecular medio numérico se puede determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC).

[Procedimiento para producir composición de poliisocianato]

En la presente memoria, se describe un ejemplo del procedimiento para producir la composición de poliisocianato de la presente forma de realización. El material de partida de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización usa por lo menos HDI (1,6-diisocianatohexano). La composición de poliisocianato de la presente forma de realización se obtiene como sigue: la reacción de isocianuración para formar el grupo isocianurato derivado del grupo isocianato, la reacción de uretdionización para formar el grupo uretdiona, la reacción de uretoniminización para formar el grupo uretonimina, y la reacción de formación de iminooxadiazindiona para formar el grupo iminooxadiazindiona, se llevan a cabo de forma sucesiva, o algunas de estas reacciones se llevan a cabo en paralelo entre sí en presencia de monómero de diisocianato en exceso, y después de terminar las reacciones, el monómero de diisocianato sin reaccionar se elimina para producir la composición de poliisocianato. Como alternativa, la composición de poliisocianato de la presente forma de realización también se obtiene mezclando los productos de reacción obtenidos llevando a cabo separadamente las cuatro reacciones descritas anteriormente. Debido a la fácil disponibilidad, es preferible el procedimiento en el que se llevan a cabo sucesivamente las cuatro reacciones, o el procedimiento en el que se llevan a cabo algunas de las cuatro reacciones en paralelo entre sí. Además, como materiales de partida auxiliares, se pueden usar en combinación compuestos alcohólicos tales como un monoalcohol alquílico y un alquidiol. Aquí, cuando se usa un compuesto alcohólico, como se describe anteriormente, es preferible usar el compuesto alcohólico de tal manera que la relación molar del grupo alofanato al grupo isocianurato en la composición de poliisocianurato caiga dentro de un intervalo de 0,010 a 0,20.

Preferentemente, se añade un catalizador de polimerización a HDI como material de partida y el material o materiales de partida auxiliares descritos anteriormente, y la reacción se deja transcurrir hasta el grado de polimerización predeterminado, después, si es necesario, se elimina el HDI sin reaccionar, y de este modo se puede obtener la composición de poliisocianato.

Cuando el poliisocianato que contiene un grupo isocianurato deriva del monómero de diisocianato, habitualmente se usa un catalizador de la reacción de isocianuración. Como el catalizador de la reacción de isocianuración, es preferible un catalizador de la reacción de isocianuración que tenga basicidad. En los siguientes apartados 1) a 7) se presentan ejemplos específicos de tal catalizador de la reacción de isocianuración.

- 1) Hidróxidos de tetraalquilamonios, tales como tetrametilamonio y tetraetilamonio, o sales entre estos tetraalquilamonios y ácidos orgánicos débiles tales como ácido acético y ácido cáprico
- 2) Hidróxidos de hidroxialquilamonios, tales como trimetilhidroxipropilamonio, trimetilhidroxietilamonio, trietilhidroxipropilamonio y trietilhidroxietilamonio; o sales entre estos hidroxialquilamonios y ácidos orgánicos débiles tales como ácido acético y ácido cáprico
- 3) Sales metálicas entre ácidos alquilcarboxílicos, tales como ácido acético, ácido caproico, ácido octílico y ácido mirístico, y metales tales como estaño, cinc, plomo, sodio y potasio
- 4) Alcoholatos metálicos de metales tales como sodio y potasio
- 5) Compuestos que contienen un grupo aminosililo, tal como hexametildisilazano
- 6) Bases de Mannich
- 7) Uso combinado de aminas terciarias y compuestos epoxídicos

Desde el punto de vista de la eficiencia catalítica, son preferibles los apartados 1), 2) y 3) anteriores. Las sales de ácidos orgánicos débiles de 1) son más preferibles.

La reacción de isocianuración se lleva a cabo preferentemente usando el catalizador descrito anteriormente en una cantidad de 10 a 1000 ppm, más preferentemente 10 a 500 ppm, y preferentemente además 10 a 100 ppm, en base a la masa del diisocianato alimentado, y ajustando la temperatura de la reacción de isocianuración a 50 a 120°C. El límite inferior de la temperatura de reacción es más preferentemente 54°C, preferentemente además 57°C, y preferentemente más aún 60°C. El límite superior de la temperatura de reacción es más preferentemente

100°C, preferentemente además 90°C, y preferentemente más aún 80°C. Cuando la temperatura de la reacción de isocianuración es 120°C o menor, permite que las propiedades tales como la coloración tiendan a que se puedan suprimir.

El grupo uretdiona presente en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización se obtiene usando un catalizador de la reacción de uretdionización. Los ejemplos de compuestos específicos del catalizador de la reacción de uretdionización incluyen, sin estar limitados a, los siguientes: trialquifosfinas, fosfinas terciarias, tales como tri-n-butilfosfina y tri-n-octilfosfina; tris(dialquilamino)fosfinas, tales como tris-(dimetilamino)fosfina; y cicloalquifosfinas, tales como ciclohexil-di-n-hexilfosfina. Muchos de estos compuestos promueven simultáneamente la reacción de isocianuración, y producen un poliisocianato que contiene un grupo isocianurato, además del poliisocianato que contiene un grupo uretdiona. En el momento de lograr el rendimiento deseado, se añade un desactivador del catalizador de la reacción de uretdionización, tal como ácido fosfórico o p-toluenosulfonato de metilo, para terminar la reacción de uretdionización. La reacción de uretdionización se lleva a cabo preferentemente usando el catalizador descrito anteriormente en una cantidad de 10 a 10000 ppm, más preferentemente 10 a 1000 ppm, preferentemente además 10 a 500 ppm, en base a la masa del diisocianato alimentado, y ajustando la temperatura de la reacción de uretdionización a 20 a 120°C. El límite inferior de la temperatura de reacción es más preferentemente 25°C, preferentemente además 30°C, y preferentemente más aún 35°C. El límite superior de la temperatura de reacción es más preferentemente 110°C, preferentemente además 100°C, y preferentemente más aún 90°C. Cuando la temperatura de la reacción de uretdionización es 120°C o menor, permite que las variaciones de las propiedades tal como la coloración tiendan a ser capaces de ser suprimidas.

Sin usar tal catalizador de la reacción de uretdionización como se describe anteriormente, el grupo uretdiona también se puede obtener calentando el monómero de diisocianato. La temperatura de calentamiento concernida es preferentemente 130°C a 180°C. El límite inferior de la temperatura de calentamiento es más preferentemente 140°C, preferentemente además 145°C, preferentemente más aún 150°C, y todavía preferentemente más aún 155°C. El límite superior de la temperatura de calentamiento es más preferentemente 170°C, preferentemente además 165°C, preferentemente más aún 162°C, y todavía preferentemente más aún 160°C. El tiempo de calentamiento es preferentemente 0,2 h a 8,0 h. El límite inferior del tiempo de calentamiento es más preferentemente 0,4 h, preferentemente además 0,6 h, preferentemente más aún 0,8 h, y todavía preferentemente más aún 1,0 h. El límite superior del tiempo de calentamiento es más preferentemente 6,0 h, preferentemente además 4,0 h, preferentemente más aún 3,0 h, y todavía preferentemente más aún 2,0 h. El tiempo de calentamiento, ajustado para que sea 0,2 h o mayor, permite que se tienda a ser capaz de desarrollar la reducción de la viscosidad, y el tiempo de calentamiento, ajustado para que sea 8,0 h o menor, permite que se tienda a que la coloración del propio poliisocianato se pueda suprimir.

Cuando la composición del poliisocianato de la presente forma de realización se obtiene sin usar el catalizador de la reacción de uretdionización, es preferible eliminar el monómero de diisocianato sin reaccionar tras terminar la reacción de uretdionización en base solamente al calentamiento en la reacción de isocianuración descrita anteriormente, desde el punto de vista de reducir la concentración de monómero de diisocianato sin reaccionar, de reducir la tasa de variación del peso molecular tras el almacenamiento de la composición de poliisocianato obtenida, y de reducir el amarilleamiento durante la cocción a temperatura elevada.

El grupo uretonimina presente en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización se obtiene permitiendo que la reacción transcurra usando el catalizador de la reacción de uretoniminización. Los ejemplos de compuestos específicos del catalizador de la reacción de uretoniminización incluyen, sin limitarse a, los siguientes: compuestos a base de fósforo que contienen un anillo heterocíclico tales como 1-metil-1-fosforano, 1-etil-1-fosforano, 1-propil-1-fosforano, 1-butil-1-fosforano, 1-pentil-1-fosforano, 1-hexil-1-fosforano, 1-octil-1-fosforano, 9-metil-9-fosfabiciclononano, 9-etil-9-fosfabiciclononano, 9-propil-9-fosfabiciclononano, 9-butil-9-fosfabiciclononano, 9-pentil-9-fosfabiciclononano, 9-hexil-9-fosfabiciclononano, 9-octil-9-fosfabiciclononano, 9-dodecil-9-fosfabiciclononano y 9-eicosil-9-fosfabiciclononano. Muchos de estos compuestos promueven simultáneamente la reacción de isocianuración y la reacción de uretdionización, y además del poliisocianato que contiene un grupo uretonimina, se produce un poliisocianato que contiene un grupo isocianurato y un poliisocianato que contiene un grupo uretdiona. En el momento de lograr el rendimiento deseado, se añade un desactivador del catalizador de la reacción de uretoniminización, tal como ácido fosfórico, toluenosulfonato de metilo, un cloruro de ácido, o azufre, para terminar la reacción de uretoniminización. La reacción de uretoniminización se lleva a cabo preferentemente usando el catalizador descrito anteriormente en una cantidad de 10 a 10000 ppm, más preferentemente 10 a 1000 ppm, preferentemente además 10 a 500 ppm, en base a la masa del diisocianato alimentado, y ajustando la temperatura de la reacción de uretoniminización a 20 a 120°C. El límite inferior de la temperatura de reacción es más preferentemente 25°C, preferentemente además 30°C, y preferentemente más aún 35°C. El límite superior de la temperatura de reacción es más preferentemente 110°C, preferentemente además 100°C, y preferentemente más aún 90°C. Cuando la temperatura de reacción de uretoniminización es 120°C o inferior, permite que las variaciones de las propiedades tal como la coloración tiendan a que se puedan suprimir.

Como alternativa, sin usar tal catalizador de la reacción de uretoniminización como se describe anteriormente, el

grupo uretonimina también se puede obtener calentando el monómero de diisocianato. La temperatura de calentamiento concernida es preferentemente 130°C a 180°C. El límite inferior de la temperatura de calentamiento es más preferentemente 140°C, preferentemente además 145°C, preferentemente más aún 150°C, y todavía preferentemente más aún 155°C. El límite superior de la temperatura de calentamiento es más preferentemente 170°C, preferentemente además 165°C, preferentemente más aún 162°C, y todavía preferentemente más aún 160°C. La temperatura de calentamiento, fijada para que sea 120°C o mayor, permite que la reacción de uretoniminización tienda a ser capaz de transcurrir eficientemente, y la temperatura de calentamiento, fijada para que sea 180°C o menor, permite que la coloración del propio poliisocianato tienda a que se pueda suprimir. El tiempo de calentamiento a la temperatura fijada es preferentemente 0,2 h a 8,0 h. El límite inferior del tiempo de calentamiento es más preferentemente 0,4 h, preferentemente además 0,6 h, preferentemente más aún 0,8 h, y todavía preferentemente más aún 1,0 h. El límite superior del tiempo de calentamiento es más preferentemente 6,0 h, preferentemente además 5,0 h, preferentemente más aún 4,0 h, y todavía preferentemente más aún 3,0 h. El tiempo de calentamiento, ajustado para que sea 0,2 h o mayor, permite que se tienda a ser capaz de desarrollar la reducción de la viscosidad, y el tiempo de calentamiento, ajustado para que sea 8,0 h o menor, permite que se tienda a que la coloración del propio poliisocianato se pueda suprimir. Además, la velocidad de incremento de temperatura o la velocidad de disminución de temperatura hasta la temperatura de reacción de uretoniminización son preferentemente 0,5°C/min. a 2,5°C/min. El límite inferior de la velocidad descrita anteriormente es más preferentemente 0,6°C/min., preferentemente además 0,8°C/min., y preferentemente más aún 1,0°C/min. El límite superior de la velocidad descrita anteriormente es más preferentemente 2,3°C/min., preferentemente además 2,15°C/min., y preferentemente más aún 2,0°C/min. Las velocidades de incremento y disminución de la temperatura, cuando son 0,5°C/min. o mayor, permiten que el tiempo de producción tienda a que se pueda acortar, y cuando las velocidades de incremento y disminución de temperatura son 2,5°C/min. o menor, permiten que la reacción de uretoniminización tienda a que pueda transcurrir eficientemente. Cuando la composición del poliisocianato de la presente forma de realización se obtiene sin usar el catalizador de la reacción de uretoniminización, es preferible eliminar el monómero de diisocianato sin reaccionar tras terminar la reacción de uretoniminización basada solamente en el calentamiento, y la reacción de isocianuración y reacción de uretdionización descritas anteriormente, desde el punto de vista de reducir la concentración de monómero de diisocianato sin reaccionar y reducir el incremento del monómero de diisocianato tras el almacenamiento de la composición de poliisocianato obtenida.

El tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona, presente en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, se obtiene usando el catalizador de la reacción de uretdionización descrito más abajo. Los ejemplos de compuestos específicos del catalizador de la reacción de uretdionización incluyen, sin limitarse a, los siguientes:

trialquilfosfinas, fosfinas terciarias, tales como tri-n-butilfosfina y tri-n-octilfosfina;

tris(dialquilamino)fosfinas, tales como tris-(dimetilamino)fosfina; y cicloalquilfosfinas, tales como ciclohexil-di-n-hexilfosfina. Muchos de estos compuestos también promueven la reacción de isocianuración, además de la reacción de uretdionización. En consecuencia, se produce el poliisocianato que contiene un grupo uretdiona, el poliisocianato que contiene un grupo isocianurato, y el tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona. En el momento de lograr el rendimiento deseado, se añade un desactivador del catalizador de la reacción de uretdionización, tal como ácido fosfórico o p-toluenosulfonato de metilo, para terminar la reacción de uretdionización. La reacción de uretdionización se lleva a cabo preferentemente usando el catalizador descrito anteriormente en una cantidad de 10 a 10000 ppm, más preferentemente 10 a 1000 ppm, preferentemente además 10 a 500 ppm, en base a la masa del diisocianato alimentado, y ajustando la temperatura de la reacción de uretdionización a 20 a 120°C. El límite inferior de la temperatura de reacción es más preferentemente 25°C, preferentemente además 30°C, y preferentemente más aún 35°C. El límite superior de la temperatura de reacción es más preferentemente 110°C, preferentemente además 100°C, y preferentemente más aún 90°C. Cuando la temperatura de la reacción de uretdionización es 120°C o menor, permite que las variaciones de las propiedades tal como la coloración tiendan a ser capaces de ser suprimidas.

Como alternativa, sin usar tal catalizador de la reacción de uretdionización como se describe anteriormente, la estructura enlazante de isocianurato-uretdiona también se puede lograr calentando a 120 a 180°C la mezcla de reacción tras la reacción de isocianuración. El límite inferior de la temperatura de calentamiento es más preferentemente 130°C, preferentemente además 140°C, y preferentemente más aún 145°C. El límite superior de la temperatura de calentamiento es más preferentemente 175°C, preferentemente además 170°C, y preferentemente más aún 165°C. El tiempo de calentamiento es preferentemente 0,2 h a 8,0 h. El límite inferior del tiempo de calentamiento es más preferentemente 0,4 h, preferentemente además 0,6 h, preferentemente más aún 0,8 h, y todavía preferentemente más aún 1,0 h. El límite superior del tiempo de calentamiento es más preferentemente 6,0 h, preferentemente además 4,0 h, preferentemente más aún 3,0 h, y todavía preferentemente más aún 2,0 h. El tiempo de calentamiento ajustado para que sea 0,2 h o mayor, permite que la reducción de la viscosidad tienda a que se pueda desarrollar, y el tiempo de calentamiento, ajustado para que sea 8,0 h o menor, permite que la coloración del propio poliisocianato tienda a que se pueda suprimir. Cuando la composición de poliisocianato de la presente forma de realización se obtiene sin usar el catalizador de la

reacción de uretdionización, es preferible eliminar el monómero de diisocianato sin reaccionar tras la formación del tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona calentando tras la reacción de isocianuración, desde el punto de vista de reducir la concentración de monómero de diisocianato sin reaccionar y reducir el incremento del monómero de diisocianato tras el almacenamiento de la composición de poliisocianato obtenida.

El grupo alofanato presente en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización se obtiene usando HDI en combinación con un compuesto alcohólico, tal como un alquil monoalcohol o un alquildiol, y usando un catalizador de la reacción de alofanación. Los ejemplos del compuesto alcohólico utilizables en la presente forma de realización incluyen, sin limitarse a, los siguientes: preferentemente un alcohol formado de solamente carbono, hidrógeno y oxígeno, y más preferentemente un monoalcohol. El compuesto alcohólico utilizable en la presente forma de realización es preferentemente además un alcohol que tiene un peso molecular de 200 o menor. Los ejemplos específicos de tal compuesto incluyen: monoalcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol y nonanol; y dialcoholes tales como etilenglicol, 1,3-butanodiol, neopentilglicol y 2-etilhexanodiol. Se pueden usar dos o más de estos en combinación. La cantidad de adición del compuesto alcohólico no está limitada a los siguientes valores, pero es preferentemente 1000/1 a 10/1, y más preferentemente 1000/1 a 100/1, en términos de la relación equivalente entre el grupo isocianato de HDI y el grupo hidroxilo del compuesto alcohólico. Cuando la relación equivalente es 10/1 o mayor, permite que el número medio del grupo isocianato tienda a que se pueda asegurar. Los ejemplos de compuestos específicos del catalizador de la reacción de alofanación incluyen, sin estar limitados a, los siguientes: sales de estaño, plomo, cinc, bismuto, circonio y circonilo de ácidos alquilcarboxílicos, tales como compuestos orgánicos de estaño, tales como 2-etilhexanoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño; compuestos orgánicos de plomo, tales como 2-etilhexanoato de plomo; compuestos orgánicos de cinc, tales como 2-etilhexanoato de cinc; 2-etilhexanoato de bismuto; 2-etilhexanoato de circonio; y 2-etilhexanoato de circonilo.

En el momento de lograr el rendimiento deseado, se añade un desactivador del catalizador de la reacción de alofanación, tal como ácido fosfórico o p-toluenosulfonato de metilo, para terminar la reacción de alofanación. La reacción de alofanación se lleva a cabo preferentemente usando el catalizador descrito anteriormente en una cantidad de 10 a 10000 ppm, más preferentemente 10 a 1000 ppm, preferentemente además 10 a 500 ppm, en base a la masa del diisocianato alimentado, y ajustando la temperatura de la reacción de alofanación a 60 a 160°C. El límite inferior de la temperatura de reacción es más preferentemente 70°C, preferentemente además 80°C, y preferentemente más aún 90°C. El límite superior de la temperatura de reacción es más preferentemente 155°C, preferentemente además 150°C, y preferentemente más aún 145°C. La temperatura de la reacción de alofanación, siendo 160°C o menor, permite que las variaciones de las propiedades tal como la coloración tiendan a ser capaces de ser suprimidas. El tiempo de calentamiento es preferentemente 0,2 h a 8,0 h. El límite inferior del tiempo de calentamiento es más preferentemente 0,4 h, preferentemente además 0,6 h, preferentemente más aún 0,8 h, y todavía preferentemente más aún 1,0 h. El límite superior del tiempo de calentamiento es más preferentemente 6,0 h, preferentemente además 4,0 h, preferentemente más aún 3,0 h, y todavía preferentemente más aún 2,0 h. El tiempo de calentamiento, ajustado para que sea 0,2 h o mayor, permite que se tienda a ser capaz de desarrollar la reducción de la viscosidad, y el tiempo de calentamiento, ajustado para que sea 8,0 h o menor, permite que se tienda a que la coloración del propio poliisocianato se pueda suprimir.

El catalizador de la reacción de isocianuración descrito anteriormente también puede servir como el catalizador de la reacción de alofanación. Cuando la reacción de alofanación se lleva a cabo usando el catalizador de la reacción de isocianuración descrito anteriormente, naturalmente también se produce el poliisocianato que contiene un grupo isocianurato. Desde el punto de vista de la producción económica, es preferible llevar a cabo la reacción de alofanación y la reacción de isocianuración usando el catalizador de la reacción de isocianuración descrito anteriormente como el catalizador de la reacción de alofanación.

La reacción de isocianuración, la reacción de uretionización, la reacción de uretoniminización, y la reacción de formación del tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona anteriores se pueden llevar a cabo sucesivamente, o como alternativa, algunas de estas reacciones también se pueden llevar a cabo en paralelo entre sí. Cuando está implicada la reacción de alofanación, preferentemente, se permite que la reacción de isocianuración y la reacción de alofanación transcurran en paralelo entre sí, y subsiguientemente se llevan a cabo la reacción de uretdionización, la reacción de uretoniminización, y la reacción de formación de reacción del tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona. Más preferentemente, la reacción de isocianuración y la reacción de alofanación se llevan a cabo simultáneamente usando un catalizador común, y subsiguientemente se llevan a cabo térmicamente la reacción de uretdionización, la reacción de uretoniminización, y la reacción de formación de reacción del tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona; este caso es más preferible debido a que se puede simplificar el procedimiento de producción.

En el momento en el que la reacción de polimerización logra el grado deseado de polimerización, se termina la polimerización. La terminación de la reacción de polimerización no está limitada a los siguientes casos, pero se puede lograr añadiendo a la disolución de la reacción compuestos ácidos tales como ácido fosfórico, éster de ácido fosfórico ácido, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, y compuesto de ácido sulfónico, para neutralizar el catalizador de la reacción de polimerización, o desactivando el catalizador de la reacción de polimerización, por

ejemplo mediante descomposición térmica o descomposición química. Tras la terminación, si es necesario se lleva a cabo la filtración.

La disolución de la reacción inmediatamente después de terminar la reacción incluye habitualmente el monómero de HDI sin reaccionar, y por tanto es preferible eliminar el monómero de HDI sin reaccionar, por ejemplo con un bote de destilación de película delgada, o mediante extracción. Preferentemente, al llevar a cabo tal post-tratamiento, la concentración del monómero de HDI contenido en la composición de poliisocianato se controla para que sea 1,0% en masa o menor. El límite superior de la concentración del monómero de HDI en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización es más preferentemente 0,7% en masa o menor, preferentemente además 0,5% en masa o menor, preferentemente más aún 0,3% en masa o menor, y todavía preferentemente más aún 0,2% en masa o menor. La concentración del monómero de HDI, ajustada para que sea el límite superior descrito anteriormente o menor, permite que la toxicidad de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización tienda a que se pueda reducir aún más, y permite que la seguridad de la composición de poliisocianato anterior tienda a que se pueda mejorar.

[Composición de revestimiento]

La composición de poliisocianato de la presente forma de realización también se puede usar adecuadamente como, por ejemplo, un agente de curado para una composición de revestimiento. La composición de revestimiento de la presente forma de realización incluye la composición de poliisocianato anterior de la presente forma de realización y un componente de resina. El componente de resina de la presente forma de realización no está particularmente limitado, pero incluye preferentemente un compuesto que tiene dentro de su molécula dos o más átomos de hidrógeno activos que tienen reactividad con el grupo isocianato. Los ejemplos del compuesto que tiene dentro de su molécula dos o más átomos de hidrógeno activos incluyen, sin estar limitados a, los siguientes: polioli, poliamina y poliol. Entre estos, es preferible el polioli. Los ejemplos específicos del polioli incluyen, sin estar limitados a, los siguientes: poliéster polioli, poliéter polioli, polioli acrílico, poliolefina polioli, y fluoropolioli. Entre estos, el componente de resina es preferentemente polioli acrílico y/o poliéster polioli. Estos compuestos, que tienen cada uno dentro de su molécula dos o más átomos de hidrógeno activos, se pueden usar cada uno solos o en combinaciones de dos o más de los mismos.

La composición de revestimiento que usa la composición de poliisocianato de la presente forma de realización se puede usar para composiciones de revestimiento a base de disolventes o a base de agua.

Cuando se prepara una composición de revestimiento a base de disolventes, por ejemplo para una resina que contiene un compuesto que tiene en su molécula dos o más átomos de hidrógeno activos o la forma diluida en disolvente del mismo, se añaden si es necesario aditivos tales como otra resina, un catalizador, un pigmento, un agente nivelador, un antioxidante, un absorbente de la radiación ultravioleta, un estabilizante de la luz, un plastificante, y un tensioactivo; a la mezcla resultante, se añade como agente de curado la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, y si es necesario, se añade además un disolvente para regular la viscosidad de la mezcla; después, la mezcla se agita mediante agitación manual o usando un dispositivo de agitación tal como un agitador fabricado por Mazelar; y de este modo se puede obtener una composición de revestimiento a base de disolvente.

Cuando se prepara una composición a base de agua, por ejemplo una dispersión acuosa o una forma disuelta en agua de una resina que contiene un compuesto que tiene en su molécula dos o más átomos de hidrógeno activos, se añaden si es necesario aditivos tales como otra resina, un catalizador, un pigmento, un agente nivelador, un antioxidante, un absorbente de la radiación ultravioleta, un estabilizante de la luz, un plastificante, y un tensioactivo; a la mezcla resultante, se añade como agente de curado la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, y si es necesario, se añade además agua o un disolvente; después, la mezcla se somete a agitación forzada usando un dispositivo de agitación, y de este modo se puede obtener una composición de revestimiento a base de agua.

El poliéster polioli se puede obtener mediante la reacción de condensación entre, sin estar limitados a, los siguientes: un solo ácido o una mezcla de ácidos de ácidos dibásicos, tales como ácidos carboxílicos, tales como ácido succínico, ácido adípico, ácido dímero, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, y ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, y un único alcohol polihidroxilado o una mezcla de alcoholes polihidroxilados de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, trimetilpentanodiol, ciclohexanodiol, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, 2-metilolpropanodiol, y trimetilolpropano etoxidado. Por ejemplo, los componentes descritos anteriormente se mezclan, la mezcla resultante se calienta a aproximadamente 160 a 220°C, y de este modo se puede llevar a cabo la reacción de condensación. Además, por ejemplo, también se pueden usar como poliéster polioles las policaprolactonas obtenidas mediante polimerización de apertura del anillo, usando un alcohol polihidroxilado, de lactonas tales como ϵ -caprolactona. Estos poliéster polioles se pueden modificar usando diisocianatos aromáticos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos alicíclicos, y poliisocianatos obtenidos a partir de estos diisocianatos. En este caso, en particular, los diisocianatos alifáticos, diisocianatos alicíclicos, los poliisocianatos obtenidos a partir de estos diisocianatos son preferibles desde el punto de vista de la resistencia a las condiciones

medioambientales, resistencia al amarilleamiento. En el caso de usar como material de revestimiento a base de agua, se permite que permanezca una fracción de los ácidos dicarboxílicos, tales como ácidos dibásicos, la fracción de los ácidos carboxílicos se neutraliza con bases tales como aminas y amoníaco, y de este modo se puede formar una resina soluble en agua o dispersable en agua.

Los ejemplos del poliéter poliol incluyen, sin limitarse a, los siguientes: poliéter polioles obtenidos mediante adición al azar o en bloques, a hidroxicompuestos polihidroxisilados, de un óxido de alquileo individual o una mezcla de óxidos de alquileo (tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de ciclohexeno, y óxido de estireno), usando un hidróxido (tal como hidróxido de litio, de sodio, o de potasio), un catalizador fuertemente básico (tal como un alcoholato, o una alquilamina), y un complejo compuesto de metal con cianocompuesto (tal como metal porfirina, o complejo de hexacianocobaltato de cinc); poliéter polioles obtenidos permitiendo que reaccione un óxido de alquileo con un compuesto de poliamina (tal como etilendiaminas); y los denominados polioles poliméricos obtenidos polimerizando acrilamida usando como medios estos poliéter polioles.

Los ejemplos del hidroxicompuesto polihidroxisilado incluyen, sin estar limitados a, los siguientes: (i) diglicerina, ditrimetilolpropano, pentaeritritol y dipentaeritritol; (ii) compuestos de alcoholes de azúcar, tales como eritritol, D-treitol, L-arabinol, ribitol, xilitol, sorbitol, manitol, galactitol y ramnitol; (iii) monosacáridos tales como arabinosa, ribosa, xilosa, glucosa, manosa, galactosa, fructosa, sorbosa, ramnosa, fucosa y ribodesosa; (iv) disacáridos tales como trehalosa, sacarosa, maltosa, celobiosa, gentiobiosa, lactosa y melibiosa; (v) trisacáridos tales como rafinosa, gentianosa y melecitosa; y (vi) tetrasacáridos tales como estaquiosa.

Los polioles acrílicos no están limitados a los polioles acrílicos obtenidos como sigue, pero se pueden obtener, por ejemplo, copolimerizando un monómero polimerizable, que tiene uno o más átomos de hidrógeno activos en una molécula del mismo, y otro monómero copolimerizable con el monómero polimerizable mencionado anteriormente.

Los polioles acrílicos no están limitados a los polioles acrílicos obtenidos como sigue, pero se pueden obtener, por ejemplo, copolimerizando, usando procedimientos convencionales, uno o más, como componentes esenciales, seleccionados del siguiente primer grupo con uno o más, si es necesario, seleccionados del siguiente segundo grupo; el primer grupo consiste en ésteres de ácido acrílico que contienen hidrógenos activos (tales como acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo y acrilato de 2-hidroxibutilo), o ésteres de ácido metacrílico que contienen hidrógenos activos (tales como metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo y metacrilato de 4-hidroxibutilo); ésteres de ácido (met)acrílico que contienen hidrógenos activos polihidroxisilados, tales como monoésteres de ácido (met)acrílico de trioles tales como glicerina y trimetilolpropano; monoésteres obtenidos a partir de poliéter polioles (tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y polibutilenglicol) y los ésteres de ácido (met)acrílico que contienen hidrógenos activos descritos anteriormente; aductos de (met)acrilato de glicidilo con ácidos monobásicos tales como ácido acético, ácido propiónico y ácido p-terc-butilbenzoico; y aductos obtenidos sometiendo lactonas (tales como ϵ -caprolactama y γ -valerolactona) a la polimerización de apertura de anillo con los átomos de hidrógeno activos de los ésteres de ácido (met)acrílico que contienen hidrógenos activos descritos anteriormente; y el segundo grupo consiste en ésteres de ácido (met)acrílico (tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de n-hexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de laurilo y metacrilato de glicidilo), ácidos carboxílicos insaturados (tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y ácido itacónico), amidas insaturadas (tales como acrilamida, N-metilolacrilamida, y diacetona acrilamida), o monómeros vinílicos que contienen grupos sililo hidrolizables (tales como viniltrimetoxisilano, vinilmetildimetoxisilano y γ -(met)acrilopropiltrimetoxisilano), y otros monómeros polimerizables (tales como estireno, viniltolueno, acetato de vinilo, acrilonitrilo y fumarato de dibutilo).

Por ejemplo, los polioles acrílicos se pueden obtener polimerizando en disolución los componentes de los monómeros descritos anteriormente en presencia de los iniciadores de la polimerización radicalica conocidos hasta ahora, tales como peróxidos y azocompuestos, y diluyendo, si es necesario, con disolventes orgánicos. Cuando se obtiene un poliol acrílico a base de agua, el poliol acrílico a base de agua se puede producir mediante un procedimiento en el que un compuesto olefinicamente insaturado se polimeriza en disolución, y el producto se transfiere a una capa de agua, y mediante procedimientos conocidos hasta ahora tales como polimerización en emulsión. En este caso, es posible impartir solubilidad en agua o dispersabilidad en agua neutralizando con una amina o amoníaco los restos ácidos de los monómeros, tales como los monómeros que contienen un ácido carboxílico, tal como ácido acrílico o ácido metacrílico, o los monómeros que contienen un ácido sulfónico.

Los ejemplos de la poliolefina poliol incluyen, sin limitarse a, los siguientes: polibutadienos que tienen dos o más grupos hidroxilo, polibutadienos hidrogenados, poliisopreno, y poliisopreno hidrogenado.

El fluoro poliol es un poliol que contiene flúor en su molécula; los ejemplos del fluoropoliol incluyen, sin estar limitados a, los siguientes: copolímeros de, por ejemplo, fluoroolefinas, éter ciclovínico, hidroxialquil vinil éter, y ésteres vinílicos de ácido monocarboxílico descritos en, por ejemplo, las Patentes Japonesas Abiertas al Público

n^{os} 57-341075 y 61-215311.

El valor de hidroxilo del polioliol no está particularmente limitado, pero es preferentemente 10 a 200 mg de KOH/g. El límite inferior del valor de hidroxilo del polioliol es más preferentemente 20 mg de KOH/g y preferentemente además 30 mg de KOH/g. El límite superior del valor de hidroxilo del polioliol es más preferentemente 180 mg de KOH/g y preferentemente además 160 mg de KOH/g. El valor de hidroxilo del polioliol, cuando es 10 mg de KOH/g o mayor, permite que se tienda a obtener el efecto de mantener la resistencia a disolventes de la película de revestimiento tras la reticulación. El valor de hidroxilo del polioliol, cuando es 200 mg de KOH/g o menor, permite que se tienda a obtener el efecto de mantener el tiempo de empleo útil tras el mezclado con la composición de poliisocianato. El valor de ácido del polioliol es preferentemente 0 a 30 mg de KOH/g. El valor de hidroxilo y el valor de ácido se pueden medir según JIS K1557.

Entre los anteriores, como el polioliol, es preferible el polioliol acrílico desde el punto de vista de la resistencia a las condiciones medioambientales, resistencia química y dureza, y es preferible el poliéster polioliol desde el punto de vista de la resistencia mecánica y resistencia a aceites. Específicamente, la composición de revestimiento de la presente forma de realización incluye preferentemente la composición de poliisocianato de la presente forma de realización y el polioliol acrílico que tiene un valor de hidroxilo de 10 a 200 mg de KOH/g y/o el poliéster polioliol que tiene un valor de hidroxilo de 10 a 200 mg de KOH/g.

La relación equivalente (relación NCO/OH) del grupo isocianato de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización al grupo hidroxilo del compuesto descrito anteriormente que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos en su molécula es preferentemente 0,2 a 5,0, más preferentemente 0,4 a 3,0, y preferentemente aún 0,5 a 2,0. La relación equivalente, cuando es 0,2 o mayor, permite que se tienda a obtener una película de revestimiento más tenaz. La relación equivalente, cuando es 5,0 o menor, permite que se tienda a mejorar aún más la suavidad de la película de revestimiento.

Si es necesario, es posible añadir a la composición de revestimiento agentes de curado a base de melamina, tal como tipo alquilo perfecto, un alquilo de tipo metilol, y un alquilo de tipo imino.

El compuesto que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos en su molécula, la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, y la composición de revestimiento de la presente forma de realización se pueden usar todos ellos mezclados con disolventes orgánicos. El disolvente orgánico no está particularmente limitado, pero el disolvente orgánico no tiene preferentemente un grupo funcional para que reaccione con un grupo hidroxilo y con un grupo isocianato, y preferentemente es suficientemente compatible con la composición de poliisocianato. Los ejemplos de tal disolvente orgánico incluyen, sin limitarse a, los siguientes compuestos usados generalmente como disolventes de materiales de revestimiento, tales como compuestos de éster, compuestos de éter, compuestos de cetona, compuestos aromáticos, compuestos a base de etilenglicol dialquilo éter, compuestos a base de dicarboxilato de polietilenglicol, disolventes a base de hidrocarburos, y disolventes aromáticos.

El compuesto que tiene dos o más átomos de hidrógeno activos en su molécula, la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, y la composición de revestimiento de la presente forma de realización, se pueden usar todos ellos mezclados con diversos aditivos usados en la técnica, tales como un catalizador, un pigmento, un agente nivelador, un antioxidante, un absorbente de la radiación ultravioleta, un estabilizante de la luz, un plastificante, y un tensioactivo, según su objeto y aplicación, dentro de intervalos que no alteren los efectos deseados de la presente forma de realización.

Los ejemplos del catalizador que promueve el curado incluyen, pero sin limitarse a, los siguientes: sales metálicas tales como dilaurato de dibutilestano, 2-etilhexanoato de estaño, 2-etilhexanoato de cinc, y sales de cobalto; y aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-dimetilciclohexilamina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N'-endoetilenpiperazina y N,N'-dimetilpiperazina.

La composición de revestimiento de la presente forma de realización se puede usar, sin limitarse a, como lo siguiente: los materiales de revestimiento para, por ejemplo, revestimiento con rodillo, revestimiento con flujo de cortina, revestimiento por pulverización, revestimiento en cinta, y revestimiento electrostático. Por ejemplo, la composición de revestimiento de la presente forma de realización también es útil como el material de revestimiento para la capa de imprimación o para el revestimiento superior e intermedio para materiales tales como metales (tales como una plancha de acero y una plancha de acero tratada en su superficie), plástico, madera, película, y materiales inorgánicos. La composición de revestimiento de la presente forma de realización también es útil como el material de revestimiento para impartir, por ejemplo, estética, resistencia a las condiciones climatológicas, resistencia a ácidos, prevención de la herrumbre y resistencia al desconchado a, por ejemplo, un metal prerrevestido, incluyendo planchas de acero antiherrumbre y revestimiento de vehículos. Además, la composición de revestimiento de la presente forma de realización también es útil como material de partida uretánico para adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, elastómeros, espumas, y agentes de tratamiento de la superficie.

[Película de revestimiento, y procedimiento para producir película de revestimiento]

La película de revestimiento de la presente forma de realización es una película de revestimiento obtenida curando la composición de revestimiento de la presente forma de realización. El procedimiento para producir una película de revestimiento de la presente forma de realización tiene una etapa de curar la composición de revestimiento de la presente forma de realización. Debido a que la película de revestimiento de la presente forma de realización está constituida como se describe anteriormente, la película de revestimiento de la presente forma de realización siempre desarrolla cualidad estable, y es excelente en la adhesividad con la película de revestimiento de base.

[Procedimiento de estabilización frente a la humedad]

El procedimiento para estabilizar frente a la humedad la composición de poliisocianato de la presente forma de realización es un procedimiento para estabilizar frente a la humedad una composición de poliisocianato obtenida a partir de una unidad de diisocianato alifático, incluyendo 1,6-diisocianatohexano, y que tiene un grupo isocianurato, un grupo uretdiona, un grupo uretonimina, y un grupo iminooxadiazindiona. La relación molar (grupo uretonimina a grupo isocianurato) del grupo uretonimina al grupo isocianurato se ajusta para que sea 0,0010 a 0,0050, y la relación molar (grupo de iminooxadiazindiona a grupo isocianurato) del grupo iminooxadiazindiona al grupo isocianurato se ajusta para que sea 0,00050 a 0,30. La relación molar (grupo uretonimina a grupo isocianurato) y la relación molar (grupo iminooxadiazindiona a grupo isocianurato), ajustadas para que caigan respectivamente dentro de los intervalos numéricos descritos anteriormente, permiten que se logre la estabilidad frente a la humedad en la composición de poliisocianato de la presente forma de realización.

Desde el punto de vista del logro de la estabilidad frente a la humedad de la composición de poliisocianato de la presente forma de realización, la relación molar (grupo uretonimina a grupo isocianurato) es preferentemente 0,0012 a 0,0045, más preferentemente 0,0015 a 0,0040, y preferentemente además 0,0020 a 0,0035. La relación molar (grupo iminooxadiazindiona a grupo isocianurato) es preferentemente 0,0008 a 0,20, más preferentemente 0,0012 a 0,10, y preferentemente además 0,0016 a 0,0050, y preferentemente más aún 0,0020 a 0,025. La "estabilidad frente a la humedad" significa la propiedad capaz de mantener a la composición de poliisocianato de la presente forma de realización a lo largo de un período de tiempo prolongado en un estado que no toma estado de gel cuando se permite que la composición de poliisocianato de la presente forma de realización repose en una condición de humedad saturada. Específicamente, la estabilidad frente a la humedad se puede verificar mediante el procedimiento descrito en los Ejemplos descritos más abajo.

Ejemplos

En la presente memoria, la presente forma de realización se describe con más detalle en base a los Ejemplos y Ejemplos Comparativos; sin embargo, la presente forma de realización no está limitada a los siguientes Ejemplos.

[Propiedades]<Viscosidad>

La viscosidad se midió usando un viscosímetro de tipo E (fabricado por Tokimec Inc.) a 25°C. En la medida, se usó un rotor estándar (1°34' x R24). El número de rotaciones fue como sigue.

- 100 rpm (en el caso de menos de 128 mPa·s)
- 50 rpm (en el caso de 128 mPa·s o mayor, y menor que 256 mPa·s)
- 20 rpm (en el caso de 256 mPa·s o mayor, y menor que 640 mPa·s)
- 10 rpm (en el caso de 640 mPa·s o mayor, y menor que 1280 mPa·s)
- 5 rpm (en el caso de 1280 mPa·s o mayor, y menor que 2560 mPa·s)

El contenido no volátil de la composición de poliisocianato producida en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos más abajo se examinó mediante el procedimiento descrito más abajo, y cuando el contenido no volátil fue 98% en masa o mayor, la composición de poliisocianato se usó como tal para la medida.

<Contenido no volátil>

El contenido no volátil se determinó a partir de la cantidad residual en el caso de calentar la composición de poliisocianato a 105°C, durante 3 horas, en base a la siguiente fórmula:

$$\text{Contenido no volátil (\% en masa)} = (\text{masa de composición de poliisocianato tras calentarla a 105°C, durante 3 horas}) / (\text{masa de composición de poliisocianato antes de calentarla}) \times 100$$

<Contenido de NCO>

El contenido de NCO (% en masa) se determinó neutralizando el grupo isocianato en la muestra de medida con amina 2N en exceso, y llevando a cabo una retrovaloración con ácido clorhídrico 1N. Se ha de señalar que los contenidos no volátiles de las composiciones de poliisocianato en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos descritos anteriormente se comprobaron mediante el procedimiento descrito anteriormente, y las composiciones que tienen un contenido no volátil de 98% en masa o mayor se usaron como tales para la medida.

<Concentración másica de monómero de HDI>

En primer lugar, se colocó una botella de muestra de 20 ml sobre una balanza digital, y se pesaron con exactitud aproximadamente 1 g de una muestra. A continuación, se añadieron 0,03 a 0,04 g de nitrobenzono (un líquido estándar interno), y la mezcla resultante se pesó con exactitud. Después, se añadieron aproximadamente 9 ml de acetato de etilo a la mezcla, después la tapa se cerró fuertemente, y la mezcla resultante se mezcló suficientemente para preparar una muestra. La disolución preparada se sometió a un análisis cuantitativo basado en un análisis de cromatografía de gases en las siguientes condiciones.

Aparato: GC-8A fabricado por Shimadzu Corp.
 Columna: Silicone OV-17 fabricada por Shinwa Chemical Industries Ltd.
 Temperatura del horno de la columna: 120°C
 Temperatura de inyección/detector: 160°C

<Relaciones molares de grupo uretdiona/grupo isocianurato, grupo uretonimina/grupo isocianurato, grupo iminooxadiazindiona/grupo isocianurato, y grupo alofanato/grupo isocianurato>

Las relaciones molares del grupo uretdiona/el grupo isocianurato, el grupo uretonimina/el grupo isocianurato, el grupo iminooxadiazindiona/el grupo isocianurato, y el grupo alofanato/el grupo isocianurato, se determinaron mediante las medidas de RMN ¹³C usando el Avance 600 (nombre comercial) fabricado por Bruker Biospin Corp. Las condiciones específicas de medida fueron como sigue.

Aparato de RMN ¹³C: AVANCE 600 (fabricado por Bruker Biospin Corp.)
 Criosonda: CP DUL 600S3 C/H-D-05 Z (fabricada por Bruker Biospin Corp.)
 Frecuencia de resonancia: 150 MHz
 Concentración: 60% peso/volumen
 Referencia de desplazamiento: CDCl₃ (77 ppm)
 Número de acumulación: 10000
 Programa de pulso: zgpg 30 (procedimientos de desacoplamiento perfecto de protón, tiempo de espera: 2 s)

En las medidas descritas anteriormente, los siguientes valores integrados de las señales se dividieron entre el número de carbono o carbonos medidos, y las relaciones molares se determinaron a partir de los valores obtenidos.

Grupo isocianurato: alrededor de 148,6 ppm: valor integrado ÷ 3
 Grupo uretdiona: alrededor de 157,5 ppm: valor integrado ÷ 2
 Grupo alofanato: alrededor de 154 ppm: valor integrado ÷ 1
 Grupo uretonimina: alrededor de 159,5 ppm: valor integrado ÷ 1
 Grupo iminooxadiazindiona: alrededor de 137,3 ppm: valor integrado ÷ 1

<Relación de tetrámero enlazado al isocianurato·uretdiona/trímero de isocianurato>

La relación de presencia en la composición de poliisocianato del tetrámero enlazado al isocianurato·uretdiona (denominado como el compuesto β) preparado mediante polimerización de cuatro moléculas de 1,6-diisocianatoheptano al trímero de isocianurato (denominado como el compuesto α) preparado mediante polimerización de tres moléculas de 1,6-diisocianatoheptano se determinó según el siguiente procedimiento. Específicamente, los grupos isocianato terminales del compuesto α y del compuesto β en la composición de poliisocianato se uretanizaron con metanol, y después se analizó la composición de poliisocianato con un cromatógrafo de líquidos/espectrómetro de masas (LC/MS). En la presente memoria, se describen el procedimiento de preparación de la muestra y el procedimiento de medida.

(1) Procedimiento de preparación de la muestra

La composición de poliisocianato se pesó en una cantidad de 100 mg, y se añadió metanol a la composición de poliisocianato para que la concentración de la composición de poliisocianato fuese 10 mg/ml. Subsiguientemente, la disolución resultante se dejó reposar durante 2 días, y de este modo se permitió que los grupos isocianato presentes reaccionaran perfectamente con metanol para preparar una disolución metanólica.

(2) Procedimiento de medida

La disolución metanólica obtenida anteriormente se sometió a medición usando el siguiente aparato.

• LC

Aparato: Waters ACQUITY UPLC

Columna: Phenomenex, Kinetex 2,6 μ XB-C18 100A (diámetro interno: 2,1 mm, longitud: 50 mm)

Temperatura de la columna: 40°C

Detección: 220 nm

Caudal: 0,3 ml/min.

Fase móvil: Los siguientes gradientes de las disoluciones A y B

A = agua (0,05% de ácido fórmico), B = acetonitrilo (0,05% de ácido fórmico)

Condiciones de gradiente		
Tiempo (min.)	A%	B%
0	60	40
12	0	100
12,1	60	40
20	60	40

Volumen de inyección: 1 μ l

• MS

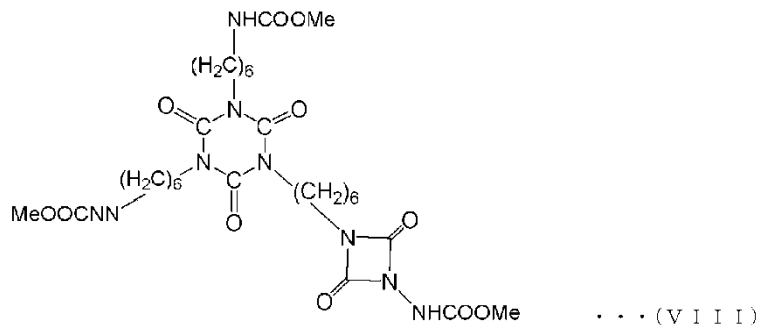
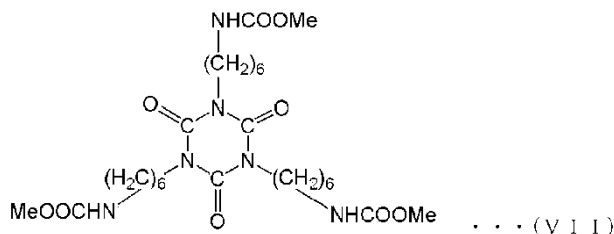
Aparato: Waters, Synapt G2

Ionización: ESI

Modo: Positivo

Intervalo de barrido: m/z 250 hasta 2000

La relación de presencia mencionada anteriormente se calculó a partir de la relación del área del pico (β/α) del aducto metanólico del tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona preparado mediante polimerización de cuatro moléculas de HDI (compuesto β ; la siguiente fórmula (VIII)) al aducto metanólico del trímero de isocianurato preparado mediante polimerización de tres moléculas de HDI (compuesto α ; la siguiente fórmula (VII)). El compuesto α se detectó alrededor de un tiempo de retención de 1,55 minutos a un ion detectado (m/z) de 601. El compuesto β se detectó alrededor de un tiempo de retención de 3,44 minutos a un ion detectado (m/z) de 769. En las siguientes fórmulas (VII) y (VIII), Me representa un grupo metilo.



<Incremento de monómero de diisocianato (DI) tras el almacenamiento>

Después de que la composición de poliisocianato se almacenó en una atmósfera de nitrógeno a 40°C durante 30 días, la concentración de monómero de diisocianato se midió mediante la medida del cromatógrafo de gases en

las condiciones de medida mencionadas anteriormente de la concentración másica de monómero de HDI. Los casos en los que el incremento de la concentración de monómero de diisocianato tras el almacenamiento fue 0,15% en masa o menor, mayor que 0,15% en masa y 0,20% en masa o menor, mayor que 0,20% en masa y 0,25% en masa o menor, y mayor que 0,25% en masa, están marcados con “⊙, ○, Δ y ×”, respectivamente.

<Estabilidad frente a la humedad>

La composición de poliisocianato, en una cantidad de 5,0 g, y acetato de butilo, en una cantidad de 5,0 g, se mezclaron entre sí, y se evaluó el número de días que transcurrió hasta que se alcanzó el estado de gelación de la mezcla resultante a 20°C, en condición de humedad saturada. Los casos en los que el número de días transcurridos hasta que se alcanzó el estado de gelación fue menor que 2 días, 2 días o más y menor que 3 días, 3 días o más y menor que 4 días, y 4 días o más, están marcados con “×, Δ, ○ y ⊙”, respectivamente.

<Adhesividad con base>

Se aplicó un poliol acrílico (concentración de contenido de sólidos de resina: 55%, valor de hidroxilo: 30 mg de KOH/g de resina) a una plancha de acero suave para que el grosor de la película de resina fuese 40 μm, y se permitió reposar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Subsiguientemente, el poliol acrílico (Setalux 1903, nombre del producto de Nuplex Resin Inc., concentración de contenido de sólidos de resina: 75%, valor de hidroxilo: 150 mg de KOH/g de resina) y la composición de poliisocianato se mezclaron entre sí para que la relación de equivalentes entre el grupo hidroxilo y el grupo isocianato fuese 1:1, y de este modo se obtuvo un material de revestimiento. Subsiguientemente, la viscosidad del material de revestimiento se reguló con acetato de butilo para que fuese 20 segundos con la Copa Ford nº 4, y de este modo se obtuvo una composición de revestimiento. La composición de revestimiento se aplicó a la plancha de acero suave revestida con poliol acrílico para que el grosor de la película de resina fuese 30 μm. La plancha de acero suave así revestida se dejó reposar a temperatura ambiente durante 15 minutos, y después la resina revestida se curó durante 30 minutos en un horno ajustado a 90°C. El ensayo de adhesividad de la película de revestimiento resultante se llevó a cabo según JIS K5600-5-6. El caso cuando no se encontró ni desprendimiento ni elevación de la película de revestimiento se marca con “⊙”; el caso cuando la porción del corte se elevó parcialmente se marca con “○”; el caso cuando una mitad o menos de la película de revestimiento se desprendió se marca con “Δ”; y el caso cuando una mitad o más de la película de revestimiento se despegó se marca con “×”.

[Composición de poliisocianato]

(Ejemplo 1)

El interior de un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo condensador de reflujo, un tubo de burbujeo de nitrógeno y un embudo de goteo se llenó de una atmósfera de nitrógeno, y después, en el matraz de cuatro bocas, se alimentaron 6,000 g de HDI y 7,0 g de isobutanol, y la temperatura dentro del reactor se mantuvo bajo agitación a 80°C durante 2 h. Subsiguientemente, a la mezcla resultante, se añadieron 5,0 g de una disolución preparada diluyendo un catalizador de isocianuración, hidróxido de trimetil-2-metil-2-hidroxiethylamonio con isobutanol hasta una concentración de 5% en masa, se llevó a cabo la reacción de isocianuración, y en el momento en el que el contenido de NCO del líquido de reacción fue 44,6% en masa, se añadió ácido fosfórico al líquido de reacción para terminar la reacción. La concentración de dímero de uretdiona incrementada por esta reacción fue 1,0% en masa o menor. Subsiguientemente, el líquido de reacción se incrementó en temperatura hasta 160°C, a una velocidad de incremento de temperatura de 1,6°C/min., y se mantuvo a 160°C durante 1 h. Subsiguientemente, el líquido de reacción se disminuyó en temperatura hasta 40°C, a una velocidad de disminución de temperatura de 1,5°C/min. Este calentamiento produjo el grupo uretdiona, el grupo uretonimina, y la estructura enlazante de isocianurato-uretdiona. La disolución de reacción se purificó dos veces usando un bote de destilación de película delgada, en las condiciones de 160°C y 0,2 Torr, para producir una composición de poliisocianato P-1 que tiene un contenido no volátil de 99,5% en masa, una viscosidad de 520 mPa·s (25°C), un contenido de NCO de 23,1% en masa, y una concentración de monómero de HDI de 0,11% en masa.

Según la medida de RMN ¹³C, la relación molar del grupo uretdiona/el grupo isocianurato fue 0,32, la relación molar del grupo uretonimina/el grupo isocianurato fue 0,0022, la relación molar del grupo iminoxadiazindiona/el grupo isocianurato fue 0,0038, y la relación molar del grupo alofanato/el grupo isocianurato fue 0,07. En base a la cromatografía de líquidos, la relación de áreas del trímero enlazado de isocianurato-uretdiona/el trímero de isocianurato fue 0,065. Subsiguientemente, se evaluó el incremento del diisocianato (DI) tras el almacenamiento de la composición de poliisocianato y la estabilidad frente a la humedad; adicionalmente, se produjo una composición de revestimiento usando la composición de poliisocianato, y se evaluó la adhesividad con la base tras la aplicación y el secado. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 2)

El interior de un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo condensador de reflujo, un tubo de burbujeo de nitrógeno y un embudo de goteo se llenó de una atmósfera de nitrógeno, y después, en el matraz de cuatro bocas, se alimentaron 6,000 g de HDI y 11,0 g de isobutanol, y la temperatura dentro del reactor se mantuvo bajo agitación a 80°C durante 2 h. Subsiguientemente, a la mezcla resultante, se añadieron 5,0 g de una disolución preparada diluyendo un catalizador de isocianuración, hidróxido de trimetil-2-metil-2-hidroxietilamonio con isobutanol hasta una concentración de 5% en masa, se llevó a cabo la reacción de isocianuración, y en el momento en el que el contenido de NCO del líquido de reacción fue 45,5% en masa, se añadió ácido fosfórico al líquido de reacción para terminar la reacción. La concentración de dímero de uretdiona incrementada por esta reacción fue 1,0% en masa o menor. Subsiguientemente, el líquido de reacción se incrementó en temperatura hasta 160°C, a una velocidad de incremento de temperatura de 1,6°C/min., y se mantuvo a 160°C durante 1 h. Subsiguientemente, el líquido de reacción se disminuyó en temperatura hasta 40°C, a una velocidad de disminución de temperatura de 1,5°C/min. Este calentamiento produjo el grupo uretdiona, el grupo uretonimina, y la estructura enlazante de isocianurato-uretdiona. La disolución de reacción se purificó dos veces usando un bote de destilación de película delgada, en las condiciones de 160°C y 0,2 Torr, para producir una composición de poliisocianato P-2 que tiene un contenido no volátil de 99,5% en masa, una viscosidad de 280 mPa·s (25°C), un contenido de NCO de 23,2% en masa, y una concentración de monómero de HDI de 0,11% en masa. Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 3)

La velocidad de incremento de temperatura y la velocidad de disminución de temperatura del líquido de reacción tras la reacción de isocianuración se alteraron a 2,2°C/min. y 2,4°C/min., respectivamente. En las mismas otras condiciones como en el Ejemplo 1, se llevaron a cabo las operaciones para producir una composición de poliisocianato P-3. Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 4)

Las condiciones de calentamiento del líquido de reacción tras la reacción de isocianuración se alteraron a las condiciones de calentamiento de 155°C y 1,0 h.

En las mismas otras condiciones como en el Ejemplo 1, se llevaron a cabo las operaciones para producir una composición de poliisocianato P-4.

Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 5)

Las condiciones de calentamiento del líquido de reacción tras la reacción de isocianuración se alteraron a las condiciones de calentamiento de 165°C y 5,0 h. En las mismas otras condiciones como en el Ejemplo 1, se llevaron a cabo las operaciones para producir una composición de poliisocianato P-5. Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo 1 Comparativo)

La velocidad de incremento de temperatura y la velocidad de disminución de temperatura del líquido de reacción tras la reacción de isocianuración se alteraron a 2,6°C/min. y 4,5°C/min., respectivamente. En las mismas otras condiciones como en el Ejemplo 1, se llevaron a cabo las operaciones para producir una composición de poliisocianato C-1. Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 2 Comparativo)

Tras la reacción de isocianuración, el líquido de reacción se incrementó en temperatura hasta 165°C a una velocidad de incremento de temperatura de 0,3°C/min., y se mantuvo a 165°C durante 8 h. Subsiguientemente, el líquido de reacción se disminuyó en temperatura hasta 40°C a una velocidad de disminución de temperatura de 0,3°C/min. En las mismas otras condiciones como en el Ejemplo 1, se llevaron a cabo las operaciones para producir una composición de poliisocianato C-2. Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 3 Comparativo)

El interior de un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo condensador de reflujo, un tubo de burbujeo de nitrógeno y un embudo de goteo se llenó de una atmósfera de nitrógeno, y después, en el matraz de cuatro bocas, se alimentaron 6,000 g de HDI y 7,0 g de isobutanol, y la temperatura dentro del reactor se mantuvo bajo agitación a 80°C durante 2 h. Subsiguientemente, a la mezcla resultante, se añadieron 5,0 g de una disolución preparada diluyendo un catalizador de isocianuración, hidróxido de trimetil-2-metil-2-hidroxiethylamonio con isobutanol hasta una concentración de 5% en masa, se llevó a cabo la reacción de isocianuración, y en el momento en el que el contenido de NCO del líquido de reacción fue 44,1% en masa, se añadió ácido fosfórico al líquido de reacción para terminar la reacción. La concentración de dímero de uretdiona incrementada por esta reacción fue 1,0% en masa o menor. El líquido de reacción se mantuvo a 100°C durante 1 h. La disolución de reacción se purificó dos veces usando un bote de destilación de película delgada, en las condiciones de 160°C y 0,2 Torr, para producir una composición de poliisocianato C-3 que tiene un contenido no volátil de 99,5% en masa, una viscosidad de 1050 mPa·s (25°C), un contenido de NCO de 23,1% en masa, y una concentración de monómero de HDI de 0,09% en masa. Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 4 Comparativo)

El interior de un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro, un tubo condensador de reflujo, un tubo de burbujeo de nitrógeno y un embudo de goteo se llenó de una atmósfera de nitrógeno, y después, en el matraz de cuatro bocas, se alimentaron 6,000 g de HDI, y la temperatura dentro del reactor se mantuvo bajo agitación a 30°C durante 2 h. Subsiguientemente, al líquido de reacción se añadieron 14,8 g (0,1 moles) de 1-butilfosforano, y el líquido de reacción se mantuvo como tal durante 15 h. Subsiguientemente, al líquido de reacción se añadieron 3,6 g (0,11 moles) de azufre elemental, para terminar la reacción. La disolución de reacción se purificó dos veces usando un bote de destilación de película delgada, en las condiciones de 160°C y 0,2 Torr, para producir una composición de poliisocianato C-4 que tiene un contenido no volátil de 99,5% en masa, una viscosidad de 1000 mPa·s (25°C), un contenido de NCO de 23,3% en masa, y una concentración de monómero de HDI de 0,12% en masa. Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 5 Comparativo)

El interior de un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro y un tubo de burbujeo de nitrógeno se llenó de una atmósfera de nitrógeno, y después, en el matraz de cuatro bocas, se alimentaron 700 g de la composición de poliisocianato C-1 obtenida en el Ejemplo 1 Comparativo y 300 g de la composición de poliisocianato C-4 obtenida en el Ejemplo 4 Comparativo, y la mezcla resultante se agitó a 40°C durante 2 h para producir una composición de poliisocianato C-5. Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 2.

(Ejemplo 6)

El interior de un matraz de cuatro bocas equipado con un agitador, un termómetro y un tubo de burbujeo de nitrógeno se llenó de una atmósfera de nitrógeno, y después, en el matraz de cuatro bocas, se alimentaron 820 g de la composición de poliisocianato C-1 obtenida en el Ejemplo 1 Comparativo y 180 g de la composición de poliisocianato C-4 obtenida en el Ejemplo 4 Comparativo, y la mezcla resultante se agitó a 40°C durante 2 h para producir una composición de poliisocianato P-6. Las medidas y evaluaciones subsiguientes se llevaron a cabo de la misma manera como en el Ejemplo 1. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

En la presente memoria, en la Tabla 1 y Tabla 2, la “relación molar B/A” representa (la absorción del grupo uretdiona x 1/2)/(la absorción del grupo isocianurato x 1/3) calculada a partir de los valores integrados en la RMN ¹³C, la “relación molar C/A” representa (la absorción del grupo uretonimina)/(la absorción del grupo isocianurato x 1/3) calculada a partir de los valores integrados en la RMN ¹³C, la “relación molar D/A” representa (la absorción del grupo iminoxadiazindiona)/(la absorción del grupo isocianurato x 1/3) calculada a partir de los valores integrados en la RMN ¹³C, la “relación molar E/A” representa (la absorción del grupo alofanato)/(la absorción del grupo isocianurato x 1/3) calculada a partir de los valores integrados en la RMN ¹³C, y la “relación molar F/A” representa (el tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona)/(el trímero de isocianurato) calculada a partir de la relación de áreas en la cromatografía de líquidos.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Composition de poliisocianato	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
Relación molar B/A	0,320	0,370	0,250	0,280	0,350	0,290
Relación molar C/A	0,0022	0,0026	0,0013	0,0018	0,0036	0,0041

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Relación molar D/A	0,0038	0,0055	0,0018	0,0023	0,0072	0,1080
Relación molar E/A	0,070	0,230	0,070	0,070	0,070	0,060
Relación F/A	0,065	0,075	0,053	0,060	0,071	0,051
Viscosidad mPa·s/25°C	520	280	540	530	510	620
Contenido de NCO (% en masa)	23,1	23,2	23,1	23,1	23,1	23,1
Incremento de DI tras el almacenamiento	○	○	○	○	○	○
Estabilidad frente a la humedad	⊙	⊙	○	○	○	○
Adhesividad con la base	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙

[Tabla 2]

	Ejemplo 1 Comparativo	Ejemplo 2 Comparativo	Ejemplo 3 Comparativo	Ejemplo 4 Comparativo	Ejemplo 5 Comparativo
Composition de poliisocianato	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Relación molar B/A	0,300	0,420	0,012	0,270	0,290
Relación molar C/A	0,0008	0,0055	0,0001>	0,0190	0,0063
Relación molar D/A	0,0023	0,0085	0,0019	0,5900	0,1780
Relación molar E/A	0,070	0,070	0,070	0,0001>	0,050
Relación F/A	0,060	0,084	0,001>	0,008	0,044
Viscosidad mPa·s/25°C	530	510	1050	1000	690
Contenido de NCO (% en masa)	23,1	23,1	23,1	23,3	23,1
Incremento de DI tras el almacenamiento	○	Δ	⊙	×	Δ
Estabilidad frente a la humedad	Δ	○	Δ	○	○
Adhesividad con la base	⊙	○	×	Δ	○

- 5 Se verificó que las composiciones de poliisocianato de los Ejemplos 1 a 6 tenían una baja viscosidad, una excelente estabilidad durante el almacenamiento y estabilidad frente a la humedad, y eran capaces de formar películas de revestimiento que son excelentes en la adhesividad con películas de revestimiento de la base.

Aplicabilidad industrial

- 10 La composición de revestimiento que usa, como agente de curado, la composición de poliisocianato según la presente invención se puede usar como los materiales de revestimiento para, por ejemplo, revestimiento con rodillo, revestimiento con flujo de cortina, revestimiento por pulverización, revestimiento en cinta, y revestimiento electrostático. La composición de revestimiento también se puede usar como el material de revestimiento para la
- 15 capa de imprimación o para el revestimiento superior e intermedio para materiales tales como metales, tales como una plancha de acero y una plancha de acero tratada en su superficie, plástico, madera, película, y materiales inorgánicos. Adicionalmente, la composición de revestimiento también es útil como el material de revestimiento para impartir, por ejemplo, resistencia al calor y estética (suavidad de la superficie y claridad de imagen) para, por ejemplo, pre-revestir metal, incluyendo planchas de acero contra la herrumbre y el
- 20 revestimiento de vehículos. Además, la composición de revestimiento también es útil como un material de partida uretánico para adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, elastómeros, espumas, y agentes de tratamiento de la superficie. Adicionalmente, cuando la composición de revestimiento se usa para los agentes de curado de materiales de revestimiento a base de agua, los componentes de VOC también se pueden reducir, y por tanto se pueden usar en muchos campos como, por ejemplo, materiales de partida de materiales de revestimiento a base
- 25 de agua para plástico y materiales de revestimiento de vehículos a base de agua.

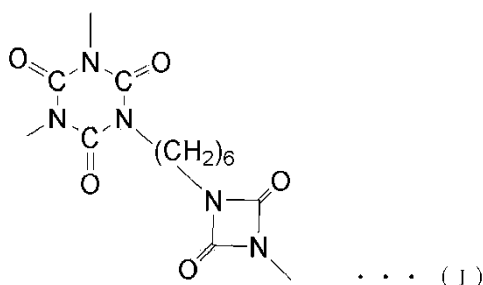
REIVINDICACIONES

1. Composición de poliisocianato,

5 en la que la composición se obtiene a partir de una unidad de diisocianato alifático que incluye 1,6-diisocianatohexano, y tiene un grupo isocianurato, un grupo uretdiona, un grupo uretonimina, y un grupo iminooxadiazindiona, y

10 la relación molar entre el grupo uretonimina y el grupo isocianurato es 0,0010 a 0,0050, y la relación molar entre el grupo iminooxadiazindiona y el grupo isocianurato es 0,00050 a 0,30.

2. Composición de poliisocianato según la reivindicación 1, que comprende además un tetrámero enlazado al isocianurato-uretdiona representado por la siguiente fórmula (I):



3. Composición de revestimiento que comprende la composición de poliisocianato según la reivindicación 1 o 2, y un poliol acrílico y/o un poliéster poliol.

20 4. Procedimiento para producir una película de revestimiento, que comprende la etapa de curar la composición de revestimiento según la reivindicación 3.

5. Película de revestimiento preparada curando la composición de revestimiento según la reivindicación 3.

25 6. Procedimiento para estabilizar frente a la humedad una composición de poliisocianato obtenida a partir de una unidad de diisocianato alifático que incluye 1,6-diisocianatohexano, y que tiene un grupo isocianurato, un grupo uretdiona, un grupo uretonimina, y un grupo iminooxadiazindiona,

30 en la que la relación molar entre el grupo uretonimina y el grupo isocianurato se ajusta para que sea 0,0010 a 0,0050, y la relación molar entre el grupo iminooxadiazindiona y el grupo isocianurato se ajusta para que sea 0,00050 a 0,30.