

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 713 271**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/22</b>	(2006.01)	<b>C09D 175/04</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/78</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/62</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/48</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/79</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/09</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/28</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)		
<b>C08G 18/40</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.12.2009 PCT/FR2009/052443**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010 WO10067005**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09803823 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018 EP 2358778**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de alofanato, alofanato y composición de baja viscosidad que comprende el alofanato**

30 Prioridad:

**08.12.2008 FR 0858328**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERNARD, JEAN-MARIE;  
SCHWARZ, JOHANNES y  
OLIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 713 271 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

Procedimiento para la preparación de alofanato, alofanato y composición de baja viscosidad que comprende el alofanato

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de alofanato. También se describe una composición de poliisocianato de viscosidad reducida que comprende el alofanato, para composiciones de revestimiento y, en particular, pintura, de dos componentes.

10 La invención se refiere, específicamente, a un procedimiento para la preparación de alofanato mediante la reacción de uno o varios isocianatos con al menos un monoalcohol que comprende una función éter o poliéter, efectuándose la reacción en presencia de un compuesto que contiene bismuto como catalizador y de un compuesto metálico como cocatalizador seleccionado entre los carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, con un contenido de compuesto metálico de 0,5 a 100 ppm en función de la cantidad de monoalcohol.

Los poliisocianatos se utilizan en la industria de los revestimientos de forma generalizada, en particular en pinturas, debido a sus numerosas propiedades. Es particularmente conocido, que los poliisocianatos que comprenden grupos isocianuratos suelen emplearse como endurecedores debido a su capacidad de reticulación.

15 No obstante, las composiciones de este tipo obtenidas por trimerización de un isocianato tienen una viscosidad relativamente alta, por lo que requieren la utilización de una cantidad considerable de disolvente.

Sin embargo, las nuevas normas en materia de control ambiental imponen una reducción de los compuestos orgánicos volátiles.

20 Para responder a estas exigencias, una de las posibilidades es limitar la tasa de transformación de los isocianatos de los isocianatos de partida, en particular de los diisocianatos, con el fin de minimizar la formación de compuestos pesados (policondensados con un mayor grado de polimerización, especialmente los que contienen más de un motivo trímero) presentes en el medio de trimerización y responsables del incremento de la viscosidad. A tal fin, se reduce la cantidad de catalizador durante un tiempo de reacción establecido o se disminuye la duración de la reacción para una cantidad de catalizador determinada, con vistas a aumentar la relación entre ciclotrímeros verdaderos y compuestos pesados.

El solicitante ya comercializa productos de esta índole, HDT (trímero de diisocianato de hexametileno) y HDB (biuret de diisocianato de hexametileno), designados con el acrónimo inglés LV o low viscosity (viscosidad baja).

30 Los inconvenientes de estos procedimientos son, en el primer caso, una fuerte disminución de la productividad y, en el segundo caso, un incremento de los costes como consecuencia de la cantidad de catalizador utilizado para una determinada cantidad de isocianuratos.

35 Asimismo, en las solicitudes de patentes europeas EP 0 524 500 y EP 0 524 501 se ha propuesto llevar a cabo una reacción de alofanatación sobre una mezcla de trimerización o realizar la trimerización en presencia de alcoholes, lo cual da lugar a mezclas de poliisocianatos con funciones isocianurato, a los que se les atribuye una baja viscosidad. Este procedimiento provoca la formación de alofanatos de isocianatos polifuncionales, compuestos que aumentan la viscosidad de las composiciones de forma considerable y perjudicial.

Se ha constatado que también se pueden añadir alofanatos a compuestos de poliisocianatos que contienen grupos isocianuratos para reducir su viscosidad. Así, al realizar por separado la reacción de (ciclo)trimerización catalítica y la reacción de alofanatación, se evita la formación de alofanatos de isocianatos polifuncionales, compuestos que aumentan la viscosidad de la composición de forma considerable y perjudicial.

40 Los alofanatos se obtienen generalmente mediante la reacción de un compuesto con una función alcohol con un isocianato y mediante la reacción de la función carbamato así obtenida con una nueva molécula de isocianato.

Se conocen procedimientos para la obtención de alofanatos en los que, en general, se utilizan catalizadores.

Por ejemplo, se ha constatado la preparación de alofanatos utilizando un amonio cuaternario como catalizador. De este modo, no sólo se crean alofanatos, sino también trímeros, lo cual no es deseable.

45 También se ha constatado la preparación de alofanatos utilizando compuestos a base de estaño como catalizadores. La reacción requiere un gran número de horas y los compuestos a base de estaño son tóxicos.

Por consiguiente, mediante la presente invención se propone un procedimiento de preparación de alofanatos en el que se evitan estos inconvenientes.

50 De este modo, la presente invención propone un procedimiento de preparación de alofanato de uno o varios isocianatos idénticos o diferentes, o de una mezcla de distintos alofanatos, mediante la reacción de uno o varios isocianatos con al menos un monoalcohol con función éter o poliéter, en la que se utiliza un compuesto que contiene bismuto como catalizador y un compuesto metálico como cocatalizador seleccionado entre los carboxilatos de metales

alcalinos y alcalinotérreos, con un contenido de compuesto metálico comprendido entre 0,5 y 100 ppm en función de la cantidad de monoalcohol.

5 Este procedimiento es rápido, utiliza catalizadores no tóxicos y, por lo general, posibilita la obtención de alofanatos de manera selectiva. El procedimiento evita, generalmente, la formación de trímeros durante el proceso de formación de alofanatos.

También se describen alofanatos o mezclas de alofanatos que se pueden obtener con arreglo al procedimiento descrito con anterioridad.

10 También se describe una composición de isocianatos polifuncionales tricondensados, de viscosidad reducida, que comprenden al menos un isocianato polifuncional tricondensado verdadero, y un alofanato como se describe anteriormente.

Esta composición presenta una viscosidad significativamente reducida, preferentemente de al menos 1/4, ventajosamente de aproximadamente 1/3, de manera aún más ventajosa de aproximadamente 2/5, sin presencia de disolventes, respecto a la misma composición sin compuestos con funciones alofanato según la invención, para una temperatura determinada.

15 Finalmente, se describe la utilización de esta composición para la fabricación de un revestimiento.

En el procedimiento de preparación de alofanato de la invención se utiliza un monoalcohol que contiene una función éter o poliéter.

Por «monoalcohol» se entiende un compuesto hidrocarbonado que contiene una función hidroxilo.

20 Se utiliza ventajosamente un alcohol de cadena alifática, que incluye los alcoholes de cadena cicloalifática o, preferentemente, un alcohol de cadena alquílica lineal o débilmente ramificada que comprende una única función OH. Puede ser un alcohol heterocíclico de tipo oxetano.

Los alcoholes adecuados podrían también contener uno o varios dobles enlaces.

25 El monoalcohol de la invención contiene una función éter o poliéter, ventajosamente una función (poli)óxido de alquileo, preferentemente (poli)óxido de etileno (especialmente monoéter de polióxido de etileno) que contenga ventajosamente como máximo una media de 10 eslabones de óxido de etileno.

30 Entre los alcoholes especialmente ventajosos desde el punto de vista de la baja viscosidad se encuentran los compuestos de fórmula  $R-[O-CH(R_1)-CH_2]_n-OH$ , en la que  $R_1$  representa H, o un grupo alquilo preferentemente  $C_1-C_8$ , especialmente metilo, o poliéter, especialmente  $-CH_2OR_{10}$ ,  $R_{10}$  representa una cadena hidrocarbonada, especialmente polioxialquileo, preferentemente polioxi-etileno,  $n$  es un número entero ventajosamente comprendido entre el 1 y el 10, preferentemente del 1 al 5, y  $R$  es un grupo alquilo lineal o ramificado  $C_1-C_{20}$ , o  $R$  es un grupo  $R_2-CO-$ , siendo  $R_2$  un grupo alquilo lineal o ramificado  $C_1-C_{20}$ .

Tal y como se mencionó anteriormente, la cadena alifática del compuesto que contiene una función OH también puede sustituirse o interrumpirse por un grupo cicloalquilo o heterocíclico.

La función OH puede enlazarse directamente a un átomo de carbono de ciclo hidrocarbonado o heterociclo.

35 Los derivados de tipo silanol también son adecuados.

El monoalcohol de la invención contiene ventajosamente una media de menos de 5 eslabones de óxido de alquileo y preferentemente una media de 2 o 3 eslabones de óxido de alquileo. En particular, esto permite aumentar la concentración de NCO del alofanato obtenido mediante el procedimiento de la invención.

40 Además, durante la reacción de carbamatación/alofanatación se puede añadir una mezcla de compuestos con una o varias funciones alcohol diferentes. Ventajosamente, como alcohol sólo se utilizarían monoalcoholes.

En el procedimiento de la invención, según un método específico de la invención, se utilizan varios monoalcoholes diferentes. Ventajosamente se utilizan al menos 3 monoalcoholes diferentes, preferentemente al menos 8.

Además de los monoalcoholes de la invención, también pueden utilizarse otros alcoholes de diferente tipo. Se citan, por ejemplo, los alcoholes alquílicos de cadena lineal  $C_1-C_{10}$ , en particular los alcoholes  $C_4-C_8$ .

45 En el procedimiento de alofanatación se utiliza como catalizador un compuesto que contiene bismuto. La principal ventaja de los compuestos de bismuto es que no son tóxicos.

El compuesto de bismuto es un compuesto organometálico que contiene al menos una molécula que desempeña la función de ligando del bismuto.

El compuesto de bismuto es un compuesto de fórmula  $\text{Bi}(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3)$  en la que  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ , son moléculas hidrocarbonadas, idénticas o diferentes, con una cantidad de carbonos comprendida entre 1 y 50 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 25 átomos de carbono, y con al menos una función capaz de enlazarse con el átomo de bismuto y cuyo pKa en el agua es superior a 1, preferentemente superior a 2.

- 5 Las funciones con capacidad de enlace con el átomo de bismuto suelen escogerse de entre los ácidos carboxílicos, los alcoholes o fenoles, los hidrocarbonatos, los tioles, las aminas y los carbamiloos ( $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})$ ). Estas funciones, preferentemente, son funciones ácido carboxílico.

Las moléculas  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  pueden ser alifáticas, cicloalifáticas, aralifáticas, aromáticas o heterocíclicas; pueden tener una estructura lineal o ramificada y podrían estar interrumpidas por heteroátomos (oxígeno, nitrógeno, etc.).

- 10 El conjunto ( $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ) puede constituir una, dos o tres moléculas.

A modo de ejemplo, entre las moléculas con funciones con capacidad de enlace con el átomo de bismuto se encuentran el ácido acético, el ácido propiónico, el ácido octanoico, el ácido decanoico, el ácido dodecanoico, el ácido palmítico, el ácido esteárico, el ácido behénico, el ácido trimetilacético, el ácido 2-etilhexanoico, el ácido isodecanoico, el ácido isoesteárico, los ácidos de Guerbet, el ácido benzoico, el ácido naftoico, el ácido láctico, el ácido cítrico, el ácido salicílico, el ácido gálico, el ácido carbónico, los ácidos carbámicos, el fenol, y los difenoles.

- 15 A modo de ejemplo, entre los catalizadores se encuentran los triacetatos de bismuto, los tris (2-etilhexanoato) de bismuto, tris (decanoato) de bismuto, tris (palmitato) de bismuto, subsalicilato de bismuto, subgalato de bismuto, y el lactato de bismuto.

A modo de ejemplo de catalizadores podemos mencionar, además, los derivados del óxido de bismuto.

- 20 También se pueden utilizar composiciones precursoras del catalizador.

Los catalizadores preferidos a base de bismuto con arreglo a la presente invención son los tris carboxilatos de bismuto.

Los tris carboxilatos de bismuto, obtenidos a partir de simples alcoholes, son buenos catalizadores de la reacción de alofanatos. Estos alcoholes son moléculas monoalcoholes o polialcoholes formadas por una cadena de alquilo con funciones hidroxilo enlazadas directamente con la cadena de alquilo. A modo de ejemplo, podemos mencionar el n-propanol, el n-butanol, el 2-etilhexanol, el 2-butil etil hexano-1,3-diol, y el 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diol. En general, estas moléculas de alcoholes no contienen compuestos metálicos en su estructura.

- 25 La cantidad de catalizador está comprendida ventajosamente entre 0,001% y 0,1%, especialmente entre 0,001% y 0,05%, en moles de metal, respecto a los moles de alcohol.

En el procedimiento de la invención se utiliza asimismo un compuesto metálico como cocatalizador, elegido entre los carboxilatos de metal alcalino o alcalinotérreo. La cantidad de este compuesto metálico utilizado está comprendida entre 0,5 ppm y 100 ppm, preferentemente entre 1 y 70 ppm, y ventajosamente inferior a 50 ppm respecto a la cantidad de monoalcohol.

- 30 En cuanto al uso de monoalcoholes según la invención, a saber, los monoalcoholes que contengan al menos una función éter o poliéter, es decir, los alcoholes grasos etoxilados o los glicoles de polialquileno, se ha observado la formación de compuestos isocianuratos de manera concomitante a la formación de compuestos alofanatos a pesar de que la relación en moles entre el bismuto (resultante del catalizador a base de tris carboxilatos de bismuto) y las funciones hidroxilo sea idéntica.

Así, los autores de la presente invención han demostrado que la presencia de compuestos organometálicos existentes en estos alcoholes grasos etoxilados o glicoles de polialquileno fueron responsables de la coproducción de moléculas de isocianuratos. Estos compuestos organometálicos son impurezas procedentes de la síntesis de estos alcoholes. Efectivamente, la síntesis de alcoholes grasos etoxilados o de glicoles de polialquileno se inicia, generalmente, por la reacción de una molécula «iniciadora» con una molécula de óxido de alquileno en presencia de una catálisis básica, tales como la sosa o la potasa. Una vez finalizada la síntesis de estas moléculas de alcoholes, la reacción se detiene por acidificación. En general, los ácidos utilizados para neutralizar el catalizador básico son ácidos débiles, tales como los ácidos carboxílicos. A modo de ejemplo, cabe mencionar asimismo el ácido acético, el ácido propiónico o el ácido 2-etilhexanoico.

- 40 Los alcoholes grasos etoxilados o los glicoles de polialquileno también contienen una cantidad más o menos elevada de compuesto metálico (en particular, carboxilato metálico), especialmente acetato de sodio y/o de potasio.

La presencia de una cantidad elevada (superior a 100 ppm) de compuesto metálico (especialmente sodio y/o potasio) en los monoalcoholes utilizados conlleva una formación elevada de compuestos trimeros isocianuratos parásitos en la síntesis de los compuestos alofanatos catalizados por los compuestos a base de bismuto. La reacción parásita es perjudicial ya que es muy exotérmica y no controlable.

- 50

De este modo, se ha demostrado que, cuando la cantidad de compuesto metálico (como el sodio y/o el potasio) existente en el alcohol utilizado en la síntesis de alofanato es inferior a 100 ppm, preferentemente inferior a 70 ppm, la síntesis de alofanatos preparados a partir de alcoholes grasos etoxilados y/o en presencia de glicoles de polialquileño y de un isocianato y catalizada por un compuesto a base de bismuto (en particular, tris carboxilatos de bismuto) se lleva a cabo sin la coproducción de una gran cantidad de trímeros isocianuratos, generalmente inferior al 5%. De esta manera, se controla la reacción exotérmica y la síntesis de alofanatos se realiza sin problemas específicos.

Además, se ha demostrado que:

- la supresión de compuestos metálicos existentes en los alcoholes grasos etoxilados o los glicoles de polialquileño pasando el alcohol a través de una resina de intercambio iónico,
- o la neutralización estequiométrica con un ácido fuerte, tal como el ácido paratolueno sulfónico,

conlleva una disminución de la cinética de formación del alofanato catalizado por los tris carboxilatos de bismuto. Por lo tanto, el procedimiento de la invención requiere la presencia de compuesto metálico.

Los carboxilatos metálicos, en particular los metales alcalinos y alcalinotérreos (columna 1 y 2 de la tabla periódica), tales como los carboxilatos de sodio y potasio, son cocatalizadores eficaces para la reacción de alofanatos catalizados por los carboxilatos de bismuto.

Por consiguiente, para optimizar la síntesis de un alofanato, en el procedimiento de la presente invención se incluye la presencia de una cantidad de compuestos metálicos elegidos entre los carboxilatos de metal alcalino o alcalinotérreo comprendida entre 0,5 y 100 ppm, preferentemente entre 1 y 70 ppm, respecto a la cantidad de monoalcohol.

Dichos compuestos metálicos están, principalmente, en forma de sales de ácidos débiles, siendo estos ácidos débiles unos ácidos con un pKa superior a 2 e inferior a 6 y, siendo preferentemente, los ácidos carboxílicos.

En un método particularmente ventajoso, la relación en moles entre el cocatalizador y el catalizador (por ejemplo, la relación entre el sodio y/o el potasio / bismuto) utilizada en la síntesis de alofanato está comprendida entre 0,01 y 10 y, preferentemente, entre 0,1 y 5.

Estas condiciones permiten obtener así una composición de uno o más alofanatos con un contenido de trímero isocianurato inferior al 5% en peso.

Por lo tanto, dicho compuesto metálico está presente principalmente en el monoalcohol utilizado por motivo del procedimiento de preparación del mencionado monoalcohol. Sin embargo, también puede contemplarse añadir dicho compuesto metálico en el medio de reacción.

Según un método específico del procedimiento de la invención uno o más isocianatos de partida son uno o más monómeros isocianato.

La presente invención no está limitada a la naturaleza de los monómeros isocianato utilizados. Así, los monómeros isocianato pueden ser mono-, ventajosamente di-, tri-, preferentemente diisocianatos alifáticos, incluidos los cicloalifáticos y arilalifáticos, tales como:

- los polimetilendiisocianatos y, especialmente, el hexametilendiisocianato, el 2-diisocianato de metilpentametileno, el 4-diisocianato de isocianometiloctametileno y el 2,4,4-diisocianato de trimetilhexametileno;
- el diisocianato de isoforona, el diisocianato de norbornano, el 1,3-bis(isocianometil)ciclohexano (BIC), el H<sub>12</sub>-MDI y el ciclohexil-1,4-diisocianato;
- los arilendialcoholendiisocianatos (tales como OCN-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-Φ-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-NCO), siendo p y q números enteros idénticos o diferentes comprendidos entre 1 y 6, preferentemente 2 y 4;
- o grupos aromáticos como el diisocianato de toluileno.

Es preferible no utilizar isocianatos aromáticos e isocianatos en los que el carbono neopentílico sea portador de la función isocianato.

Los isocianatos preferidos con arreglo a la invención son aquellos en los que se cumple al menos una, ventajosamente dos, preferentemente tres, de las condiciones siguientes:

- al menos una, ventajosamente dos, de las funciones NCO se encuentran unidas a un esqueleto hidrocarbonado, a través de la intermediación de un carbono saturado (sp<sup>3</sup>);
- al menos uno, ventajosamente dos, de los citados carbonos saturados (sp<sup>3</sup>) son portadores de al menos un hidrógeno, ventajosamente dos. En otras palabras, se ha constatado que se obtienen mejores resultados cuando el carbono portador de la función isocianato fue portador de un hidrógeno, preferentemente de dos hidrógenos. Además,

es preferible incluso que dichos carbonos saturados ( $sp^3$ ) estén unidos, al menos en un tercio, ventajosamente al menos en la mitad y preferentemente al menos en dos tercios, al mencionado esqueleto por un átomo de carbono que sea a su vez portador de al menos un hidrógeno, más preferentemente dos;

- 5 - todos los carbonos intermediarios a partir de los cuales las funciones isocianato se unen al esqueleto hidrocarbonado son carbonos saturados ( $sp^3$ ), los cuales son ventajosamente en parte, preferentemente en su totalidad, portadores de un hidrógeno y preferentemente de dos hidrógenos. Por otro lado, resulta preferible que los citados carbonos saturados ( $sp^3$ ) estén unidos, al menos en un tercio, ventajosamente al menos en la mitad, preferentemente al menos en dos tercios, al citado esqueleto por un átomo de carbono portador de al menos un hidrógeno, preferentemente de dos.
- 10 En general, los isocianatos de partida (monómeros) preferidos son aquellos que contienen al menos una cadena de polimetileno (que comprende entre 2 y 6 eslabones de metileno).
- Son preferibles los isocianatos, en particular los diisocianatos alifáticos, especialmente los isocianatos de alquilo  $C_1$ - $C_{10}$  en los que la cadena alquílica es lineal o débilmente ramificada. Por «ramificación débil» se entiende la ausencia de carbono terciario y neopentílico.
- 15 Son preferibles, en particular, el HDI, el IPDI, el NBDI, el  $H_{12}$ -MDI y el MPDI.
- En términos generales, dado que los isocianatos alifáticos presentan, por regla general, una viscosidad más baja que los isocianatos cicloalifáticos, resultará preferible evitar la utilización de alofanatos isocianato con funciones cicloalifáticas cuando el efecto buscado sea el de reducir la viscosidad de los (poli)isocianatos isocianuratos obtenidos a partir de isocianatos con funciones alifáticas.
- 20 Según el método específico del procedimiento de la invención, en el que uno o más isocianatos de partida son uno o varios monómeros isocianato, este consiste en una reacción de uno o más monómeros (idénticos o diferentes) con un alcohol para formar un carbamato, en presencia del catalizador, y en una reacción simultánea o posterior del carbamato con uno o varios monómeros (idénticos o diferentes entre sí e idénticos o diferentes de los anteriores) para obtener un alofanato o una mezcla de alofanatos.
- 25 Aunque, ventajosamente, se utilizará el mismo catalizador para la reacción de carbamatación y para la reacción de alofanatación, también podrán utilizarse catalizadores diferentes.
- La reacción de carbamatación y la de alofanatación pueden realizarse en dos tiempos, por ejemplo, aumentando la temperatura del medio de reacción hasta que se realice la reacción de carbamatación y, posteriormente, aumentando la temperatura hasta que se produzca la reacción de alofanatación.
- 30 Ambas reacciones pueden producirse también de manera simultánea, aumentando la temperatura de reacción desde un comienzo hasta alcanzar la temperatura de alofanatación.
- El procedimiento de la invención incluye además una reacción de carbamatación clásica seguida de una reacción de alofanatación clásica. Ambas reacciones pueden catalizarse por un mismo catalizador o una combinación de catalizadores y pueden tener lugar simultáneamente en un único reactor.
- 35 En un primer tiempo, se hace reaccionar uno o varios isocianatos utilizados para la reacción de alofanatación en presencia de un catalizador de alofanatación, con uno o varios compuestos monoalcohol. La reacción se lleva a cabo a una temperatura que está ventajosamente comprendida entre aproximadamente  $80^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ , cuando las reacciones de carbamatación y de alofanatación son efectuadas en dos tiempos, o directamente a una temperatura del orden de  $100$  a  $180^\circ\text{C}$ , cuando las reacciones de carbamatación y de alofanatación se efectúan simultáneamente.
- 40 Por lo general, se continúa con la reacción hasta obtener un nivel de NCO correspondiente al consumo de al menos el 80%, preferentemente superior al 99%, de las funciones alcohol.
- Cuando se disocian la reacción de carbamatación propiamente dicha y la de alofanatación, se puede, tras la carbamatación, en un segundo tiempo, aumentar la temperatura del medio de reacción hasta alcanzar una temperatura comprendida entre aproximadamente  $100$  y  $180^\circ\text{C}$ , preferentemente en torno a los  $140^\circ\text{C}$  para el HDI, para llevar a cabo la reacción de alofanatación, que se efectúa en presencia del catalizador de alofanatación.
- 45 También pueden formarse pequeñas cantidades de dímeros dependiendo de la temperatura empleada.
- La duración de la reacción es ventajosamente inferior a 3 horas.
- La reacción de alofanatación se lleva a cabo de manera que se obtengan, principalmente, monoalofanatos, tal y como se establece a continuación.
- 50 Se puede utilizar un isocianato diferente al utilizado en la reacción de carbamatación. De este modo, se obtiene un alofanato mixto.

La relación de funciones isocianato (NCO)/funciones hidroxilo (OH) empleada es preferentemente superior a 2 o, aún mejor, superior a 4. Para obtener principalmente monoalofanatos, la relación de funciones isocianato (NCO)/funciones hidroxilo (OH) es ventajosamente elevada. Es ventajosamente superior a 4, y preferentemente superior a 8.

5 La reacción de alofanatación se realiza de manera que la cantidad residual de carbamatos (producto intermedio no totalmente transformado) sea baja (generalmente inferior al 30%, ventajosamente inferior al 20%, preferentemente inferior al 10% y con una preferencia aún mayor al 5% en peso). En efecto, la presencia de una cantidad considerable de carbamato aumenta la viscosidad de la composición, lo cual no es deseable.

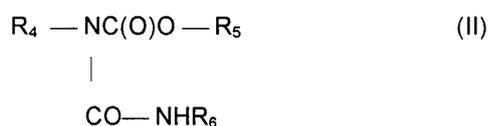
10 En general, la relación (funciones carbamato procedentes de una o varias moléculas de alcohol utilizadas para obtener el alofanato/funciones alofanato procedentes de una o varias moléculas de alcohol utilizadas para obtener el alofanato) es inferior a 0,5, preferentemente inferior a 0,2 y ventajosamente inferior a 0,1.

Para hacer un seguimiento de las reacciones se mide la concentración de NCO.

De manera ventajosa, los monómeros residuales se eliminan por medio de una destilación y se reciclan.

El procedimiento de la invención puede ser continuo (por ejemplo, si se realiza en un dispositivo tubular) o discontinuo.

15 Los alofanatos obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención responden generalmente a la fórmula general II:



en la que:

-  $R_4$  y  $R_6$ , ya sean idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado, en particular alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático, con una función isocianato verdadera o derivada, y

20 -  $R_5$  representa el resto de un compuesto monoalcohol con una función éter o poliéter tras la reacción del hidrógeno de la función OH.

Por «función isocianato derivada» se entiende, en este caso, las funciones carbamato, urea, biuret, uretano, uretinodiona, acilurea, isocianato enmascaradas, alofanato, con exclusión de la función isocianurato.

25 Cuando  $R_4$  es idéntico a  $R_6$ , se considerarán homoalofanatos, obtenidos por medio de la condensación de un carbamato formado por la reacción de un isocianato de fórmula  $R_4NCO$  con un alcohol de fórmula  $R_5OH$ , de un segundo isocianato, de fórmula  $R_6NCO$ , siendo  $R_6$  idéntico a  $R_4$ .

Los alofanatos pueden obtenerse asimismo por medio de la condensación en el carbamato de un segundo isocianato  $R_6NCO$ , siendo  $R_6$  diferente de  $R_4$ , en cuyo caso se considerarán alofanatos mixtos.

30 La mezcla de alofanatos de la invención contiene ventajosamente al menos 1/4, ventajosamente al menos 1/3 y preferentemente al menos 1/2 (en masa) de monoalofanatos.

Además, la mezcla puede contener bis-alofanatos, tri-alofanatos y alofanatos pesados, al igual que, de forma minoritaria, carbamato de uno o más isocianatos ( $R_4NCO$  y/o  $R_6NCO$ ) y alcohol ( $R_5OH$ ).

Es muy conveniente que la mezcla contenga a lo sumo 1/2 (en masa), ventajosamente a lo sumo 1/3, y preferentemente 1/6 de alofanatos pesados (que contengan más de tres funciones alofanato).

35 El monoalofanato se obtiene a partir de una molécula de alcohol portadora de una función hidroxilo primaria o secundaria transformada en función alofanato.

40 Así, se considerará que se ha obtenido un monoalofanato cuando se comprueba la condición siguiente: (Número total de funciones alofanato por molécula de compuesto portadora de funciones alofanato)/ (Número de cadenas de isocianatos idénticas o diferentes que participan en las funciones alofanato transportada por la molécula de compuesto portadora de funciones alofanato)=1/2.

Un bis-alofanato es una molécula caracterizada por contener dos funciones alofanato, separadas por una cadena al menos parcialmente hidrocarbonada.

La molécula de bis-alofanato contiene 3 monómeros isocianatos y 2 moléculas de alcohol cuyas funciones hidroxilo se han transformado en funciones alofanato.

45 Los tri-alofanatos se definen de la misma manera que los bis-alofanatos.

Además, también se puede añadir a los isocianatos polifuncionales tricondensados una combinación de homoalofanatos diferentes, alofanatos mixtos diferentes o una mezcla de estas dos categorías o incluso una mezcla de homoalofanatos, y/o alofanatos mixtos obtenidos con alcoholes distintos.

5 Por «alofanatos pesados» se entienden aquellos productos alofanatos que no están comprendidos en ninguna de las categorías previamente definidas.

En particular, la categoría de alofanatos pesados comprende aquellos alofanatos con una función isocianato derivada (biuret, y/o isocianurato) y al menos una función alofanato y aquellos compuestos que contengan al menos cuatro funciones alofanato, a los que se les sigue designando con la expresión alofanatos tricondensados.

10 Según otro método específico del procedimiento de la invención, uno o más isocianatos de partida son uno o más uretanos.

La reacción de preparación de los compuestos de alofanato se caracteriza por la reacción de una molécula que posee al menos una función isocianato sobre una molécula que posee al menos una función uretano, denominada habitualmente carbamato, caracterizada por la cadena R-NH-C(=O)-O-.

15 La relación en moles entre las funciones NCO/funciones carbamato está comprendida generalmente entre 1 y 50, ventajosamente entre 3 y 25, y preferentemente entre 5 y 20.

La temperatura de reacción está comprendida entre los 20 y 200°C, preferentemente entre 100 y 180°C.

La cantidad de catalizador está comprendida ventajosamente entre 0,001 y 0,1%, especialmente entre 0,001 y 0,05%, en moles de metal, respecto a los moles de carbamatos.

20 La relación de funciones isocianato (NCO)/funciones carbamato es ventajosamente elevada. Preferentemente, se utilizará una relación superior a 2, aún mejor superior a 4, mientras que resulta especialmente interesante una relación en torno a 8.

Los compuestos de uretano utilizados como compuestos de partida, así como su preparación, son compuestos conocidos por los expertos en la materia.

25 En caso de que la función carbamato resulte de la reacción de una molécula que posee al menos una función isocianato (NCO) con una molécula que posee al menos una función hidroxilo (OH), se puede añadir el catalizador desde el comienzo de la reacción cuando se pone en contacto la molécula con la función isocianato con la molécula portadora de la función hidroxilo.

Se puede mezclar el conjunto de los componentes o realizar reacciones sucesivas.

30 Según un método específico del procedimiento de la invención, la reacción del isocianato con el monoalcohol puede realizarse asimismo en presencia de compuestos antioxidantes, que actuarán como cocatalizadores. Estos compuestos antioxidantes se presentan especialmente como una mezcla que contiene un fenol impedido y un triéster de fosfito.

35 Los fosfitos que pueden utilizarse se representan, por ejemplo, con la fórmula  $(R_1O)_3P$ , en la que cada  $R_1$  representa con independencia entre sí un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, o un grupo arilo que se puede sustituir, de ser necesario, por un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, mientras que los grupos alquilo se pueden sustituir, de ser necesario, por un halógeno tal como el cloro.

40 Entre los fosfitos de preferencia se encuentran los monofosfitos como el trietilfosfito, el tributilfosfito, el tris(2-etilhexil)fosfito, el tridecilfosfito, el trilaurilfosfito, el tris(tridecil)fosfito, el tristearilfosfito, el trifenilfosfito, el tris(nonilfenil)fosfito, el tris(2,4-di-t-butilfenil) fosfito, el difenildecilfosfito y el difenil(tridecil)fosfito, los di-, tri- o tetrafosfitos derivados de polioles, como el distearil-pentaeritritol-difosfito, el di-tridecil-pentaeritritol-difosfito, el dinonilfenilpenta-eritritol-difosfito, el tetrafenil-tetra-tridecil-pentaeritritol-tetra-fosfito, el tetrafenil-dipropilenglicol-difosfito y el tripentaeritritol-trifosfito; los difosfitos derivados de los compuestos de bisfenol, como los di-alquil-bisfenol A-difosfitos  $C_1$ - $C_{20}$  y el 4,4'-butilideno-bis(3-metil-6-t-butilfenil-di-tridecil) fosfito, los polifosfitos como los polímeros bisfenol A fosfito hidrogenados y el tris(2,3-dicloropropil)fosfito.

45 En particular, en el procedimiento de la invención se establece el uso de tributilfosfito.

La expresión «fenol impedido» hace referencia a los compuestos fenoles que contienen al menos un sustituyente en posición orto.

50 En particular, los antioxidantes del tipo fenol impedido pueden elegirse de entre los fenoles sustituidos en posición orto, los 2,6-dialquilfenoles, los bisfenoles, las amidas de ácido  $\beta$ -(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)- propiónico, los ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)- propiónico con alcoholes mono- o polivalentes.

5 A modo de ejemplo, entre los antioxidantes del tipo fenol impedido se encuentran el 2,6-di-t-butilparacresol, el 3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)benzeno, el tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, el estearil  $\beta$ -(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato, el 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, el pentaeritritil tetrakis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropionato), el bis( $\beta$ -3,5-di-t-butil-4-hidroxifeniletil)suberato, el N,N'-bis((3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionil)) hexametilendiamina. En particular, en el procedimiento de la invención se establece el uso de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol. Así, un método especialmente ventajoso de la presente invención comprende la reacción de un isocianato con un monoalcohol en presencia de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y tributilfosfito.

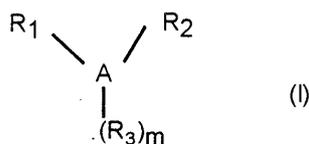
Se ha constatado que la presencia de los compuestos antioxidantes mencionados da lugar a una disminución de la coloración del medio de reacción.

10 Los alofanatos obtenidos mediante el procedimiento según la invención se pueden utilizar en las composiciones de isocianato, a la vez que en composiciones acuosas, y en composiciones que comprenden un disolvente orgánico, tal como tolueno.

Los alofanatos de la invención pueden utilizarse en composiciones isocianatos, tanto en composiciones acuosas como en composiciones que contengan un disolvente orgánico, como el tolueno.

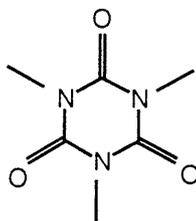
15 También se describe una composición de isocianatos polifuncionales tricondensados, de viscosidad reducida, que comprende al menos un isocianato polifuncional tricondensado verdadero y uno o varios alofanatos o mezclas de alofanatos obtenidos mediante el procedimiento de la invención.

Los isocianatos polifuncionales (ciclo)tricondensados responden a la siguiente fórmula general:

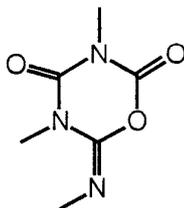


20 en la que A representa

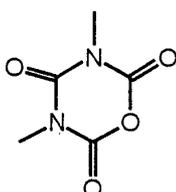
- un grupo isocianurato de fórmula:



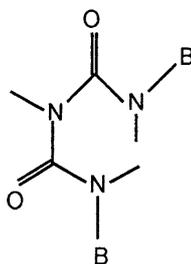
- uno de sus derivados, tales como las imino oxadiazina dionas de la fórmula siguiente:



25 - uno de sus derivados, tales como las oxadiazina trionas de la fórmula siguiente:

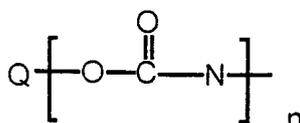


- un grupo biuret de fórmula:



en la que B es H o un grupo hidrocarbonado, es decir, que contiene carbono e hidrógeno así como posiblemente otros átomos (O, S, Si...) preferentemente con una cantidad de átomos de carbono comprendida entre 1 y 20; o

- 5 - un grupo de fórmula:



en la que n es un número entero de 3 a 4

y en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, ya sean idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado, en particular alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático, con una función isocianato verdadera o derivada,

- 10 Q es un grupo hidrocarbonado, preferentemente alcoilo, tal y como establece R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub>,

m es un número entero de 0 a 2.

Por «función isocianato derivada» se entienden las funciones carbamato, urea, biuret, uretano, uretinodiona, isocianurato, acilurea, imino oxadiazina diona, oxadiazina triona e isocianato enmascaradas.

- 15 Los isocianatos polifuncionales tricondensados pueden ser homotricondensados (cuando R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son idénticos) o heterotricondensados, cuando al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> es diferente de los restantes).

Las mezclas de isocianatos polifuncionales tricondensados se definen como una combinación de isocianatos polifuncionales homotricondensados diferentes, isocianatos polifuncionales heterotricondensados diferentes o una mezcla de ambas categorías.

- 20 Se hablará de isocianato polifuncional tricondensado verdadero cuando R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, idénticos o diferentes, representen un grupo -A-X, en el que A es una cadena hidrocarbonada, es decir, que contiene al menos carbono e hidrógeno y X es un átomo de hidrógeno o un grupo NCO.

Es preferible que X represente un grupo NCO.

- 25 En otras palabras, por «isocianato polifuncional tricondensado verdadero» se entienden los productos de (ciclo)condensación teórica obtenidos por medio de condensación de tres moles de monómero, ventajosamente de isocianatos, preferentemente diisocianatos e incluso triisocianatos (idénticos o diferentes), con la excepción de los compuestos resultantes de la condensación de más de cuatro monómeros y/o que contienen grupos alofanatos, así como los oligómeros isocianuratos obtenidos por medio de oligomerización de (poli)isocianatos isocianuratos.

Todo lo anteriormente descrito respecto de los alofanatos o las mezclas de alofanatos se aplica por igual a la composición, especialmente la naturaleza de estos compuestos.

- 30 La composición contiene ventajosamente al menos un poliisocianato isocianurato verdadero.

La composición contiene ventajosamente al menos un 5% y preferentemente un 15% de uno o más isocianatos o mezclas de alofanatos obtenidos mediante el procedimiento según la invención.

La composición de isocianatos polifuncionales tricondensados de viscosidad reducida de la invención puede prepararse siguiendo cualquier método de preparación de composiciones conocido por los expertos en la materia.

Los isocianatos polifuncionales (ciclo)tricondensados pueden obtenerse por medio de la (ciclo)condensación, en presencia de un catalizador, de uno o varios isocianatos monómeros primarios, idénticos o diferentes, hasta alcanzar la tasa de transformación deseada.

5 La reacción de (ciclo)condensación es ventajosamente una reacción de (ciclo)trimerización que se realiza en presencia de un catalizador de (ciclo)trimerización conocido como tal.

Los isocianatos polifuncionales (ciclo)tricondensados y los alofanatos se mezclan según un método conocido por los expertos en la materia hasta obtener la viscosidad deseada.

Ventajosamente, el uno o más isocianatos para la preparación de los isocianatos polifuncionales (ciclo)tricondensados son idénticos a los isocianatos utilizados para la preparación de los alofanatos.

10 Asimismo, para disminuir la viscosidad de un isocianato polifuncional tricondensado de alquilo superior (con más de 10 átomos de carbono), posiblemente ramificado, cicloalquilo o aromático y, por lo tanto, con una viscosidad más alta que en el caso de un poliisocianato de alquilo inferior (con 10 átomos de carbono a lo sumo), se puede añadir al producto de trimerización un alofanato de uno o varios isocianatos diferentes de los utilizados para la preparación de los isocianatos polifuncionales (ciclo)tricondensados, que presentan una viscosidad más baja de la que se obtendría  
15 utilizando un alofanato de uno o varios isocianatos idénticos a los empleados para la preparación de los isocianatos polifuncionales (ciclo)tricondensados.

A tal fin, el uno o varios isocianatos utilizados para la obtención del alofanato serán ventajosamente uno o varios isocianatos de alquilo lineales, en particular el HDI.

La ciclo(condensación) se lleva a cabo en las condiciones habituales de trimerización catalítica de isocianatos.

20 A modo de ejemplo, cabe mencionar como tricondensados con funciones isocianato la reacción clásica del HDI por catálisis en presencia de un derivado aminosililado, especialmente un silano o un disilazano, preferentemente hexametildisilazano (HMDZ), tal y como se describe en el documento de patente EP 57 653, o en presencia de un catalizador de amonio cuaternario.

25 En las condiciones de reacción se establece en particular que, para una reacción catalizada por el HMDZ, la cantidad de catalizador debe ser del orden del 1,2% en peso respecto al peso del HDI, la duración de la reacción debe ser de aproximadamente 2 h 30 min y la temperatura de aproximadamente 120°C.

En estas condiciones, la tasa de transformación de las funciones isocianato es de 32,7%, lo cual corresponde a la obtención de una mezcla de (poli)isocianato isocianurato, cuya tasa de funciones trímeras verdaderas de HDI (con un ciclo isocianurato único) está en torno al 50% en peso.

30 Cabe mencionar asimismo las reacciones catalizadas por los ácidos carboxílicos en presencia de agua para obtener condensados con motivos biuret (patente FR 86 12 524).

35 Las composiciones obtenidas contienen uno o varios isocianatos polifuncionales verdaderos, así como condensados pesados obtenidos por medio de (ciclo)condensación catalítica de uno o varios isocianatos monómeros de partida, del monoalofanato primario y de los compuestos alofanatos como los di-, tri-alofanatos o pesados, del alcohol o de la mezcla de alcoholes empleados para la reacción de carbamatación.

La composición es especialmente interesante por los tricondensados que contienen motivos biurets que, por lo general, producen una alta viscosidad. No obstante, cuando se utilizan tricondensados a base de isocianurato, es preferible que la cantidad de componentes con motivos biuret no sea elevada (inferior al 50%, preferentemente inferior al 25%, y ventajosamente inferior al 10%).

40 Sin embargo, los resultados obtenidos siempre son excelentes, incluso cuando el contenido de motivos biuret está comprendido entre el 0,5 y el 5% en masa de motivos isocianurato.

45 Preferentemente, la composición apenas contiene alofanatos con motivos tricondensados, en particular isocianurato obtenido por medio de la ciclotrimerización del isocianato de partida. Ventajosamente, contiene menos del 15%, preferentemente menos del 5%, y con una preferencia aún mayor menos del 1% en peso, respecto al peso total de la composición.

Por lo tanto, se describe igualmente una composición de isocianatos polifuncionales tricondensados, de viscosidad reducida, que contiene al menos un isocianato polifuncional tricondensado verdadero y al menos un monoalofanato.

50 Se describe igualmente una composición de isocianatos polifuncionales tricondensados, de viscosidad considerablemente reducida, que contiene al menos un isocianato polifuncional tricondensado verdadero y al menos un monoalofanato, cumpliendo al menos dicha composición una de las condiciones siguientes:

- una relación ponderal monoalofanato/(monoalofanato + trímero verdadero) comprendida entre el 2,5 y el 99%, ventajosamente comprendida entre el 3 y el 60% y preferentemente comprendida entre el 3,5 y el 40%,

- los tricondensados resultan de una reacción de tricondensación en la que la tasa de transformación de uno o varios monómeros isocianato idénticos o diferentes en los poliisocianatos polifuncionales tricondensados comprendidos en la composición es superior al 8%, preferentemente al 10% y ventajosamente al 15%.

5 Ventajosamente, se prefiere que las composiciones de isocianatos polifuncionales tricondensados de viscosidad reducida, que contienen al menos un isocianato polifuncional tricondensado verdadero y al menos un alofanato, cumplan con la primera condición e incluso con las dos condiciones anteriormente mencionadas.

10 Para obtener composiciones de baja viscosidad que contengan isocianatos polifuncionales tricondensados a partir de isocianatos cicloalifáticos, puede procederse de la manera descrita anteriormente y posiblemente añadir una cantidad baja de disolvente (en general menos de 1/3, ventajosamente menos de 1/4, preferentemente menos de 1/10 en peso respecto al peso total de la composición).

Las composiciones descritas pueden presentarse en forma de polvos y proporcionar una viscosidad reducida en el momento del paso al estado fundido, en comparación con los productos que no contienen monoalofanatos.

15 Las composiciones bajo sus diferentes formulaciones, ya sea en forma acuosa, hidro-orgánica, de disolvente o de polvo, también pueden contener grupos protectores de las funciones isocianato idénticos o diferentes. Las funciones isocianato pueden estar protegidas parcial o completamente. La relación entre las funciones isocianato libres y las funciones isocianato enmascaradas será elección del experto en la materia en función de la aplicación deseada.

Las composiciones descritas permiten limitar la cantidad de disolvente utilizado, en comparación con las composiciones existentes de viscosidad reducida.

20 Las composiciones obtenidas debido al procedimiento según la invención pueden utilizarse en formulaciones acuosas con la adición opcional de aditivos de formulaciones tales como los tensioactivos, iónicos o no iónicos, o la incorporación de forma reversible o irreversible en las funciones isocianato de compuestos polioxialquilenos diversos, tales como los derivados de polietilenglicoles o de aminas polioxietilénicas.

25 Estas composiciones de poliisocianatos, con funciones isocianato opcionalmente enmascaradas, parcial o totalmente, pueden dar lugar igualmente a emulsiones o suspensiones tales como las descritas en los documentos de patente FR 2 703 357 y EP 0 691 993.

Por otra parte, los polioles pueden actuar como agentes de formulaciones de estas composiciones de poliisocianato para obtener disoluciones acuosas, emulsiones o dispersiones.

30 Del mismo modo, estas composiciones pueden utilizarse para preparar composiciones de poliuretano en polvo o en forma de disolvente o en disolución acuosa o hidro-orgánica, opcionalmente enmascaradas por agentes de enmascaramiento temporales y/o permanentes. Así, la elección del polioli dependerá de la aplicación deseada.

Estas composiciones se utilizan con aditivos clásicos de revestimientos, a saber, agentes humectantes, pigmentos, agentes de expansión, agentes de resistencia a los arañazos y resistencia a la abrasión (en inglés, mar-resistance) y cualquier otro compuesto conocido por el experto en la materia utilizado en las solicitudes anteriormente mencionadas.

35 Entre las numerosas ventajas que presenta el procedimiento de preparación de la composición según la invención se pueden citar, además de la viscosidad reducida, el hecho de que el procedimiento permite regular la viscosidad de forma rápida y sencilla ajustando la cantidad de uno u otro componente (isocianatos polifuncionales tricondensados o uno o varios alofanatos) de la mezcla sin necesidad de recurrir a una síntesis total, a partir de los monómeros de partida y del alcohol.

40 También se describe la utilización de la composición descrita anteriormente para la fabricación de un revestimiento, en particular, pintura.

Los ejemplos que figuran a continuación ilustran la invención.

La concentración de NCO se expresa ya sea en % de NCO por 100 g de mezcla, o en moles de NCO por 100 g de mezcla.

### Ejemplos

45 Los productos utilizados son:

- HDI: diisocianato de hexametileno.
- TOLONATE HDT®: poliisocianato isocianurato a base de HDI comercializado por la empresa Perstorp, cuya concentración en funciones isocianato es del 22% en peso y en viscosidad en torno a 2.400 mPas a 25°C.
- TOLONATE HDT LV2®: poliisocianato isocianurato a base de HDI comercializado por la empresa Perstorp, cuya concentración en funciones isocianato es del 23% en peso y en viscosidad en torno a 600 mPas a 25°C.

50

- LR 9046®: poliisocianato isocianurato a base de HDI comercializado por la empresa BASF, cuya concentración en funciones isocianato es del 23,3% en peso y en viscosidad en torno a 1.033 mPas a 25°C.
- RHODASURF LA 30®: Alcoholes C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub> etoxilados. Número CAS: 68439-50-9, producto comercializado por la empresa Rhodia.
- 5 - RHODASURF ISA 2®: Alcoholes C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> etoxilados.
- RHODASURF L 3 ®: Alcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> etoxilados. Número CAS: 68002-97-1, producto comercializado por la empresa Rhodia. El peso molecular medio es 321.
- RHODASURF L 2® : Alcoholes C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> etoxilados. Número CAS: 68002-97-1, producto comercializado por la empresa Rhodia. El peso molecular medio es 280.
- 10 - K KAT XC 8203®: carboxilato de bismuto comercializado por la empresa King Industry, cuyo contenido de bismuto es del 12% en peso.
- Copolímero polietileno polipropilenglicol de 2.500 en masa. Número CAS: 9003-11- 6.
- Etilenglicol: Número CAS 107-21-1.
- RHODOCOAT® X-EZM 502®: poliisocianato dispersable en agua a base de diisocianato de hexametileno (HDI), caracterizado principalmente por la presencia de ciclos isocianuratos y, en menor medida, por funciones biuret y ciclos dímeros (diacetidina diona). Su concentración en NCO es aproximadamente del 18,4% y su viscosidad en torno a 3.600 mPas a 25°C.
- 15 - DMCHA: N,N-dimetilciclohexilamina, número CAS [98-94-2], empresa BASF.
- Mezcla de ésteres de fosfato etoxilados con una masa en moles media igual a 710 g/mol y cuya primera acidez es de 90 mg KOH/g.
- 20

A continuación se describen los métodos de análisis utilizados.

- *Método de determinación de las funciones isocianato.*

Se trata de un método muy conocido por los expertos en la materia. Corresponde a una determinación de las funciones isocianato por medio de una reacción con una cantidad determinada de dibutilamina añadida en exceso. La dibutilamina sin reaccionar se determina mediante una valoración con una disolución de HCL de concentración determinada. La diferencia entre la dibutilamina sin reaccionar y la dibutilamina añadida al inicio representa la cantidad de dibutilamina que ha reaccionado con las funciones isocianato. Asimismo, se tiene acceso a la concentración en funciones isocianato en el medio de reacción.

- *Método de análisis de la repartición en oligómeros*

El método de análisis empleado es la cromatografía de permeación en gel (GPC) combinada con una detección infrarroja. El analizador de infrarrojos permite distinguir las diferentes funciones de cada oligómero. Se inyecta una cantidad determinada de la muestra que se debe analizar en un conjunto de 2 columnas PL GEL en serie. El eluyente es el diclorometano estabilizado con amileno. El benzonitrilo se utiliza como patrón interno (100 microlitros por 10 ml de diclorometano).

- *Método de medición de la viscosidad*

Se trata de un método muy conocido por los expertos en la materia.

En este método se utiliza un reómetro RHEOMAT RM 300 de la marca LAMY. Se introduce el producto que se desea caracterizar en un recipiente. Se pone en marcha el módulo de agitación encargado de medir la viscosidad a un cizallamiento determinado. El dispositivo proporciona el valor de la viscosidad del producto a la temperatura determinada y en un minuto. El módulo de agitación se elige en función del intervalo de viscosidad deseado.

La temperatura de medición es 25°C. En general, las mediciones se toman para un gradiente de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup>.

Ejemplo 1 (comparativo): Síntesis de un compuesto alofanato de HDI y de RHODASURF LA 30

Este ensayo se realiza con una relación en moles de NCO/OH de 32 y con una relación en moles de de bismuto/Rhodasurf LA 30 del 0,02%.

En un reactor tricol provisto de una función de agitación se carga bajo corriente de nitrógeno 726 g de HDI (4,32 moles), 96,6 g de RHODASURF LA 30 (0,28 moles) y 0,09 g de K KAT XC 8203. Se calienta el medio de reacción hasta que alcance la temperatura de 140°C y se mantiene a dicha temperatura durante aproximadamente 1 hora. Se

mide con regularidad la concentración de NCO en el medio de reacción mediante un método de determinación con dibutilamina. La reacción se detiene añadiendo 0,03 g de ácido paratolueno sulfónico una vez que la concentración de NCO del medio de reacción corresponda a la concentración teórica deseada. Transcurridos 30 minutos, se deja enfriar el medio de reacción a temperatura ambiente.

- 5 La concentración de NCO del medio de reacción de partida es de 1,031 mol por 100 g. La concentración de NCO del medio de reacción final es de 0,956 moles de NCO por 100 g. La concentración de NCO teórica al término de la reacción es de 0,984.

A continuación, se realizan 2 destilaciones sucesivas en una película fina al vacío (de aproximadamente 1 mm Hg) a 160°C de temperatura, con el fin de eliminar la mayor parte del monómero sin reaccionar.

- 10 La cantidad obtenida tras la destilación es de 162 g, lo cual equivale a un rendimiento de en torno al 20%.

El producto final se caracteriza por los datos siguientes:

- concentración NCO: 0,261 moles de NCO por 100 g, es decir, un % ponderal de 10,96%.

- Infrarrojos:

- o 3240 cm<sup>-1</sup>: absorbancia correspondiente al NH alofanato.
- 15 o 1719 cm<sup>-1</sup>: absorbancia correspondiente al C=O alofanato.
- o 1535 cm<sup>-1</sup>: absorbancia correspondiente al grupo CONH alofanato.
- o 1765 cm<sup>-1</sup>: absorbancia correspondiente a la función uretidinadiona.
- o Baja presencia de funciones carbamato residual, biuret e isocianurato.

- 20 A continuación se muestra la repartición en oligómeros obtenida tras la separación por medio de la cromatografía de permeación en gel y el análisis infrarrojo.

Tabla 1

Tipo de oligómero	% ponderal
HDI	0,33
Carbamato de Rhodasurf LA 30 y HDI	0,8
Dímero verdadero de HDI (2 cadenas HDI y un ciclo uretidina diona)	1,2
Biuret verdadero de HDI	2
Oligómeros de motivos alofanatos	95,67

Ejemplos 2 a 6 (comparativos): Síntesis de compuestos alofanato de HDI y de RHODASURF LA 30

- 25 Se reproduce el ejemplo 1 utilizando el alcohol RHODASURF LA 30 (indicado en la tabla como ALC 1) pero modificando en este caso algunos parámetros: relación NCO/OH diferente, presencia de un diol o presencia de un polioliol y el tiempo de reacción. El polioliol utilizado es un copolímero polietilenglicol - polipropilenglicol.

Tabla 2

N° ej.	Cantidad HDI en g	Cantidad HDI mol	Cantidad alc. 1 en g	Cantidad alc. 1 mol	Polioliol Cantidad en g	Relación NCO/OH	Cantidad Cata. en g	Cantidad ácido paratolueno sulfónico (TsOH) en g	Tiempo de reacción
2	712	4,23	191,5	0,535		15,8	0,17	0,034	55 min
3	714	4,25	95,6	0,267	0,94	15,9	0,09	0,021	65 min
4	714	4,25	192,2	0,534	no	15,8	0,17	0,052	60 min

N° ej.	Cantidad HDI en g	Cantidad HDI mol	Cantidad alc. 1 en g	Cantidad alc. 1 mol	Poliol Cantidad en g	Relación NCO/OH	Cantidad Cata. en g	Cantidad ácido paratolueno sulfónico (TsOH) en g	Tiempo de reacción
5	713	4,24	192,2	0,534	0,92	15,8	0,21	0,056	70 min
6	356	2,12	189,4	0,529	no	8	0,19	0,046	71 min

Poliol = Poli (etilenglicol-propilenglicol)

Características de los compuestos obtenidos

Tabla 3

N° ej.	Cantidad producto final en g	Rendimiento en %	Concentración NCO en % en peso	Viscosidad en mPas 25°C Rhéomat
2	374,5	41,5	12,26	228
3	166	20,5	10,5	261
4	370	40,8	11,76	216
5	342	38	11,76	212
6	353	64	11,34	317

Nota: La cantidad de HDI residual que contienen los productos siempre es inferior al 0,3%.

Ejemplos 7 a 9 (comparativos): Síntesis de compuestos alofanato de HDI y de RHODASURF ISA 2

- 5 Se procede como en los ejemplos anteriores utilizando en este caso como alcohol graso etoxilado el RHODASURF ISA 2. El otro alcohol utilizado es el etilenglicol.

Tabla 4

N° ej.	Cantidad HDI en g	Cantidad HDI mol	Cantidad alc. 1 en g	Cantidad alc. 1 mol	Otro alcohol Cantidad en g	Relación NCO/OH	Cantidad Cata. en g	Cantidad TsOH en g	Tiempo de reacción
7	352	2,09	183,4	0,51		8,2	0,02	0,08	68
8	350	2,08	94	0,26	no	15,8	0,02	0,07	65
9	360	2,14	96,5	0,27	1,02	14,2	0,02	0,08	57

Poliol = Poli (etilenglicol-ran-propilenglicol)

Características de los compuestos obtenidos

Tabla 5

N° ej.	Cantidad producto final en g	Rendimiento en %	Cantidad HDI residual en % en peso	Concentración NCO en % en peso	Viscosidad en mPas 25°C Rhéomat
7	300	56	0,09	9,95	277
8	164	39	0,11	11,13	205
9	176	38,5	Inf. a 0,05	11,42	237

- 10 Ejemplo 10 (comparativo): Síntesis de compuesto alofanato de HDI y de RHODASURF L 3

Se reproduce el ejemplo 1 pero utilizando en este caso como alcohol etoxilado el RHODASURF L 3. Como en el caso de los ejemplos 2 a 6 anteriores, pueden modificarse algunos parámetros, tales como la relación NCO/OH, la presencia de un diol o la presencia de un poliol y el tiempo de reacción.

## ES 2 713 271 T3

El polioli utilizado es un copolímero polietilenglicol – polipropilenglicol.

Tabla 6

N° ej.	Cantidad HDI en g	Cantidad HDI mol	Cantidad alc. 1 en g	Cantidad alc. 1 en mol	Polioli Cantidad en g	Relación NCO/OH	Cantidad Cata. en g	Cantidad TsOH en g	Tiempo de reacción
10	393	2,34	193,4	0,595	no	7,86	0,19	0,058	77 min

Características del compuesto obtenido

Tabla 7

N° ej.	Cantidad producto final en g	Rendimiento en %	Concentración NCO en moles / 100 g	Concentración NCO en % en peso	Contenido en HDI residual	Viscosidad en mPas 25°C Rhéomat
10	366	62,4	0,265	11,13	0,35	493

### 5 Ejemplos 11 a 13 (comparativos): Preparación de composiciones

Los productos de los ejemplos 7 a 9 se mezclan durante 24 h en un recipiente con ruedas con un poliisocianato de tipo Tolonate HDT que presente las características siguientes.

Viscosidad = 2.184 mPa.s a 25°C, % NCO = 21,4%, 100% extracto seco.

En la tabla siguiente se muestran las características de las diferentes composiciones en masa:

10

Tabla 8

N° ejemplo	N° ejemplo de producto	% HDT en peso	% producto en peso	Viscosidad a 25°C (mPa.s)	NCO %
11	7	70	30	1.047	17,9
12	8	70	30	935	18,3
13	9	70	30	982	18,4

Ejemplos 14 a 16 (comparativos): Composiciones comerciales

Se trata de productos comerciales cuyas referencias se muestran a continuación:

Tabla 9

N° ejemplo	Producto	% HDT	Viscosidad a 25°C (mPa.s)	NCO %
14	LR9046	100	1.033	23,3
15	HDT LV2	100	749	23,0
16	HDT-LV	100	2.184	21,4

Ejemplos de aplicación 17 a 21

### 15 Preparación de la fórmula de barniz acrílico

Se trata de una fórmula de barniz de dos componentes para su aplicación en reparaciones de automóviles.

## ES 2 713 271 T3

### Parte A

Se introducen los compuestos y se agitan (dispositivo de agitación: Dispermat) de conformidad con la tabla siguiente:

Tabla 10

Producto	Cantidad (g)	Naturaleza o función	Fabricante
Setalux 1907 BA-75	1162,5	poliol acrílico	Nuplex
Setal 1603 BA-78	125	poliol poliéster	Nuplex
Metil amil cetona	177,5	disolvente	
Solvesso 100	72,5	disolvente	ExxonMobil Chemical
BYK-315	1,75	Agente de expansión	BYK Chemie GmbH
BYK-332 (10% en el acetato de butilo)	8,25	Agente humectante	BYK Chemie GmbH
BYK-358	5,0	Agente de expansión	BYK Chemie GmbH
DBTL (1% en el acetato de butilo)	75,0	catalizador	
TOTAL	1627,5		

### Parte B

- 5 Se diluyen los productos de los ejemplos 11 a 16 mediante una simple mezcla siguiendo las proporciones indicadas a continuación a fin de obtener el mismo extracto seco que para la parte B:

Tabla 11

Ejemplo	Producto de ejemplo	Cantidad de producto según el ejemplo (g)	Disolvente de dilución (g)
17	11	34,7	20,4
18	12	34,7	20,4
19	13	34,7	20,4
20	14	34,6	20,4
21	15	34,6	20,4
22	16	34,7	20,4

El disolvente de dilución está compuesto por una mezcla de acetato de butilo y de metil amil cetona en una relación en masa de 52/48.

- 10 Ajuste de la viscosidad al corte antes de la aplicación

Las partes A y B se aplican en una relación NCO/OH igual a 1,1 y se llevan a una viscosidad de 20-22 segundos, medida al corte DIN 4 a 23°C. El ajuste de la viscosidad al corte se realiza con la mezcla diluyente, cuya composición se muestra a continuación.

Tabla 12

Productos	Cantidad (g)
Acetato de butilo	16,1
Metil amil cetona	133,8
Solvesso 100	50,1

- 15 Se mezclan las partes A y B siguiendo las proporciones descritas en la tabla y se mide la viscosidad al corte DIN 4 a 23°C. A continuación, se ajusta la viscosidad con la mezcla de disolventes anteriormente indicada.

Las cantidades utilizadas son las siguientes:

Tabla 13

Ejemplo	N° ejemplo de producto	Parte A (g)	Parte B (g)	Diluyente (g)	Viscosidad antes de la dilución o diluciones	Viscosidad después de la dilución o diluciones
17	11	65,1	43,1	0	21,4	21,4
18	12	65	42,2	0	21,3	21,3
19	13	65,1	42,1	0	21,5	21,5
20	14	71,5	36,5	3,34	23,5	20,8
21	15	71,6	37,1	1,56	22,5	21,2
22	16	65	33,7	2,7	23	20,9

5 A diferencia de los ejemplos comparativos, los ejemplos de la invención no requieren que se añada disolvente para obtener la misma viscosidad de aplicación, lo cual implica que las composiciones acabadas contendrán menos compuestos orgánicos volátiles (VOC, por sus siglas en inglés).

#### Medición del pot life

El pot life (tiempo de vida útil) se mide como el tiempo necesario para que se duplique la viscosidad.

10 El valor se extrapola a partir de las curvas Viscosidad = f (tiempo). Un pot life demasiado corto es problemático, ya que no se concedería el tiempo suficiente al aplicador para efectuar la aplicación antes de que las partes A y B se reticulen en el recipiente.

Tabla 14

N° ejemplo	Pot-life (min)
17	77
18	75
19	76
20	73
21	74
22	73

Los ejemplos de la invención presentan un pot life comparable a los productos de los ejemplos comparativos.

#### Medición de las propiedades en película / aplicación de la fórmula de barniz sobre una placa de vidrio

15 Se aplican las composiciones sobre una placa de vidrio (espesor de la capa en húmedo = 200 µm) y se someten a la evaporación de los disolventes durante 20 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se reticulan 30 minutos a 60°C. Tras esto, se evalúan las propiedades siguientes al cabo de 7 días.

#### Brillo

20 El brillo de un revestimiento es una de las propiedades que se pueden medir de forma más útil. El principio consiste en dirigir, en un ángulo de 20°, 60° u 85°, un haz luminoso sobre la superficie que se desea examinar. Los rayos reflejados se registran mediante una célula fotoeléctrica. El dispositivo, mediante un galvanómetro, proporciona un valor de 0 a 100 proporcional al brillo. Se utiliza un producto cerámico como patrón de referencia, el cual representará el valor máximo. El brillo se expresa en forma de % (o unidad de brillo). El brillo se mide transcurridos 7 días de secado a 23°C y 50% de humedad relativa, con la ayuda de un brillómetro (BYK).

Tabla 15

Ejemplo	Brillo		
	60°	20°	Opacidad
17	98	96	22
18	97	95	<20
19	98	97	24
20	98	93	<20
21	99	98	<20
22	99	98	24

El conjunto de películas presenta un aspecto brillante y se caracteriza por la ausencia de velo.

Resistencia química

- 5 Se evalúa la resistencia química ante múltiples agentes agresivos. Se procede a la exposición de la película a algodones impregnados con diversos agentes agresivos. Al cabo de cierto tiempo, se realiza una evaluación visual de la película puntuando de 0 a 5 o a 6 en función de los agentes agresivos (0 = película intacta, 5 o 6 = película destruida). En los ejemplos siguientes, la duración del contacto es de 1 h para todos los compuestos, salvo para el agua (16 h).

Secado a 60°C durante 30 min

Tabla 16

Ejemplo	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> (1% en el agua)	Etanol (48% en el agua)	Ácido acético (10% en el agua)
17	2	0	2	0
18	2	0	2	0
19	0	0	2	0
20	2	0	2	0
21	2	0	2	0
22	2	0	2	0

- 10 El ejemplo 19 según la invención permite obtener propiedades de resistencia química equivalentes a las de los productos de comparación.

Ejemplos de aplicación 23 a 27

Medición de las propiedades en película / aplicación de la fórmula de barniz en una placa de metal

- 15 Con una pistola neumática, se aplica una capa de imprimación en placas de acero del tipo R46 (comercializadas por la empresa Q-Panel) previamente desengrasadas.

La imprimación está formada por una parte A y una parte B, que se mezclan antes de su uso y se diluyen con la parte C (disolvente).

A continuación se muestra la composición en masa de la imprimación:

Tabla 17

Parte A (% en peso)	Parte B (% en peso)	Parte C (% en peso)
66,5	16,6	16,9

- 20 Parte A: imprimación gris 285-60 VOC de la empresa Glasurit.

Parte B: endurecedor de la composición siguiente:

Tabla 18

Producto	% en masa	Proveedor
Tolonate HDB75MX (poliisocianato de estructura biuret a base de HDI)	58,7	Perstorp
Xileno	2,7	
Etilbenceno	1	
Acetato de n-butilo	25	
Acetato de isobutilo	10	
Acetato de metoxipropilo	2,6	

Parte C: mezcla de disolventes de la composición siguiente:

Tabla 19

Producto	% en masa
Xileno	20,6
Etilbenceno	7,4
Acetato de n-butilo	44,1
Acetato de isobutilo	20,6
Acetato de metoxipropilo	7,3

5 Se reticulan las placas a 60°C durante 30 min. A continuación, se aplica una capa de base con una pistola según la composición en masa siguiente:

Tabla 20

Base blanca Autowave AW MM00 de Akzo Nobel (% en peso)	Agua (% en peso)
90	10

Se procede al secado de la base a 23°C durante 3 horas y, a continuación, se aplica con pistola la capa de barniz según las composiciones de los ejemplos 7 a 11.

Tras esto, se reticulan las placas durante 7 días en atmósfera controlada (23°C, 50% de humedad relativa).

10 Al cabo de los 7 días, se realizan las evaluaciones siguientes:

Ensayo de resistencia al impacto por medio de la caída de una bola

Se trata de evaluar la resistencia al impacto de una película de pintura o barniz aplicada sobre una placa de acero observando la aparición de grietas o desprendimientos.

15 El ensayo consiste en someter el revestimiento al impacto de un percutor de dimensiones y de peso determinados, con una altura de caída regulable. Además, se establece la altura máxima a partir de la cual la película de pintura sufre daños a causa del impacto.

Se utilizan dos aparatos de ensayo de caída de bola (Erichsen) uno para impactos AFNOR, con referencia ISO 6272 (peso de 1.000 g) y otro para impactos ASTM, con referencia D 2794 (peso de 910,3 g).

El resultado proporcionado indica la altura máxima obtenida antes de la aparición de grietas:

20

Tabla 21

Ejemplo	Ejemplo de composición	Espesor de la imprimación (µm)	Espesor de la base (µm)	Espesor del barniz (µm)	Impacto AFNOR (cm)	Impacto ASTM (cm)
23	17	49	50	50	100	80
24	18	52	50	40	100	80

## ES 2 713 271 T3

Ejemplo	Ejemplo de composición	Espesor de la imprimación (µm)	Espesor de la base (µm)	Espesor del barniz (µm)	Impacto AFNOR (cm)	Impacto ASTM (cm)
25	19	53	40	35	100	80
26	20	65	50	50	100	80
27	21	48	50	42	100	80

Todos los productos superan la prueba.

Ensayo de resistencia a la abrasión (rub test) en presencia de un disolvente

5 Se somete la película de pintura o de barniz a una fricción repetitiva con un algodón impregnado de disolvente (metiletil cetona) y se examina la parte objeto de la prueba. Se anota el número de A/R (a+/- 10) a partir del cual la película se vuelve pegajosa o el número de A/R (a+/- 10) a partir del cual la película comienza destruirse.

Si la película no se ha disuelto como consecuencia de la prueba, se anota «>200» y se especifica si ha sufrido una pérdida de brillo perceptible a la vista (PB), en cuyo caso se anotaría «>200PB».

Tabla 22

Ejemplo	Ejemplo de producto	Ejemplo de composición	Espesor de la imprimación (µm)	Espesor de la base (µm)	Espesor del barniz (µm)	Rub test (nº A/R)
23	11	17	49	49	50	>200
24	12	18	50	50	35	>200
25	13	19	53	40	35	>200
26	14	20	46	46	64	>200
27	15	21	48	50	42	>200 PB

Ejemplos de aplicación 28 a 35

10 Se utilizan los productos resultantes de los ejemplos 11 a 13 para preparar composiciones autoemulsionables según las proporciones siguientes.

Los ejemplos 31 y 35 son ejemplos comparativos que utilizan la referencia comercial del Tolonate HDT LV2 .

Tabla 23

Ejemplo	Producto del ejemplo	% en peso del producto del ejemplo	% en peso Tolonate HDT	% en peso éster de fosfato etoxilado	% en peso DMCHA	% en peso X- EZM 502
28	11	33,45	14,61	1,55	0,39	50,00
29	12	34,92	13,20	1,50	0,38	50,00
30	13	33,48	14,60	1,54	0,38	50,00
31	15	33,35	14,67	1,58	0,40	50,01
32	11	11,15	4,87	0,52	0,13	83,33
33	12	11,64	4,40	0,50	0,13	83,33
34	13	11,16	4,87	0,51	0,13	83,33
35	15	11,12	4,89	0,53	0,13	83,33

15 Primero, se procede a la neutralización del éster de fosfato por medio de la dimetilciclohexilamina mezclando los dos productos mediante agitación. Se añade la sal que se forma mediante este proceso al resto de ingredientes y se mezcla durante 1 hora con la ayuda de un recipiente con ruedas.

Preparación de la fórmula de barniz acrílico

Se trata de una fórmula de barniz de dos componentes para su aplicación en la industria general.

Se comienza por la preparación de una mezcla de aditivos según la siguiente composición en masa:

Tabla 24

Referencia	% en peso	Uso	Proveedor
Butilglicol	43,89	Codisolvente	
Dehydran 1293	20,58	Antiespumante	Cognis
BYK 301	13,12	Agente de tensión	BYK Chemie
BYK 348	22,39	Agente humectante	BYK Chemie

A continuación, se procede a la preparación de la parte A.

Preparación de la parte A

- 5 Se introducen los compuestos y se agitan (dispositivo de agitación: Dispermat) de conformidad con la tabla siguiente:

Tabla 25

Referencia	% en peso	Uso	Proveedor
Setalux 6511 AQ47	50,87	Poliol	Nuplex
Setalux 6520 AQ45	17,67	Poliol	Nuplex
H2O (desmineralizada)	7,95		
DMEA (dimetil etanol amina)	0,38	Neutralizante	
Mezcla de aditivos	2,41		
BGA (acetato de butilglicol)	7,04	disolvente	
H2O (desmineralizada)	13,68		
TOTAL	100,00		

Preparación de la parte B

Se diluyen los productos de los ejemplos 28 a 35 mediante una simple mezcla siguiendo las proporciones indicadas a continuación con Proglyde DMM (Dow).

10

Tabla 26

Ejemplo	Producto del ejemplo	% en peso del producto del ejemplo	% en peso DMM
28	11	82,6	17,4
29	12	82,6	17,4
30	13	82,6	17,4
31	15	80	20
32	11	82,6	17,4
33	12	82,6	17,4
34	13	82,6	17,4
35	15	80	20

Tras esto, se mezcla la parte A con la parte B mediante agitación manual según las proporciones siguientes, de modo que la relación NCO/OH se mantenga constante en todas las preparaciones:

Tabla 27

Ejemplo	% en peso parte A	% en peso parte B
28, 29, 30, 32, 33, 34	77	33
31, 35	80	20

La calidad de la mezcla se evalúa según los criterios siguientes:

Tiempo necesario (s) para obtener una mezcla homogénea. Dicho tiempo se expresará en segundos.

5 La presencia de filamentos o partículas (se puntuará con un 0 la ausencia de los mismos hasta un 5 si presenta una gran cantidad de estos).

La aparición de depósito tras 30 minutos de reposo (se puntuará con un 0 la ausencia de depósito hasta un 5 para una cantidad considerable de depósito).

Tabla 28

Ejemplo	Duración del mezclamiento (s)	Filamentos	Partículas	Depósito tras 30'
28	30	0	0	0
29	30	0	0	0
30	30	0	0	0
31	30	0	0	0
32	30	0	0	0
33	30	0	0	0
34	30	0	0	0
35	30	0	0	0

10 Las composiciones se dispersan fácilmente a mano y permanecen estables. Los productos resultantes de la invención permiten realizar composiciones autoemulsionables sin problemas.

Además, el aumento de la proporción de los productos de la invención en la formulación descrita en la tabla 23 permite mejorar el brillo y el velo de la película, señal de una mejora de la compatibilidad.

Tabla 29

Ejemplo	% de producto de la invención	Opacidad	Brillo (20°)
28	33,45	63	86
30	33,48	80	85
31	33,35	89	82
32	11,15	251	67
34	11,16	229	66
35	11,12	238	66

15 Ejemplo 36 - Efecto del sodio en forma de carboxilato en la síntesis del alofanato con una cantidad de trímico isocianurato inferior al 5%

20 En un reactor tricol provisto de una función de agitación, se carga bajo corriente de nitrógeno 546 g de HDI (3,25 moles), 193 g de RHODASURF LA 30 (0,54 moles) y 0,19 g de tris 2-etil-2-hexanoato de bismuto (catalizador) ( $1,06 \cdot 10^{-4}$  moles) (disolución al 12% de bismuto en el n-butanol). La cantidad de sodio en forma de acetato contenida en el RHODASURF LA 30 es de 66 ppm. Se calienta el medio de reacción para que alcance una temperatura de 140°C en 96 minutos. Se mantiene el medio de reacción a esa temperatura durante aproximadamente 1 hora. Se mide con regularidad la concentración de NCO en el medio de reacción mediante un método de determinación con dibutilamina.

La reacción se detiene añadiendo 0,68 g de ácido paratoluensulfónico formulado en el 2-etilhexanol una vez que la concentración de NCO del medio de reacción corresponda a la concentración teórica deseada. Transcurridos 30 minutos, se deja enfriar el medio de reacción a temperatura ambiente.

5 La concentración de NCO del medio de reacción de partida es de 0,884 moles por 100 g. La concentración de NCO del medio de reacción final es de 0,762 moles de NCO por 100 g.

A continuación, se realizan 2 destilaciones sucesivas en una película fina al vacío (de aproximadamente 1 mm Hg) a 160°C de temperatura, con el fin de eliminar la mayor parte del monómero sin reaccionar.

La cantidad de producto recuperado tras la destilación es de 381 g. La concentración de NCO es de 0,267 moles por 100 g, es decir, un 11,21% en peso.

10 A continuación, se muestra la repartición en oligómeros obtenida tras la separación por medio de la cromatografía de permeación en gel y el análisis infrarrojo:

Tipo de oligómero	% ponderal
HDI	0,55
Dímero verdadero de HDI (2 cadenas HDI y un ciclo uretidina diona)	0,25
Alofanato de RHODASURF LA 30 y de HDI	27,7
Trímero isocianurato	2,4
Oligómeros pesados formados fundamentalmente por estructuras alofanato	69

Así, se constata que el contenido de trímero isocianurato es efectivamente inferior al 5% en peso.

Ejemplo 37 (comparativo)

15 Se procede del mismo modo que en el ejemplo 36 pero utilizando un RHODASURF LA 30 con un contenido en sodio en forma de acetato de 400 ppm.

20 En un reactor tricol provisto de una función de agitación se carga bajo corriente de nitrógeno 540 g de HDI (3,2 moles), 200 g de RHODASURF LA 30 (0,55 moles) y 0,2 g de tris (2-etil-hexanoato) de bismuto ( $1,06 \cdot 10^{-4}$  moles) en disolución al 12% de bismuto en el n-butanol. Se aumenta la temperatura del medio de reacción. Transcurridos 10 minutos, el medio de reacción alcanza una temperatura de 70°C. Sorprendentemente, la temperatura aumenta enormemente de manera exponencial, alcanzando en un 1 minuto la temperatura de 195°C. Tras esto, el medio de reacción se aglutina. En el análisis del medio de reacción se demuestra la formación mayoritariamente de trímeros isocianuratos y politrímeros isocianuratos, junto con alofanatos de HDI y de n-butilo.

Por consiguiente, el producto no corresponde con el producto deseado.

Ejemplo 38 (comparativo)

25 Se procede del mismo modo que en el ejemplo 36 pero utilizando un RHODASURF LA 30 con un contenido en sodio en forma de acetato de 250 ppm.

30 En un reactor tricol provisto de una función de agitación se carga bajo corriente de nitrógeno 530 g de HDI (3,2 moles), 205 g de RHODASURF LA 30 (0,55 moles) y 0,2 g de tris (2-etil-hexanoato) de bismuto ( $1,06 \cdot 10^{-4}$  moles) en disolución al 12% de bismuto en el n-butanol. Se aumenta la temperatura del medio de reacción. Tras 15 minutos, el medio de reacción alcanza una temperatura de 80°C. Sorprendentemente, se observa una exotermia de reacción no controlable con un aglutinamiento del medio de reacción. En el análisis del medio de reacción se demuestra la formación mayoritariamente de trímeros isocianuratos y politrímeros isocianuratos, junto con alofanatos de HDI y de n-butilo.

Por consiguiente, el producto no corresponde con el producto deseado.

Ejemplo 39 (comparativo)

35 Se pasan 200 g de RHODASURF LA 30 con un nivel de sodio en su forma de acetato de 400 ppm por una resina de intercambio iónico a un grupo  $\text{SO}_3\text{H}$  colgante. Tras pasar por la resina, el contenido en sodio es de 0 ppm.

Se lleva a cabo una síntesis como en el ejemplo 36.

La cinética se ralentiza considerablemente y se añade el ácido paratoluensulfónico transcurridas 5 horas de la reacción.

Se constata que la ausencia de sodio en forma de acetato en el medio de reacción conlleva un aumento del tiempo de reacción.

5 Ejemplo 40 (procedimiento con utilización de compuestos antioxidantes)

En un reactor tricol provisto de una función de agitación se carga bajo corriente de nitrógeno 2.416 g de diisocianato de hexametileno (HDI) (14,37 moles), 480 g de RHODASURF LA 30 (1,34 moles) y 33,2 g de tris (2-etil-hexanoato) de bismuto ( $4,32 \cdot 10^{-4}$  moles) en el n-butanol (concentración: 0,831% en peso).

La cantidad de sodio en forma de acetato contenida en el RHODASURF LA 30 es de 18 ppm.

10 Se añaden al medio de reacción 0,89 g de una mezcla de antioxidantes formada por tributilfosfito y 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (66,6 - 33,4% en peso respectivamente). Se calienta el medio de reacción para que alcance una temperatura de 140°C en 114 minutos. Se mide con regularidad la concentración de NCO del medio de reacción. Tras 114 minutos, la concentración de NCO del medio de reacción es igual a 0,914 moles de NCO por 100 g. Se añaden 15 2,8 g de ácido paratoluensulfónico en disolución al 10% en el 2-etilhexanol (la relación en moles de ácido paratoluensulfónico/bismuto metal es de 3,4). Tras 162 minutos, la concentración de NCO es de 0,907 moles por 100 g. Tras 30 minutos, se deja enfriar el medio de reacción a temperatura ambiente. La coloración del medio de reacción es de 35 Hazen.

20 A continuación, se destila el medio de reacción para eliminar el HDI monómero. La masa de producto recuperado es de 1.159 g. La concentración de NCO del medio de reacción es de 0,311 moles por 100 g, es decir, un 13,062% en peso. El bismuto está presente en más del 95% en el producto final. El contenido de azufre en el medio de reacción es de 16 ppm. La viscosidad del medio de reacción es de 128 mPas a 25°C.

Posteriormente, se recicla el HDI destilado, cuyo contenido de azufre es de 2,8 ppm.

A continuación, se muestra la composición del medio de reacción:

COMPONENTES	% en peso
HDI monómero	< 0,05
Carbamato de etilhexilo y de HDI	0,2
Dímero de HDI	0,3
Alofanato de n-butilo y de HDI	10,9
Alofanato de LA30 y de HDI	28,4
Trímero de HDI	0,8
Pesados que contienen esencialmente estructuras alofanato	59,4

Ejemplo 41 (procedimiento con utilización de compuestos antioxidantes)

25 Se procede al igual que en el ejemplo 40 pero en este caso la reacción se lleva a cabo a 85°C.

En un reactor tricol provisto de una función de agitación se carga bajo corriente de nitrógeno 2.402 g de diisocianato de hexametileno (HDI) (14,28 moles), 481 g de RHODASURF LA 30 (1,34 moles) y 33,3 g de tris (2-etil-2-hexanoato) de bismuto ( $8,28 \cdot 10^{-4}$  moles) en el n-butanol (concentración: 1,589% en peso). La cantidad de sodio en forma de acetato contenida en el RHODASURF LA 30 es de 30 ppm. Se añaden al medio de reacción 2,2 g de una mezcla de 30 antioxidantes formada por tributilfosfito y 2,6-di-terc-butil-4-metil-fenol (66,6 - 33,4% en peso respectivamente). Se calienta el medio de reacción para que alcance una temperatura de 85°C en 55 minutos. Se mide con regularidad la concentración de NCO del medio de reacción. Tras 136 minutos, la concentración de NCO del medio de reacción equivale a 0,84 moles de NCO por 100 g y, tras 142 minutos, se añaden 2,8 g de ácido paratoluensulfónico en disolución al 10% en el 2-etilhexanol (la relación en moles de ácido paratoluensulfónico/bismuto metal = 3,4) para 35 bloquear la reacción. 30 minutos después de añadir el agente de bloqueo, la concentración de NCO es de 0,83 moles por 100 g. Tras 30 minutos, se deja enfriar el medio de reacción a temperatura ambiente. La coloración del medio de reacción es de 15 Hazen.

40 A continuación, se destila el medio de reacción para eliminar el HDI monómero. La masa de producto recuperado es de 1.141 g. La concentración de NCO del medio de reacción es de 0,296 moles por 100 g, es decir, un 12,43% en peso. La viscosidad del medio de reacción es de 148 mPas a 25°C.

Posteriormente, se recicla el HDI destilado, cuyo contenido de azufre es de 2,8 ppm.

## ES 2 713 271 T3

A continuación, se muestra la composición del medio de reacción antes de la destilación:

COMPONENTES	% en peso
HDI monómero	0,2
Carbamato de etilhexilo y de HDI	0,2
Dímero de HDI	< 0,1
Alofanato de n-butilo y de HDI	10,8
Alofanato de RHODASURF LA30 y de HDI	25,7
Trímero de HDI	0,7
Pesados que contienen estructuras alofanato	62,3

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de alofanato de uno o varios isocianatos idénticos o diferentes o de una mezcla de distintos alofanatos, mediante la reacción de uno o varios isocianatos con al menos un monoalcohol con una función éter o poliéter, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de un compuesto que contiene bismuto como catalizador y un compuesto metálico como cocatalizador, escogido de entre los carboxilatos de metal alcalinos o alcalinotérreos, con un contenido de compuesto metálico comprendido entre 0,5 y 100 ppm en relación con la cantidad de monoalcohol.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monoalcohol es un compuesto de fórmula  $R-[O-CH(R_1)-CH_2]_n-OH$ , en la que  $R_1$  representa H, o un grupo alquilo preferentemente  $C_1-C_8$ , especialmente metilo, o poliéter, especialmente  $-CH_2OR_{10}$ ,  $R_{10}$  representa una cadena hidrocarbonada, especialmente polioxialquileno, preferentemente polioxietileno, n es un número entero ventajosamente comprendido entre el 1 y el 10, preferentemente del 1 al 5, y R es un grupo alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado, o R es un grupo  $R_2-CO-$ , siendo  $R_2$  un grupo alquilo  $C_1-C_{20}$  lineal o ramificado.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el compuesto que contiene bismuto es un compuesto de fórmula  $Bi(R_1R_2R_3)$  siendo  $R_1, R_2, R_3$ , moléculas hidrocarbonadas, idénticas o diferentes, con una cantidad de carbonos comprendida entre 1 y 50 átomos de carbono, preferentemente entre 1 y 25 átomos de carbono, y con al menos una función capaz de enlazarse con el átomo de bismuto y cuyo pKa en el agua es superior a 1, preferentemente superior a 2.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto que contiene bismuto tiene al menos una función elegida de entre los siguientes: un ácido carboxílico, un alcohol, un hidroxicarbonato, un tiol, una amina y un carbamoilo ( $-NH-C=O$ ).
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto que contiene bismuto se elige de entre el tri acetato de bismuto, el tris (2-etilhexanoato) de bismuto, el tris (decanoato) de bismuto, el tris (palmitato) de bismuto, el subsalicilato de bismuto, el subgalato de bismuto y el lactato de bismuto.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el uno o más monómeros isocianato cumplen con al menos una, ventajosamente con dos y preferentemente con tres de las condiciones siguientes:
- al menos una, ventajosamente dos, de las funciones NCO se encuentran unidas a un esqueleto hidrocarbonado, a través de la intermediación de un carbono saturado ( $sp^3$ );
  - al menos uno, ventajosamente dos, de los citados carbonos saturados ( $sp^3$ ) son portadores de al menos un hidrógeno, ventajosamente dos.
  - todos los carbonos intermediarios a partir de los cuales las funciones isocianato se unen al esqueleto hidrocarbonado son carbonos saturados ( $sp^3$ ), ventajosamente en parte, preferentemente en su totalidad, portadores de un hidrógeno y preferentemente de dos hidrógenos.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la relación NCO/OH es superior a 2, preferentemente superior a 4.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los alofanatos responden a la fórmula general II:
- $$\begin{array}{ccc} R_4 & - & NC(O)O & - & R_5 & & (II) \\ & & | & & & & \\ & & CO & - & NHR_6 & & \end{array}$$
- en la que:
- $R_4$  y  $R_6$ , ya sean idénticos o diferentes, representan un grupo hidrocarbonado, en particular alifático, cicloalifático, heterocíclico o aromático, con una función isocianato verdadera o derivada, y
  - $R_5$  representa el resto de un compuesto monoalcohol con una función éter o poliéter tras la reacción del hidrógeno de la función OH.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la reacción del isocianato con el monoalcohol se realiza además en presencia de compuestos antioxidantes.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el uno o más isocianatos son uno o más uretanos.