

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 728**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 71/04 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C07C 43/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.03.2008 PCT/EP2008/053446**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2008 WO08125419**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.2008 E 08718145 (9)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 2134760**

54 Título: **Composición basada en (poli)isocianato modificado y un disolvente de tipo acetal o cetona alifática, y el uso de dicha composición para la producción de revestimientos**

30 Prioridad:

27.03.2007 FR 0702200
26.07.2007 FR 0705472

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.03.2019

73 Titular/es:

VENCOREX FRANCE (100.0%)
196 allée Alexandre Borodine
69800 Saint-Priest, FR

72 Inventor/es:

BERNARD, JEAN-MARIE y
JOMIER, AURORE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 703 728 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 basada en (poli)isocianato modificado y un disolvente de tipo acetal o cetona alifática, y el uso de dicha composición para la producción de revestimientos

5 La presente invención se refiere a una composición basada en (poli)isocianato modificado que comprende un (poli)isocianato modificado y al menos un disolvente. La invención también se refiere al uso de esta composición para la preparación de revestimientos tales como pinturas o barnices.

Se sabe que los diisocianatos se usan ampliamente en el campo de las pinturas y barnices, en particular diisocianatos de alquileo y sus derivados del tipo biuret o sus trimeros.

10 Hasta hace poco, estos productos eran utilizados generalmente en solución en disolventes orgánicos. Hoy en día, dada la toxicidad de ciertos disolventes orgánicos, se intenta también desarrollar técnicas que empleen solo un poco de disolvente, o que incluso estén libres de ellos. De este modo, se han desarrollado composiciones basadas en poliisocianato que sean fácilmente emulsionables pero igualmente de fácil uso en emulsiones en agua. En este caso, el agua se utiliza como vehículo para los componentes de la formulación y permite reducir el contenido de disolventes orgánicos en la misma. Además, este tipo de composiciones permiten enjuagar con agua el material utilizado para su aplicación.

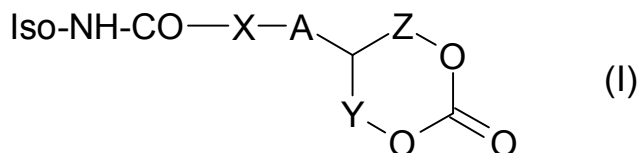
Por otra parte, para la preparación de poliuretanos que se utilizan como revestimientos de todo tipo, en particular en textiles, vidrio, papel, metales, materiales de construcción y pinturas, y que generalmente se obtienen por reacción de poliisocianatos con coreactivos nucleófilos específicos, el objetivo es desarrollar alternativas a la química de isocianatos, principalmente debido al carácter irritante o tóxico de los isocianatos de monómero.

20 Para este propósito, se conoce el uso de (poli)isocianatos modificados que comprenden al menos una función isocianato modificada por un grupo que tiene una funcionalidad reticulante, tal como un grupo carbonato cíclico. Estos (poli)isocianatos modificados se condensan después y reticulan por reacción con co-reactivos nucleofílicos adecuados (por ejemplo, aminas) para formar poliuretanos.

25 Es deseable, para que estos (poli)isocianatos modificados puedan transportarse y manipularse fácilmente, o para reducir su viscosidad a fin de poder rociarlos más fácilmente, que se los formule en un disolvente, por ejemplo, por solubilización. Actualmente, se ha observado que estos (poli)isocianatos modificados, especialmente los derivados de di-isocianato de hexametileno, son escasamente solubles en los disolventes utilizados convencionalmente para formular derivados de poliisocianato tales como acetato de n-butilo, compuestos alquílicos aromáticos como Solvesso 100®.

30 La presente solicitud describe una composición basada en (poli)isocianato modificado que comprende:

- al menos un (poli)isocianato modificado de la siguiente fórmula (I):



en la cual:

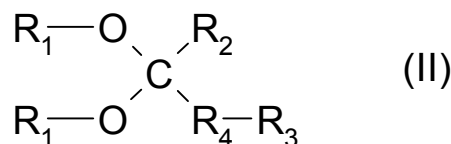
- Iso es el residuo de un (poli)isocianato (después de la transformación de una función isocianato);
- 35 - X representa un átomo o grupo de átomos que están relacionados con la función isocianato;
- A representa un enlace covalente único o una cadena de hidrocarburo lineal, ramificada o cíclica, que comprende 1 a 30, ventajosamente 1 a 18, y preferiblemente 1 a 5 átomos de carbono;
- Y representa un enlace covalente único o una cadena de hidrocarburo tal como se ha definido para A;
- Z representa un enlace covalente único o una cadena de hidrocarburo tal como se ha definido para A;
- 40 siempre que los grupos Z e Y no representen simultáneamente un enlace;
- A e Y, cuando uno y/o los otros no representa(n) un enlace, se pueden conectar mediante un radical divalente – Q-, donde Q representa una cadena de hidrocarburo lineal, ramificada o cíclica, que comprende de 1 a 30, ventajosamente de 1 a 18, y preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono;

- Y y Z, cuando uno y/o los otros no representa(n) un enlace, se pueden conectar mediante un radical divalente -W-, donde W representa una cadena de hidrocarburo lineal, ramificada o cíclica, que comprende de 1 a 30, ventajosamente de 1 a 18, y preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono;

y

5 • al menos un disolvente seleccionado de:

a) un disolvente de la siguiente fórmula (II):



en la cual:

10 - R₁ representa un grupo alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, los dos radicales R₁ pueden ser idénticos o diferentes y también pueden conectarse, preferiblemente a través de una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprenda de 1 a 6 átomos de carbono;

- R₂ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado;

- R₄ representa un enlace covalente único o una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente alquilo;

15 - R₃ representa H, C(OR₁)₂R₂, C(O)OR₁, OC(O)R₂, OC(O)OR₁; y

b) un disolvente seleccionado de cetonas (ciclo)alifáticas y lactonas.

Ventajosamente, el disolvente es un disolvente de fórmula (II) o una cetona (ciclo)alifática.

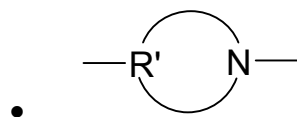
20 Por cadena de hidrocarburo se entiende una cadena que comprende átomos de carbono y átomos de hidrógeno y, opcionalmente, uno o varios heteroátomos (como, por ejemplo, O, S, Si, etc.) y/o heterogrupos (como -NH, -N (sustituido)), siendo dicha cadena opcionalmente sustituida por uno o varios grupos seleccionados, en particular, de arilo, cicloalquilo, heteroalquilo, halógeno (en particular flúor), una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada halogenada (en particular fluorinada) o perhalogenada (en particular perfluorinada), un grupo carboxilo, amino primario o secundario, NO₂ o CN. La cadena de hidrocarburo puede ser lineal o ramificada o cíclica. Puede ser saturada o insaturada, es decir, tener uno o varios enlace(s) doble(s) y/o triple(s). Se pueden mencionar en particular las cadenas de alqueno y especialmente el polimetileno - (CH₂)_n-, estando n generalmente comprendida entre 1 y 12, sustituida o no con grupos como los definidos más arriba.

25 -X- se selecciona de los siguientes grupos:

• -O-;

• -S-;

30 • -N(R)-, en el que R representa un átomo de hidrógeno o una cadena de hidrocarburo que generalmente tiene de 1 a 12 átomos, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, que pueden comprender uno o varios heteroátomos, y puede ser sustituida;

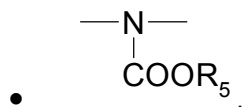


35 en el que R' representa una cadena de hidrocarburo que generalmente tiene de 1 a 12 átomos, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, que puede comprender uno o varios heteroátomos, como O, S, Si, o heterogrupos como -N=, -NR- (siendo R como se ha definido anteriormente), que puede ser sustituida, formando la cadena R' con N un anillo que es nitrógeno, ventajosamente polinitrógeno, preferiblemente dinitrógeno, como el anillo piperazino;

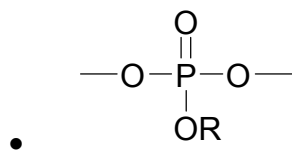
• -CO-N(R)-;

• -N(R)-C(O)O-;

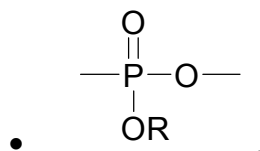
- $-C(O)O-$;



5 en el que R_5 representa una radical de hidrocarburo que generalmente tiene de 1 a 12 átomos, preferiblemente de 1 a 5 átomos de carbono, que puede comprender uno o varios heteroátomos, como O, S, Si, o heterogrupos como $-N=$, $-NR-$ (siendo R como se ha definido anteriormente),



en el que R es como se ha definido anteriormente,



en el que R es como se ha definido anteriormente, y

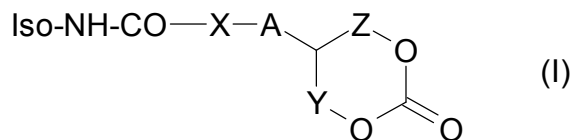
- 10
- $-NH-C(=O)-N(R)-$, siendo R como se ha definido anteriormente.

Ventajosamente, en el (poli)isocianato de la fórmula (I) se satisfacen al menos una, ventajosamente dos, más particularmente tres, preferiblemente todas las siguientes condiciones:

- X representa el átomo de oxígeno,
- A representa el grupo $-CH_2-$,
- 15
- Y representa $-CH_2-$
- Z representa un enlace o $-CH_2-$, preferiblemente un enlace,
- A no está vinculada a Y y Z no está vinculada a Y.

El objeto de la presente invención es una composición basada en (poli)isocianato modificado que comprende:

- al menos un (poli)isocianato modificado de la siguiente fórmula (I):



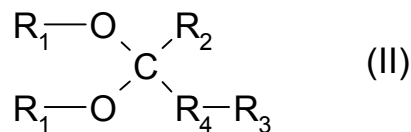
20

en la cual:

- Iso es el residuo de un (poli)isocianato (después de la transformación de una función isocianato);
- X representa un átomo de oxígeno;
- A representa el grupo $-CH_2-$;
- 25
- Y representa $-CH_2-$;
- Z representa un enlace covalente único o al grupo $-CH_2-$;
- A no está vinculada a Y y Z no está vinculada a Y;

y

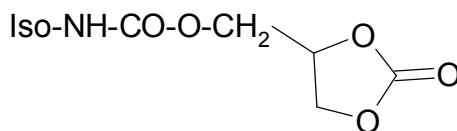
- al menos un disolvente de la siguiente fórmula (II):



en la cual:

- R_1 representa un grupo alquilo C_1-C_4 , lineal o ramificado, los dos radicales R_1 pueden ser idénticos o diferentes y también pueden conectarse, preferiblemente a través de una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprenda de 1 a 6 átomos de carbono;
 - R_2 representa H o un grupo alquilo C_1-C_4 , lineal o ramificado;
 - R_4 representa un enlace covalente único o una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente alquilo;
- 10 - R_3 representa H, $C(OR_1)_2R_2$, $C(O)OR_1$, $OC(O)R_2$, $OC(O)OR_1$.

De acuerdo con un modo de realización preferido más particularmente, el (poli)isocianato modificado de acuerdo con la invención tiene la siguiente fórmula:



El (poli)isocianato modificado puede comprender además al menos otra función isocianato libre.

- 15 Los (poli)isocianatos modificados pueden obtenerse a partir de monoisocianatos, diisocianatos o poliisocianatos.

Ventajosamente, se obtienen a partir de isocianatos seleccionados de la siguiente lista:

- diisocianatos
 - poliisocianatos que comprenden al menos un grupo isocianurato, también conocido como trímeros,
 - poliisocianatos que comprenden al menos un grupo uretidina-diona, también conocido como dímeros,
- 20
- poliisocianatos que comprenden al menos un grupo biuret,
 - poliisocianatos que comprenden al menos un grupo carbamato,
 - poliisocianatos que comprenden al menos un grupo alofanato,
 - poliisocianatos que comprenden al menos un grupo éster,
 - poliisocianatos que comprenden al menos un grupo amida,
- 25
- poliisocianatos que comprenden al menos una función urea,
 - poliisocianatos que comprenden al menos una función imino-ciclo-oxadiazina diona,
 - poliisocianatos que comprenden al menos una función ciclo-oxadiazina triona, y
 - poliisocianatos que comprenden al menos una combinación de uno o varios los grupos que se acaban de mencionar, en particular un grupo isocianurato.
- 30 Los isocianatos enumerados anteriormente también se pueden enmascarar, parcial o completamente, con excepción de la función isocianato modificada como se ha indicado anteriormente.

Ventajosamente, el isocianato es hexametileno di-isocianato.

Los isocianatos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos y arilalifáticos o aromáticos.

Los poliisocianatos preferidos se seleccionan de entre los productos de homocondensación o heterocondensación de di-isocianato de alquileo, en particular los que comprenden productos del tipo «biuret» y tipo «trímero», o «prepolímeros» con función isocianato, que contienen en particular funciones urea, uretano, alofanato, éster, amida, acilurea, isocianurato, oxadiazinetriona, imino-dímero, imino-trímero (iminotriazinediona), imino-oxadiazindiona (también conocida como trímero asimétrico), diazetidinadina (también conocida como dímero) y de las mezclas que los contienen.

Los compuestos de poliisocianato también pueden comprender funciones carbamatos verdaderas (R-O-C(=O)-NH₂) o funciones epoxi o funciones carbonatos, preferiblemente funciones carbonatos cíclicos.

10 Es posible, por ejemplo, que sean poliisocianatos vendidos por Rhodia con el nombre «Tolonate®».

De manera general, los poliisocianatos preferidos son los productos de homocondensación o heterocondensación de los siguientes monómeros de isocianato alifáticos, (ciclo-)alifáticos o (aril-)alifáticos:

- 1,6-hexametileno-di-isocianato (HDI),
- 1,12-dodecano-di-isocianato,
- 15 • ciclobutano-1,3-di-isocianato,
- ciclohexano-1,3 y/o 1,4-di-isocianato,
- 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-diisocianatometilciclohexano (di-isocianato de isoforona, IPDI),
- los diisocianatos de isocianatometiloctileno (TTI), en particular el diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octileno,
- di-isocianato de 2,4 y/o 2,6-hexahidrotoluileno di-isocianato (H₆TDI),
- 20 • di-isocianato de hexahidro 1,3 y/o 1,4 fenileno di-isocianato,
- perhidro 2,4' y/o 4,4' -difenilmetano di-isocianato (H₁₂MDI) y, en general, precursores aromáticos amino o carbamatos perhidrogenados,
- los bis-isocianometilciclohexano (en especial 1,3 y 1,4) (BIC)
- los bis-isocianometilnorbomano (NBDI),
- 25 • diisocianato de 2-metilpentametileno (MPDI)
- los diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), y
- derivados, en particular los esteres de la lisina di- o tri isocianato (LDI o LTI).

30 Los productos de homocondensación son los resultantes de la condensación de uno de los monómeros de isocianato mencionados en la lista anterior, consigo mismos. Los productos de heterocondensación son los que resultan de la condensación de dos o más monómeros, idénticos o diferentes, mencionados en la lista anterior, entre ellos y/u opcionalmente con uno o varios compuestos de hidrógeno móviles, como, por ejemplo, un alcohol, un diol, una amina primaria o secundaria, un polioliol, en particular poliéster y/o poliéter que funciones hidroxilo libres, y otros compuestos similares.

35 Los poliisocianatos contenidos en la composición de la presente invención también pueden ser derivados de poliisocianatos resultantes de isocianatos aromáticos utilizados solos o en una mezcla con compuestos de isocianato alifáticos.

Como ejemplos no limitativos de isocianatos aromáticos, se pueden citar:

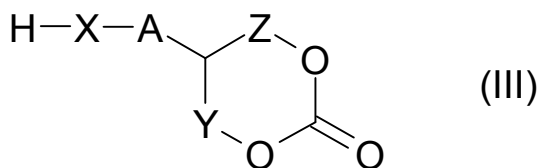
- el 2,4- y/o 2,6-toluileno di-isocianato,
- el difenilmetano-2,4' y/o 4,4'-di-isocianato (MDI)
- 40 • el 1,3- y/o 1,4-fenileno di-isocianato,

- el trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato, y
- los oligómeros del MDI o TDI.

También se pueden usar mezclas de estos poliisocianatos (ciclo) alifáticos y/o aromáticos.

5 Según un modo de realización particular, la composición comprende un poliisocianato obtenido de isocianatos de homocondensación seleccionados de HDI e IPDI o que proviene de una mezcla de estos productos de homocondensación.

El (poli)isocianato de la invención modificada tiene al menos una porción de sus funciones isocianato, ventajosamente al menos el 50% de las funciones isocianato, preferiblemente al menos el 75% de las funciones isocianato modificadas por un compuesto de fórmula general (III):

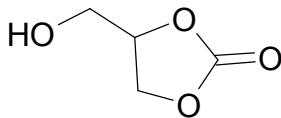


10

en la que X, A, Y y Z son como se han definido anteriormente.

15 El compuesto de fórmula (III) comprende un grupo reticulante. El término «grupo reticulante» significa un grupo que en condiciones apropiadas es capaz de liberar un grupo funcional, a su vez capaz de reaccionar con una función reactiva para conducir en particular a una reacción de reticulación. Sin embargo, este «grupo reticulante» no libera el grupo funcional en las condiciones de reticulación de la función isocianato con el cual se hizo reaccionar el compuesto (III) que lo llevaba.

El compuesto de fórmula (III) es ventajosamente carbonato de glicerol que tiene la siguiente fórmula:



También pueden ser carbonatos de ácidos grasos o sus ésteres, como el 8,9-carbonato de ácido oleico.

20 La composición comprende, además del (poli)isocianato modificado, también un disolvente de fórmula (II) descrito anteriormente.

A continuación se describirán modos de realización más particulares en cuanto a la naturaleza del disolvente de fórmula (II).

25 En primer lugar, se señala que los radicales R₁ pueden estar unidos opcionalmente para formar puentes del tipo dioxolano o dioxano.

R₄ puede ser un radical alquileo de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono. El radical alquileo puede ser opcionalmente sustituido para contener grupos cetona, ésteres o éter, por ejemplo.

El disolvente de fórmula (II) contiene ventajosamente a lo sumo 20 átomos de carbono y puede tener un punto de fusión máximo de 0° C y un punto de ebullición máximo de 350° C.

30 El disolvente puede responder más particularmente a la fórmula (II) en la que R₂ representa H o CH₃, R₄ representa un enlace covalente único o un radical alquileo lineal que comprende 1, 2 o 3 átomos de carbono, y R₃ representa H, -(CH)(OR₁)₂, o -C(=O)(OR₁).

35 Aún más particularmente, el disolvente puede responder a la fórmula (II) en la que R₂ representa H o CH₃, R₄ representa un radical alquileo lineal que comprende 1, 2 o 3 átomos de carbono, preferiblemente R₄ representa metileno, y R₃ representa H, o en el que R₂ representa H o CH₃, R₄ representa un enlace covalente y R₃ representa -(CH)(OR₁)₂, o -C(=O)(OR₁).

40 Según un modo de realización particular, el disolvente puede seleccionarse más particularmente de los de fórmula (II) en los que los grupos R₁ pueden ser radicales metilo o etilo, R₄ es un enlace covalente y R₂ es hidrógeno. En el caso de este modo de realización, el disolvente puede responder más particularmente a la fórmula (II) en la que R₂ representa H, R₄ es un enlace covalente, R₃ representa -(CH)(OR₁)₂ y R₁ representa el radical etilo, siendo entonces el disolvente el 1,1,2,2-tetraetoxi-etano. En el caso de este mismo modo de realización, el disolvente también puede

responder más particularmente a la fórmula (II) en la que R_2 representa H, R_4 es un enlace covalente, R_3 representa $-C(=O)(OR_1)$ y R_1 representa el radical etilo, siendo entonces el disolvente el etil-2,2-dietoxi-acetato. El disolvente también puede responder a la fórmula (II) en la que R_2 representa H, R_4 es un enlace covalente, R_3 representa $-C(=O)(OR_1)$ y R_1 representa el radical metilo, siendo entonces el disolvente metil 2,2-acetato de dimetoxi.

- 5 De acuerdo con un modo de realización preferido, el disolvente responde a la fórmula (II) en la que R_2 representa H, R_4 es un enlace covalente, R_3 representa $-(CH)(OR_1)_2$ y R_1 representa el radical metilo, el disolvente es entonces 1, 1,2,2-tetrametoxi-etano.

Este último disolvente constituye una alternativa ventajosa porque el 1, 1,2,2-tetrametoxi-etano es un producto de bajo olor, no inflamable y no tóxico. También es mezclable en agua en todas las proporciones.

- 10 Los disolventes de fórmula (II) utilizados en el marco de la invención y que se acaban de describir son productos conocidos. Se puede hacer referencia en particular a la enseñanza de FR-A-2855171.

Cuando se usa en la composición un disolvente seleccionado de cetonas alifáticas, este disolvente será ventajosamente metil etil cetona (MEK), metil-isobutil-cetona (MIBK) o metil amil cetona (MAK).

- 15 Naturalmente, la aplicación describe el caso en el que la composición contiene varios disolventes. Estos disolventes pueden ser una mezcla de disolventes de acuerdo con la fórmula (II) y/o disolventes que son cetonas (ciclo)alifáticas y/o disolventes que son lactonas. También puede ser una combinación de, al menos, un disolvente de fórmula (II) y/o al menos un disolvente de cetona alifática y/o un disolvente de lactona, con uno u otros diversos disolventes conocidos y utilizados para este tipo de composición, por ejemplo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, diacetato de propilenglicol, acetato de butilenglicol, dipropilenglicol dimetil, ésteres de ácido carbónico, tales como carbonato de propileno, etoxipropionato de etilo y N-etilpirrolidona. Sin embargo, estos disolventes se seleccionan preferiblemente de aquellos que no son inflamables, no son tóxicos y tienen poco olor.

Preferiblemente, se usa un disolvente con un punto de ebullición entre 50°C y 350°C , más particularmente entre 75°C y 300°C .

- 25 Los disolventes utilizados en las composiciones de la invención permiten otorgarles una viscosidad apropiada dependiendo del tipo de aplicación deseada, así como un buen transporte y un buen manejo de los (poli)isocianatos modificados de la invención.

La proporción de (poli)isocianato modificado en la composición de la invención varía dependiendo de la aplicación y generalmente está comprendida entre el 5% y el 75%; está más particularmente comprendido entre el 5% y el 50% e incluso más particularmente entre el 5% y el 30% en peso en relación con el peso de la composición.

- 30 Cabe señalar que en el caso de una mezcla de uno o varios disolventes de acuerdo con la invención con uno o más disolventes conocidos mencionados anteriormente, la proporción de disolvente de acuerdo con la invención es ventajosamente al menos el 50% en masa con respecto a todos los disolventes, preferiblemente al menos el 75%, incluso más preferiblemente al menos el 90%; la proporción global en todos los disolventes se mantiene dentro del rango dado en el párrafo anterior.

- 35 También se describe un método para preparar la composición de la invención que comprende los siguientes pasos:

- reacción de un isocianato, opcionalmente poliisocianato y/o que comprende un grupo seleccionado de los grupos carbamato, urea, biuret, uretidina-diona, isocianurato, uretano y alofanato con un compuesto de fórmula general (III), y opcionalmente con al menos un poliol seleccionado de los poliésteres y/o poliéter en presencia de un disolvente de fórmula general (II) y/o disolvente de cetona (ciclo) alifática y/o disolvente de lactona, y

- 40 - opcionalmente aislando el producto resultante.

La invención también se refiere a un método para preparar la composición de la invención que comprende los siguientes pasos:

- reacción de un isocianato, opcionalmente poliisocianato y/o que comprende un grupo seleccionado de los grupos carbamato, urea, biuret, uretidina-diona, isocianurato, uretano y alofanato con un compuesto de fórmula general (III) y opcionalmente con al menos un poliol seleccionado de los poliésteres y/o poliéter en presencia de un disolvente de fórmula general (II), y

- 45 - opcionalmente aislando el producto resultante.

Todo lo que se ha descrito anteriormente en relación con los isocianatos de la composición de la invención se aplica aquí, de la misma manera, para el método de la invención.

- 50 Cuando en el compuesto de fórmula general (III), X representa un átomo de oxígeno o azufre, la composición se puede obtener por condensación de compuestos de isocianato que se deseen modificar con el compuesto de fórmula general

(III) como se definió anteriormente, en donde X representa O o S, bajo calentamiento, opcionalmente en presencia de un catalizador, y en presencia de un disolvente de fórmula general (II) y/o disolvente de cetona (ciclo)alifática y/o disolvente de lactona.

5 Cuando en el compuesto de fórmula general (III), X representa un grupo NR como se definió anteriormente, la composición se puede obtener por condensación con un compuesto de isocianato a temperatura ambiente o bajo calentamiento en presencia de un disolvente de fórmula general (II) y/o un disolvente de cetona (ciclo)alifática y/o un disolvente de la lactona.

10 El compuesto de fórmula general (III) se puede llevar a la presencia de un disolvente de fórmula general (II) y/o un disolvente de cetona (ciclo)alifática y/o disolvente de lactona, antes de la reacción con el isocianato. La ventaja del disolvente de la invención es que se trata de un disolvente del compuesto de fórmula general (III), lo que generalmente no es el caso de los disolventes convencionales utilizados con isocianatos, tales como, por ejemplo, acetato de n-butilo. Esto en particular cuando el compuesto de fórmula (III) es carbonato de glicerol.

15 El isocianato también se puede colocar en presencia de un disolvente de fórmula general (II) y/o disolvente de cetona (ciclo)alifática y/o disolvente de lactona, antes de la reacción con el compuesto de fórmula general (III). El disolvente de la invención es un disolvente del isocianato.

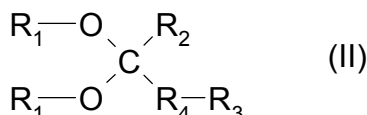
El compuesto de fórmula (III) se puede colocar en presencia del isocianato, luego la mezcla así formada se pone en contacto con el disolvente de la invención.

20 De acuerdo con un modo de realización particular, el método comprende una etapa en la que se mezcla al menos un (poli)isocianato modificado con al menos un disolvente de la invención. Cualquier método de mezcla conocido por el experto en la técnica puede usarse para implementar el método de la invención. La ventaja del disolvente de la invención es que permite una buena solubilización del (poli)isocianato modificado de la invención, lo que hace posible un fácil manejo y transporte de este último. El disolvente de la invención también puede ser una ventaja para la formulación final del (poli)isocianato modificado, en particular para formulaciones de pintura, debido a que el disolvente tiene escaso olor.

25 La solicitud también describe una composición que comprende:

- el compuesto de fórmula general (III) como se ha definido anteriormente; y
- al menos un disolvente seleccionado de:

a) un disolvente de la siguiente fórmula (II):



30 en la cual:

- R₁ representa un grupo alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado, los dos radicales R₁ pueden ser idénticos o diferentes y también pueden conectarse, preferiblemente a través de una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprenda de 1 a 6 átomos de carbono;
- R₂ representa H o un grupo alquilo C₁-C₄, lineal o ramificado;
- 35 - R₄ representa un enlace covalente único o una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente alquilo;
- R₃ representa H, C(OR₁)₂R₂, C(O)OR₁, OC(O)R₂, OC(O)OR₁; y

b) un disolvente seleccionado de cetonas (ciclo)alifáticas y lactonas.

40 Como se indicó anteriormente, la ventaja del disolvente de la invención es que es un disolvente del compuesto de fórmula general (III). Esto permite, en particular, la implementación con isocianatos para los cuales el disolvente de la invención también es disolvente. Cuando el compuesto de fórmula general (III) se usa en reacción con isocianatos para preparar el (poli)isocianato modificado de la invención, el mismo disolvente de la invención usado para implementar el compuesto de fórmula general (III) permite igualmente la solubilización del (poli)isocianato modificado final, lo que representa una ventaja.

45 Las funciones isocianato libres opcionales del (poli) isocianato modificado de la invención pueden formar, por condensación con grupos móviles de hidrógeno NuH, en particular polioles, o poliaminas o polisulfhidrilos,

prepolímeros con funciones carbonato colgantes y funciones terminales isocianato libres o alcoholes o aminas o sulfhidrilos de acuerdo con la relación NCO/NuH, siendo NuH como se ha definido anteriormente.

Después de abrir el grupo reticulante con un agente reactivo adecuado, el prepolímero obtenido de ese modo se puede reticular posteriormente.

- 5 Las funciones que reaccionan con el grupo reticulante del (poli) isocianato modificado de la invención son funciones alcoholes, aminas primarias o secundarias, compuestos de nitrógeno heterocíclicos que tienen un átomo de hidrógeno reactivo oximas o fenoles, preferiblemente fenatos o carboxilatos.

Preferiblemente, se seleccionará amoníaco, aminas primarias o secundarias o anillos heterocíclicos de nitrógeno, por ejemplo. guanidinas o sales de las mismas que actúan abriendo el anillo.

- 10 Para obtener redes o películas de poliuretano, estos prepolímeros pueden hacerse reaccionar con aminas, preferiblemente di- o poliaminas, preferiblemente primarias o secundarias. De este modo, se obtienen redes con funciones hidroxilo colgantes que pueden ser auto-reticulantes con el NCO presente en el medio, o permitir el injerto o permitir una reacción de reticulación con mezclas reactivas con estas funciones.

- 15 Una de las muchas ventajas de la composición de acuerdo con la invención es que puede proporcionar una base para la preparación de polímeros útiles y/o materiales reticulados, por ejemplo, como constituyentes principales de revestimientos de todo tipo, como pinturas o barnices. En este tipo de usos, las cualidades de dureza de los polímeros reticulables son de las que se buscan técnica y funcionalmente.

Por lo tanto, como cuarto objeto, la invención se refiere al uso de la composición para la preparación de revestimientos no espumados, en particular pinturas, barnices o adhesivos.

- 20 Por revestimiento se entiende cualquier tipo de capa aplicada a un tipo de sustrato para proteger y/o decorar, por ejemplo, una pintura o barniz.

El proceso se implementa aplicando la composición de la invención sobre el sustrato mediante cualquier técnica conocida.

- 25 En el caso de formulaciones acuosas, la composición de la invención puede emulsionarse por medio de diversos compuestos tales como tensioactivos, o polioles que son emulsionables o que se hacen solubles en agua injertando funciones no iónicas tales como alquilenopolóxido o funciones iónicas ácidas tales como los de ácido parahidroxibenzoico (PHBA), dimetilolpropiónico, sulfónico y sulfámico y derivados fosfóricos o funciones iónicas básicas tales como N, N-dialquilhidroxilalquilaminas, en particular N,N-dimetiletanolamina o derivados de guanidinas.

El injerto se puede realizar de manera reversible (PHBA) o irreversible.

- 30 El sustrato es un material que puede seleccionarse de madera, metal, cementos, materiales plásticos, textiles y cuero.

En el caso de un sustrato metálico, el metal puede ser, por ejemplo, aluminio o acero.

- 35 Cabe señalar que el método se aplica a sustratos que pueden comprender varios revestimientos superpuestos y, en este caso, el producto de la invención se puede usar para la preparación de cualquiera de estos revestimientos. Sin embargo, el producto de la invención se puede usar para un revestimiento de acabado, como es el caso especialmente con sustratos de cuero.

- 40 Una vez que se deposita la composición, la reacción de reticulación de la composición de (poli)isocianato modificado se puede realizar a temperatura ambiente o bajo calentamiento a una temperatura que puede oscilar entre 30°C y 300°C, preferiblemente entre 40°C y 250°C e incluso más preferiblemente entre 50° C y 150° C. La temperatura y el tiempo de reticulación se configuran en función del sustrato y en función de la cinética de reticulación; estas últimas dependen de los reactivos utilizados. En el caso de sustratos sensibles a la temperatura, se usan especialmente catalizadores de reticulación.

La composición de la invención también se puede usar como adhesivo. En tal caso, se forma un revestimiento como el descrito anteriormente, teniendo este revestimiento propiedades adhesivas sobre un sustrato a unir con otro miembro. El sustrato puede ser en particular un sustrato de madera.

- 45 Otros detalles o ventajas de la invención se harán más evidentes en los ejemplos que se dan a continuación.

Ejemplos

Materias primas

❖ Jeffsol: carbonato de glicerina, comercializado por Huntsman y en lo sucesivo denominado GC;

No CAS.: 931-40-8, MW = 118,09 g/mol;

Otro nombre: Carbonato de glicerol.

❖ Tolonate® HDT comercializado por Rhodia:

Oligómeros de diisocianato de hexametileno;

No CAS.: 28182-81-2.

5 ❖ Vialkyd AN 903/70 EPAC comercializado por Cytec:

Resina poliéster 70% en peso en acetato de etoxipropilo (70EPAC). % OH (en peso) sobre sólido seco: alrededor del 4,4%.

❖ Highsolv P comercializado por Clariant:

Tetrametoxietano, disolvente en lo sucesivo denominado HSP.

10 ❖ Stobicoat N873 comercializado por Stockmeier:

Sistemas de epoxi-amina.

❖ Jeffamines comercializado por Huntsman:

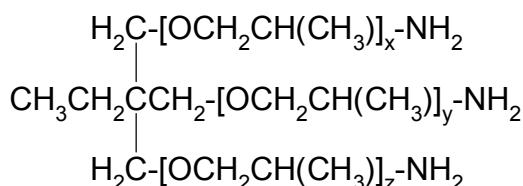
Jeffamine XTJ 582, CAS No.: 9046-10-0;

Polioxipropileno diamina 60-100%

15
$$\text{NH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-[O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{]}_n\text{-O-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-NH}_2$$

Jeffamine T-403, CAS No.: 39423-51-3

Polioxipropileno triamina; Mw = 438,4 g/mol



con $x + y + z = \sim 5,3$

20 ❖ Duroftal VPI 2803/78 BAC comercializado por la sociedad Cytec:

Poliéster con funciones hidroxilo al 78% en peso en acetato de butilo; % OH (en peso) = ~ 5,4%.

❖ Vialkyd VAN 9460 comercializado por la sociedad Cytec:

Poliéster con funciones hidroxilo al 80% en peso en acetato de butilo. % OH (en peso) = ~ 4,3%.

❖ Ancamides comercializado por la sociedad Airproducts:

25 **Ancamide 2353**: resina de poliamidoamina;

Ancamide 2426: resina de poliamidoamina.

Ejemplo 1: Síntesis de un endurecedor de poliisocianato HDT con funciones isocianato enmascaradas por carbonato de glicerol

30 404,2 g de Tolonate® HDT y 241,8 g de carbonato de glicerol se introducen sucesivamente en un reactor de doble envoltura de un litro purgado con argón.

Se añaden 50 ppm de catalizador de dilaurato de dibutilestaño (DBTL) en relación con Tolonate® HDT. La temperatura de calentamiento se ajusta a 90°C. Después de 5 minutos, la reacción es exotérmica, alcanzando una temperatura de 170°C. Después de enfriar y almacenar la temperatura del medio hasta aproximadamente 120°C durante 40 minutos, el producto se analiza mediante espectroscopia infrarroja. Las funciones NCO han desaparecido, el producto obtenido es un poliisocianato que contiene esencialmente unidades de isocianurato cuyas funciones NCO están bloqueadas al 100% por el carbonato de glicerol. Se registra como HDT – GC.

35

Ejemplo 2: Estudio de solubilidad de Tolonate® HDT con funciones isocianato enmascaradas por carbonato de glicerol
Aproximadamente 2,5 g de HDT GC puro del ejemplo 1 se pesan en 11 viales de 10 ml.

- 5 Luego se agregan aproximadamente 0,83 g de un disolvente a cada vial para obtener productos con un 75% de extracto seco. Los viales están cerrados. Cada una de las mezclas se calienta a aproximadamente 100°C para derretir el producto, disolverlo en el disolvente y observar su solubilidad. Una vez que el producto se derrite, se agita durante 5 minutos.

Visualmente, se evalúa lo siguiente:

- la facilidad con que se mezclan el disolvente y el producto;
- la solubilidad del producto en cada disolvente o su mezcla opcional; y
- 10 - la viscosidad que se obtiene.

Los resultados se presentan en la tabla resumen 1.

Tabla 1

	75% de extracto seco		
	Facilidad de mezcla	Solubilidad	Viscosidad
HighSolv P	Sí	Claro	Bien
Tolueno	No	Decantaciones	-
Solvesso 100®	No	Decantaciones	-
Xileno	No	Decantaciones	-
Acetato de butilo	No	Nublado	-

Posteriormente, para estudiar la solubilidad a un 50% de extracto seco, se agregan aproximadamente 1,667 g de disolvente adicional, se calientan, se agitan y se evalúan de la misma manera que antes.

- 15 Los resultados se presentan en la tabla resumen 2.

Tabla 2

	50% de extracto seco		
	Facilidad de mezcla	Solubilidad	Viscosidad
HighSolv P	Sí	Claro	Bien
AMP	No	Decantaciones	-
Tolueno	No	Decantaciones	-
Solvesso 100	No	Decantaciones	-
Xileno	No	Decantaciones	-
Acetato de butilo	No	Decantaciones	-

Cualquiera que sea el extracto seco, se observa que Highsolv P permite una buena disolución del producto de reacción entre Tolonate® HDT y el carbonato de glicerol, mientras que los disolventes comúnmente utilizados no son adecuados para la solubilización de poliisocianatos.

- 20 Ejemplo 3: Síntesis de HDT - GC al 75% en peso en Highsolv P

Una corriente de argón se pasa a través de un reactor de doble envoltura de un litro y luego se carga sucesivamente:

- 402,5 g de Tolonate® HDT cuya tasa de funciones isocianato (NCO) es de 0,501 mol por 100 g, es decir, un 21% en peso de funciones NCO por 100 g de producto;
- 237,9 g de carbonato de glicerol (Jeffsol GC) (2,01 moles); y
- 25 - 213,4 g de HighSolv P.

ES 2 703 728 T3

La relación molar de funciones NCO/funciones OH es 1. Se calienta a 110°C y se verifica regularmente usando infrarrojo si las funciones isocianato todavía están presentes en el medio. Después de 18 horas, todas las funciones NCO han reaccionado (controladas por infrarrojos) y el extracto seco del producto final es un 75% de extracto seco.

Bandas reveladas en el espectro infrarrojo:

- 5 ○ presencia de carbonato de C=O a 1798 cm⁻¹,
- presencia de carbamato (NH a 3360 cm⁻¹, - C=O a 1700 cm⁻¹, - CONH at 1531 cm⁻¹ y a 1248 cm⁻¹);
- presencia de anillo de isocianurato (1468 cm⁻¹ y 1683 cm⁻¹)

Ejemplo 4: Síntesis de derivados de poliéster HDT GC injertados con resina: HDT GC + Vialkyd AN903/70 EPAC

10 La reacción se lleva a cabo en un reactor de doble envoltura de un litro. Después de purgar el reactor con una corriente de argón, Tolonate® HDT (149,1 g, índice de funciones isocianato (NCO) = 0,515 mol por 100 g), se carga carbonato de glicerol (82,23 g, Mw = 118 g/mol, Jeffsol GC) sucesivamente. Posteriormente, se agregan 294,79 g de Highsolv P para obtener un producto final con un 50% de extracto seco. La temperatura del medio de reacción se ajusta a 110°C y el progreso de la reacción entre las funciones isocianato y las funciones hidroxilo se controla por infrarrojos.

15 Después de 5 horas de reacción a 110°C, se observa una disminución significativa en el pico correspondiente a las funciones NCO, donde la mayoría de las funciones hidroxilo del carbonato de glicerol han reaccionado. Se añaden 42,3 g de Vialkyd AN903/70EPAC (Cytec, resina de poliéster, % OH = 4,4%, 70% de extracto seco) al medio de reacción. La reacción se prolonga luego durante 2 horas a 110°C hasta la desaparición completa de las funciones isocianato (controladas por infrarrojos).

El producto final se escribirá a continuación como HDT GC Vialkyd.

20 Ejemplo 5: Síntesis de derivados de poliéster HDT GC injertados con resina: HDT GC + Vialkyd VAN 9460

El mismo método que en el ejemplo 4 se ha utilizado en este ejemplo. Las reacciones han tenido lugar en tubos Schott de 30 ml.

Al igual que anteriormente, el 85% de la relación molar de las funciones isocianato se hace reaccionar con carbonato de glicerol y el 15% de funciones isocianato con cada una de las resinas.

25 Se introducen 7,14 g de Tolonate® HDT, luego 3,64 g de GC y, finalmente, 12,92 g de Highsolv P en un tubo Schott.

A continuación, la mezcla se calienta y se mezcla a 110°C durante 8 horas antes de agregar 2,68 g de Vialkyd VAN9460. Cinco horas después de agregar la resina de poliéster, se agregan 0,5 g de catalizador (0,1 g de DBTL, Fluka en 10 g de acetato de butilo) para acelerar la reacción. La temperatura se ajusta a 80°C y, después de 1 hora, las funciones NCO han reaccionado completamente (controladas por infrarrojos).

30 Ejemplo 6: Síntesis de HDT GC resina de poliéster injertada HDT GC derivados + Duroftal VPI 2803:

El mismo método que en el ejemplo 4 se ha utilizado en este ejemplo. Las reacciones han tenido lugar en tubos Schott de 30 ml.

Al igual que anteriormente, el 85% de la relación molar de las funciones isocianato se hace reaccionar con carbonato de glicerol y el 15% de las funciones isocianato con cada una de las resinas.

35 Se introducen 7,016 g de Tolonate® HDT, luego 3,57 g de carbonato de glicerol y, finalmente, 12,27 g de Highsolv P en un tubo Schott.

40 A continuación, la mezcla se calienta y se mezcla a 110°C durante 8 horas antes de agregar 2,15 g de Duroftal VPI 2803. Cuatro horas 15 minutos después de agregar la resina de poliéster, se agregan 0,5 g de catalizador (0,1 g de DBTL, Fluka en 10 g de acetato de butilo) para acelerar la reacción. La temperatura se ajusta a 80°C y, después de 1 hora, las funciones NCO han reaccionado completamente- véase el espectro infrarrojo anterior).

Ejemplo 7: Preparación de la formulación de HDT-GC al 50% de extracto seco.

Las síntesis de HDT-GC del ejemplo 3 conducen a productos con el 75% en Highsolv P. Para facilitar su uso en la aplicación, estas mezclas se diluyeron en Highsolv P a fin de obtener un producto con el 50% de extracto seco. La dilución realizada se puede ver en la Tabla 3 a continuación.

45

Tabla 3

Muestra	HDT GC 75% de disolvente	Disolvente a agregar (g) para obtener HDT GC 50% de disolvente
1	104,9 g HDT 75% Highsolv P	52,5 g de HighSolv P

Ejemplo 8: Obtención de películas de poliuretano.

Las películas de poliuretano se obtienen por reacción de diversas Jeffamines de Huntsman con el producto del ejemplo 4.

- 5 Se realizan diferentes formulaciones, una con una relación molar funciones carbonatos cíclicos/funciones aminas primarias de 1:1 y la otra con una relación molar de funciones carbonatos cíclicos/funciones aminas primarias de 1:1,2.

Después de la preparación de la mezcla, el producto se coloca sobre una placa de vidrio con un espesor de 200 µm (película húmeda). El producto se deja secar a temperatura ambiente.

Las formulaciones se mencionan en la Tabla 4.

10

Tabla 4

Parte A	Parte B	Parte A en peso	Parte B en peso
HDT GC Vialkyd Ejemplo 4	XTJ 582	10 g	2,69 g
HDT GC Vialkyd Ejemplo 4	Jefflink T403	10 g	2 g
HDT GC Vialkyd Ejemplo 4	XTJ 582	10 g	3,23 g
HDT GC Vialkyd Ejemplo 4	Jefflink T403	10 g	2,4 g

El aspecto de la película es correcto.

Ejemplo 9: Obtención de un revestimiento de poliuretano con poliamidoaminas (Ancamide).

- Producto final obtenido en el ejemplo 4: HDT GC Vialkyd 50% HighSolv P;
 - Producto final obtenido en el Ejemplo 7: HDT GC 50% HighSolv P;
- 15
- Ancamide 2353 (Airproducts);
 - Ancamide 2426 (Airproducts).

Las películas de poliuretano se obtienen por reacción de varias poliamidoaminas con diferentes endurecedores con funciones carbonatos formulados en Highsolv P.

- 20 Se han conseguido diferentes formulaciones, una con una relación molar funciones carbonatos cíclicos/funciones aminas primarias de 1:1.

Después de la preparación de la mezcla, el producto se coloca sobre una placa de vidrio con un espesor de 200 µm (película húmeda). El producto se deja secar a temperatura ambiente.

El aspecto de la película se analiza después de 48 horas de secado.

Los resultados se presentan en la Tabla 5 siguiente.

25

Tabla 5

Nombre de la Parte A	Nombre de la Parte B	Cantidad de la Parte B	Aspecto de la película
Ejemplo 4 (5g)	Ancamide 2353	1,39 g	Bueno
Ejemplo 4 (5g)	Ancamide 2426	1,14 g	Bueno
Ejemplo 7 (5g)	Ancamide 2353	1,83 g	Bueno

Ejemplo 10: Obtención de un revestimiento de poliuretano epoxi.

Se prepara una formulación que consta de 2 volúmenes de la parte A y 1 volumen de la parte B. La parte B es la parte amina del producto comercial Stobicoat N873. La parte A es una mezcla de parte epoxi del producto comercial Stobicoat N873 y la formulación de la invención de los ejemplos 7 o 4.

- 5 La mezcla se aplica a un espesor de 200 µm en húmedo y se deja secar a temperatura ambiente. Las mediciones de brillo se realizan 7 días después de la aplicación.

Los resultados se presentan en la Tabla 6 siguiente.

Tabla 6

Sistema A	Sistema B	Brillo a 20°	Brillo a 60°	Aspecto de la película
Parte epoxy de Stobicoat N873	Parte amina de Stobicoat N873	108	105	Transparencia adecuada
60g parte epoxy de Stobicoat N873 + 40 g de la formulación del ejemplo 7 (HDT GC 50% en Highsolv P)	Parte amina de Stobicoat N873	93	100	Transparencia adecuada
60 g parte epoxy de Stobicoat N873 + 40 g del ejemplo 4 (HDT GC Vialkyd AN903)	Parte amina de Stobicoat N873	106	104	Transparencia adecuada

- 10 Las películas obtenidas proporcionan películas adecuadas con un brillo similar al sistema estándar. La adición de derivados de formulaciones de la invención de los ejemplos 4 y 7 al sistema comercial de epoxi estándar permite una durabilidad superior a los sistemas de epoxi-amina estándar que no contienen compuestos de la invención.

Ejemplo 11: Obtención de un revestimiento de poliuretano epoxi.

Se prepara una formulación que consta de 2 volúmenes de la parte A y 1 volumen de la parte B.

- 15 La parte B es la parte amina del producto comercial Stobicoat N873. La parte A es una mezcla de la parte epoxi del producto comercial Stobicoat N873 y la formulación de la invención del ejemplo 5.

La mezcla se aplica a un espesor de 200 µm en húmedo y se deja secar a temperatura ambiente. Las mediciones de brillo se realizan 7 días después de la aplicación.

Los resultados se presentan en la Tabla 7 siguiente.

Tabla 7

Sistema A	Sistema B	Facilidad de mezcla	Aspecto de la película	Brillo 60°
Parte epoxy de Stobicoat N873	Parte amina de Stobicoat N873	sí	Bueno	98,5
90 g parte epoxy de Stobicoat N873 + 10g de la formulación del ejemplo 5 (HDT GC Vialkyd VAN 9460 50% HighSolv P)	Parte amina de Stobicoat N873	sí	Bueno	101,5
60 g parte epoxy de Stobicoat N873 + 40 g de la formulación del ejemplo 5 (HDT GC+ Vialkyd VAN 9460 50% HighSolv P)	Parte amina de Stobicoat N873	sí	bueno	101

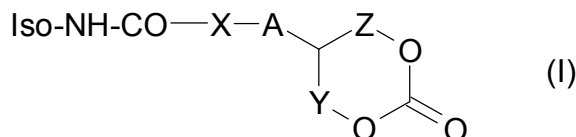
- 20 Las películas obtenidas proporcionan películas adecuadas con un brillo similar al sistema estándar. La adición de derivados de formulaciones de la invención del ejemplo 5 al sistema comercial de epoxi estándar permite una durabilidad superior a los sistemas de epoxi-amina estándar que no contienen compuestos de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición basada en (poli)isocianato modificado que comprende:

- al menos un (poli)isocianato modificado de la siguiente fórmula (I):

5

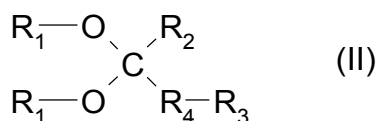


en la cual:

- Iso es el residuo de un (poli)isocianato (después de la transformación de una función isocianato);
- X representa un átomo de oxígeno;
- 10 - A representa el grupo $-\text{CH}_2-$;
- A representa el grupo $-\text{CH}_2-$;
- Z representa un enlace covalente único o - al grupo $-\text{CH}_2$;
- A no está vinculada a Y y Z no está vinculada a Y;

y

- 15 • al menos un disolvente de la siguiente fórmula (II):

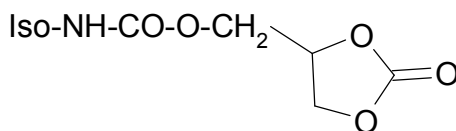


en la cual:

- 20 - R_1 representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, lineal o ramificado, los dos radicales R_1 pueden ser idénticos o diferentes y también pueden conectarse, preferiblemente a través de una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprenda de 1 a 6 átomos de carbono;
- R_2 representa H o un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, lineal o ramificado;
- R_4 representa un enlace covalente único o una cadena de hidrocarburo lineal o ramificada, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente alquilo
- 25 - R_3 representa H, $\text{C}(\text{OR}_1)_2\text{R}_2$, $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$, $\text{OC}(\text{O})\text{R}_2$, $\text{OC}(\text{O})\text{OR}_1$.

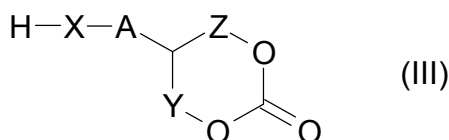
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada porque el (poli)isocianato modificado tiene la siguiente fórmula:

30



3. Composición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el (poli)isocianato modificado comprende además al menos otra función isocianato libre.

- 35 4. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el (poli)isocianato modificado tiene al menos una parte de sus funciones isocianatos, ventajosamente al menos el 50% de las funciones isocianatos, preferiblemente al menos el 75% de las funciones isocianatos, las que han sido modificados por un compuesto de fórmula general (III):



en la que X, A, Y y Z son como se han definido en la reivindicación 1.

- 5 **5.** Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el disolvente de fórmula (II) contiene a lo sumo 20 átomos de carbono y porque tiene un punto de fusión de 0°C como máximo y un punto de ebullición de 350°C como máximo, siendo dicho disolvente de fórmula (II) seleccionado especialmente entre 1,1,2,2-tetraetoxi etano, 1,1,2,2-tetrametoxi etano, 2,2-dimetoxi metil acetato y 2,2-dietoxi etil acetato.
- 10 **6.** Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque contiene entre el 5 y el 75%, ventajosamente entre el 5 y el 50%, preferiblemente entre el 5 y el 30% en peso de (poli)isocianato modificado en relación con el peso de la composición.
- 7.** Procedimiento para preparar la composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende los siguientes pasos:
- 15 - reacción de un isocianato, opcionalmente poliisocianato y/o que comprende un grupo seleccionado de los grupos carbamato, urea, biuret, uretidina-diona, isocianurato, uretano y alofanato con un compuesto de fórmula general (III) y opcionalmente con al menos un poliol seleccionado de los poliésteres y/o poliéter en presencia de un disolvente de fórmula general (II), y
- opcionalmente aislando el producto resultante.
- 8.** Uso de la composición según una de las reivindicaciones 1 a 4 para la preparación de revestimientos no espumados, en particular pinturas, barnices o adhesivos.