



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 351 418**

⑯ Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01) **C08G 18/61** (2006.01)

C08G 18/78 (2006.01) **C08G 18/79** (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **06005576 .1**

⑯ Fecha de presentación : **18.03.2006**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1707583**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **04.10.2006**

④ Título: **Polisianatos de baja energía superficial y su uso en composiciones de revestimiento de uno o dos componentes.**

⑩ Prioridad: **31.03.2005 US 96590**

⑦ Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE L.L.C.**
100 Bayer Road
Pittsburgh, Pennsylvania 15205, US

④ Fecha de publicación de la mención BOP: **04.02.2011**

⑦ Inventor/es: **Kinney, Carol L.;**
Lockhardt, Aaron;
Garrett, James T. y
Roesler, Richard R.

④ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **04.02.2011**

⑦ Agente: **Carpintero López, Mario**

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).

DescripciónANTECEDENTES DE LA INVENCIÓNCampo de la invención

5

La presente invención está dirigida a poliisocianatos de baja energía superficial que contienen grupos alofanato y grupos siloxano, a un procedimiento para su preparación por medio de la alofanatización de los grupos isocianato de aductos de poliisocianato en presencia de compuestos que contienen grupos hidroxilo y siloxano, y a su uso en composiciones de revestimiento de uno y dos componentes.

10

Descripción de la técnica anterior

Las composiciones de revestimiento de poliuretano que contienen un componente poliisocianato, tanto en forma bloqueada como no bloqueada y un componente reactivo de isocianato, generalmente un poliol de alto peso molecular, son bien conocidas.

Aunque los revestimientos preparados a partir de estas composiciones poseen muchas propiedades valiosas, una propiedad, en particular, que precisa ser mejorada es su calidad superficial. Puede ser difícil formular composiciones de revestimiento con el fin de obtener un revestimiento que tenga una superficie lisa como contraposición a una que contenga defectos superficiales tales como cráteres, etc.

Se piensa que estas dificultades están relacionadas con la alta tensión superficial de las composiciones de revestimiento de dos componentes. Otro problema causado por la alta tensión superficial es la dificultad de limpieza de los revestimientos. Independientemente de su área de aplicación potencial, existe una alta probabilidad de que los revestimientos sean sometidos a manchas, grafitis, etc.

La incorporación de grupos tanto flúor como siloxano a poliisocianatos por vía de grupos alofanato con el fin de reducir la tensión superficial de los poliisocianatos y la energía superficial de los revestimientos de poliuretano resultantes se describe en las patentes de EE.UU. 5.541.281; 5.574.122; 5.576.411; 5.646.227; 5.691.439; y 5.747.629. Una desventaja de los poliisocianatos descritos en estas patentes es que se preparan haciendo reaccionar un exceso de isocianatos monoméricos con los compuestos que contienen grupos tanto flúor como siloxano. Después de que se termina la reacción hay que retirar los diisocianatos monoméricos sin reaccionar por medio de un costoso procedimiento de destilación en película fina. Además, es importante evitar el uso de cualquier aparato innecesario, tal como aparato de

35

destilación, cuando se preparen poliisocianatos de baja energía superficial ya que los grupos flúor y siloxano pueden contaminar el aparato de producción que requiere una limpieza exhaustiva antes de que el aparato se pueda usar para preparar otros productos.

Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones de revestimiento que tengan tensión superficial reducida y, de ese modo, sean adecuadas para la producción de revestimientos que tienen energías superficiales más bajas, superficies mejoradas y mayor facilidad de limpieza y que también poseen las otras propiedades valiosas de los revestimientos de poliuretano conocidos. Es un objeto final de la presente invención proporcionar poliisocianatos que logran los objetivos precedentes y se pueden preparar sin la necesidad de diisocianatos monoméricos sin reaccionar, costosos y de difícil eliminación de exceso.

De manera sorprendente, estos objetivos se pueden conseguir con las mezclas de poliisocianatos según la presente invención que contienen grupos alofanato y grupos siloxano que se describen a continuación en la presente memoria descriptiva. Estas mezclas de poliisocianato se preparan a partir de los aductos de poliisocianato en lugar de diisocianatos monoméricos. Aunque cabría esperar que el uso de aductos de poliisocianato de peso molecular más alto y opcionalmente funcionalidad más alta como materiales de partida dé como resultado productos tipo gel, insolubles o de alta viscosidad, éste no es el caso.

20 SUMARIO DE LA INVENCIÓN

La presente invención está dirigida a una mezcla de poliisocianato:

25 i) que tiene un contenido en NCO del 5% hasta el 35% en peso y un contenido en diisocianato monomérico de menos del 3% en peso,
y preparada a partir de un aducto de poliisocianato que contiene grupos isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alofanato, iminoxadiazina diona, carbodiimida, acilurea, y/o oxadiazina triona.

30 ii) que contiene grupos alofanato en una cantidad tal que existen más equivalentes de grupos alofanato que grupos uretano, y de tal forma que la mezcla de poliisocianato permanece estable y homogénea en almacenamiento durante 1 mes a 25°C y

35 iii) que contiene grupos siloxano (calculado como SiO, PM 44) en una cantidad del 0,002% al 50% en peso.

en la que los porcentajes precedentes están basados en el contenido en sólidos de la mezcla de poliisocianatos y en donde los grupos siloxano se incorporan haciendo reaccionar un grupo isocianato del aducto de poliisocianato con un compuesto que contiene uno o más

grupos hidroxilo unidos directamente a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano.

La presente invención también está dirigida a un procedimiento para la producción de una mezcla de poliisocianato

5 i) que tiene un contenido en NCO del 5% hasta el 35% en peso y un contenido en diisocianato monomérico de menos del 3% en peso, y preparada a partir de un aducto de poliisocianato que contiene isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alofanato, iminoxadiazina diona, carbodiimida, acilurea, y/o grupos oxadiazina triona.

10 ii) que contiene grupos alofanato en una cantidad tal que existen más equivalentes de grupos alofanato que grupos uretano, y de tal forma que la mezcla de poliisocianato permanece estable y homogénea en almacenamiento durante 1 mes a 25°C y

15 iii) que contiene grupos siloxano (calculado como SiO, PM 44) en una cantidad del 0,002% al 50% en peso.

en la que los porcentajes precedentes están basados en el contenido en sólidos de la mezcla de poliisocianatos, por medio de

20 a) la reacción de una porción de los grupos isocianato del aducto de poliisocianato con 0,01 a 500 milimoles, por mol de aducto de poliisocianato, de un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo unidos directamente a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano para formar uretano,

25 b) la adición de un catalizador de alofanatización antes, durante o después de la etapa a),

c) la conversión de una cantidad suficiente de los grupos uretano formados en la etapa a) a grupos alofanato para satisfacer las necesidades de ii), y

30 d) la terminación de la reacción de alofanatización en el contenido en NCO deseado por medio de la adición de un veneno del catalizador y/o por medio de la desactivación térmica del catalizador y la recuperación de la mezcla de poliisocianato sin eliminar los diisocianatos monoméricos.

La presente invención también se refiere al uso de la mezcla de poliisocianato, opcionalmente en forma bloqueada, como un componente de isocianato en composiciones de recubrimiento de uno o dos componentes.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

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

De acuerdo con la presente invención las mezclas de poliisocianatos se preparan a partir de aductos de poliisocianato que se preparan a partir de poliisocianatos monoméricos y

que contienen grupos isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alfanato, iminoxadiazina diona, carbodiimida, acilurea, y/o oxadiazina triona. Los aductos de poliisocianato, que preferiblemente tienen un contenido en NCO del 5% al 30% en peso, incluyen:

5 1) Poliisocianatos que contienen el grupo isocianurato que se pueden preparar como se expone en los documentos DE-PS 2.616.416, EP-OS 3.765, EP-OS 10.589, EP-OS 47.452, US-PS 4.288.586 y US-PS 4.324.879. Por lo general, los isocianato-isocianuratos tienen una funcionalidad de NCO media de 3 a 4,5 y un contenido en NCO del 5% al 30%, preferiblemente del 10% al 25% y lo más preferiblemente del 15% al 25% en peso.

10 2) Diisocianatos de uretdiona que se pueden preparar por medio de la oligomerización de una porción de los grupos isocianato de un diisocianato en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, catalizador trialquil fosfina, y que se pueden usar mezclando con otros poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, en particular los poliisocianatos que contienen el grupo isocianurato que se exponen en el párrafo (1) anterior.

15 3) Poliisocianatos que contienen el grupo biuret que se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos descritos en las Patentes de Estados Unidos nº 3.124.605; 3.358.010; 3.644.490; 3.862.973; 3.906.126; 3.903.127; 4.051.165; 4.147.714; ó 4.220.749 usando co-reactivos tales como agua, alcoholes terciarios, monoaminas primarias y secundarias y diaminas primarias y/o secundarias. Estos poliisocianatos preferiblemente tienen un contenido en NCO del 18% al 22% en peso.

20 4) Poliisocianatos que contienen el grupo iminoxadiazina diona y opcionalmente isocianurato que se pueden preparar en presencia de catalizadores especiales que contienen flúor como se describe en el documento DE-A 19611849. Estos poliisocianatos generalmente tienen una funcionalidad de NCO media de 3 a 3,5 y un contenido en NCO del 5% al 30%, preferiblemente del 10% al 25% y más preferiblemente del 15% al 25% en peso.

25 5) Poliisocianatos que contienen el grupo carbodiimida que se pueden preparar por medio de la oligomerización de di- o poliisocianatos en presencia de catalizadores de carbodiimización conocidos como se describe en los documentos DE-PS 1.092.007. US-PS 3.152.162 y DE-OS 2.504.400, 2.537.685 y 2.552.350.

30 6) Poliisocianatos que contienen grupos oxadiazina triona y que contienen el producto de la reacción de dos moles de un diisocianato y un mol de dióxido de carbono.

Los aductos de poliisocianato preferidos son los poliisocianatos que contienen isocianurato, uretdiona, biuret, y/o grupos iminoxadiazina diona, en especial poliisocianato que contiene grupos isocianurato y opcionalmente uretdiona o grupos iminoxadiazina diona. Los diisocianatos monoméricos adecuados para preparar los aductos de poliisocianato incluyen los representados por la fórmula



en la que R representa un grupo orgánico obtenido por medio de la eliminación de los grupos isocianato de un diisocianato orgánico que tiene un peso molecular de 140 a 400. Los diisocianatos preferidos son aquellos en los que R representa un grupo hidrocarburo alifático divalente que tiene de 4 a 40, preferiblemente de 4 a 18 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo cicloalifático divalente que tiene de 5 a 15 átomos de carbono, un grupo hidrocarburo aralifático divalente que tiene de 7 a 15 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 15 átomos de carbono.

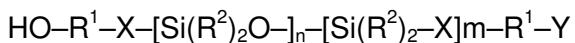
Los ejemplos de los diisocianatos orgánicos adecuados incluyen diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4-trimetil-1,6-hexametileno, diisocianato de 1,12-dodecametileno, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 1-isocianato-2-isocianatometil ciclopentano, 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, diisocianato de 2,4'-diciclohexil-metano, 1,3- y 1,4-bis(isocianatometil)-ciclohexano, bis(4-isocianato-3-metil-ciclohexil)-metano, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil ciclohexano, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolueno, diisocianato de 1,3- y/o 1,4-fenileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno, diisocianato de 2,4- y/o 4,4'-difenil metano, 1,5-diisocianato naftaleno y mezclas de los mismos.

También se pueden usar los poliisocianatos que contienen 3 o más grupos isocianato tales como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octametileno y poliisocianatos aromáticos tales como triisocianato de 4,4',4"-trifenilmetano y poliisocianatos de polifenil polimetileno obtenidos por medio de la fosgenación de condensados de anilina/formaldehído.

Los diisocianatos orgánicos preferidos incluyen diisocianato de 1,6-hexametileno, 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (diisocianato de isoforona o IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano, diisocianato de $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametil-1,3- y/o -1,4-xilileno, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno, y diisocianato de 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano.

Los compuestos adecuados que contienen grupos hidroxilo y grupos siloxano, que son adecuados para preparar las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención, son aquellos que contienen uno o más grupos hidroxilo (preferiblemente uno o dos y más preferiblemente uno) directamente unidos a átomos de carbono, y uno o más grupos siloxano, preferiblemente en forma de grupos dimetil siloxano, $-Si(CH_3)_2O-$.

Los ejemplos de estos compuestos son los que corresponden a la fórmula:



en la que

R¹ representa un radical hidrocarburo divalente, opcionalmente sustituido de modo inerte, preferiblemente un radical alquíleno (tal como metileno, etileno, propileno o butileno) o un grupo polioxialquíleno (tal como un grupo polioxietileno o polioxipropileno),

5 R² representa hidrógeno o un grupo alquilo inferior, fenilo o bencilo opcionalmente sustituido de modo inerte, preferiblemente metilo o etilo y más preferiblemente metilo,

X representa una unión entre un grupo R¹ y un átomo de Si, por ejemplo, un enlace covalente. —O—, ó —COO—,

Y representa hidrógeno u OH,

m es 0 ó 1 y

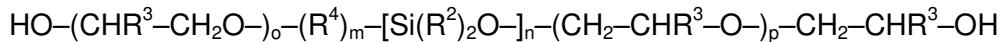
10 n es un número entero de 1 a 1.000, preferiblemente 2 a 100 y más preferiblemente 4 a 15.

Los sustituyentes inertes son los que no interfieren con la reacción del compuesto de siloxano con el poliisocianato ni con la reacción de alofanatización de los grupos isocianato. Ejemplos incluyen átomos de halógeno tales como flúor.

15 Ejemplos de compuestos que contienen un grupo reactivo con isocianato en que R¹ representa un grupo oxialquíleno son compuestos que corresponden a la fórmula



20 y ejemplos de compuestos que contienen más de un grupo reactivo con isocianato en que R¹ representa un grupo oxialquíleno son compuestos que corresponden a la fórmula



25 en la que

R², m y n son como se han definido anteriormente,

R³ representa hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 12 átomos de carbono, preferiblemente hidrógeno o metilo,

30 R⁴ representa un radical hidrocarburo divalente, opcionalmente sustituido de modo inerte, preferiblemente un radical alquíleno (tal como metileno, etileno, propileno o butileno),

X' representa una unión entre un grupo R⁴ y un átomo de Si, por ejemplo, un enlace covalente, —O—, ó —COO—,

o es un número entero de 1 a 200, preferiblemente de 2 a 50 y más preferiblemente de 4 a 25 y

p es un número entero de 0 a 200, preferiblemente de 2 a 50 y más preferiblemente de 4 a 25.

Estos compuestos de siloxano se preparan haciendo reaccionar el siloxano apropiado con una cantidad de un óxido de alquíleno (preferiblemente óxido de etileno o de propileno) suficiente para preparar un compuesto que tenga el contenido en siloxano deseado.

Otros compuestos que contienen siloxano adecuados pueden ser lineales, ramificados o cílicos y tienen un peso molecular (peso molecular promedio en número según se determina mediante cromatografía de permeación sobre gel usando poliestireno como patrón) hasta 50.000, preferiblemente hasta 10.000, más preferiblemente hasta 6.000 y lo más preferiblemente hasta 2.000. Estos compuestos generalmente tienen índices de OH mayores de 5, preferiblemente mayores de 25 y más preferiblemente mayores de 35. Se describen compuestos de este tipo en "Silicon Compounds", 5^a Edición, que está disponible de Hüls America, Inc.

Para preparar las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención la relación mínima de compuestos que contienen siloxano a aducto de poliisocianato es aproximadamente 0,01 milimoles, preferiblemente aproximadamente 0,1 milimoles y más preferiblemente aproximadamente 1 milimol de compuestos que contienen siloxano por cada mol de aducto de poliisocianatos. La cantidad máxima de compuestos que contienen siloxano a aducto de poliisocianato es aproximadamente 500 milimoles, preferiblemente aproximadamente 100 milimoles y más preferiblemente aproximadamente 20 milimoles de compuestos que contienen siloxano por cada mol de aducto de poliisocianato. La cantidad de siloxano se selecciona de tal manera que la mezcla de poliisocianatos resultante contiene un mínimo del 0,002% en peso, preferiblemente el 0,02% en peso y más preferiblemente el 0,2% en peso, de grupos siloxano (calculados como SiO, PM 44), en base a sólidos, y un máximo del 50% en peso, preferiblemente el 10% en peso, más preferiblemente el 7% en peso y lo más preferiblemente el 3% en peso de grupos siloxano, en base a sólidos.

Se conocen procedimientos adecuados para preparar las mezclas de poliisocianatos que contienen grupos alofanato y se describen las patentes de Estados Unidos 3.769.318, 4.160.080 y 4.177.342 y 4.738.991, cuyas descripciones se incorporan mediante referencia en la presente memoria descriptiva. La reacción de alofanatización se puede llevar a cabo a una temperatura de 50°C a 250°C, preferiblemente 60°C a 150°C y más preferiblemente 70°C a 120°C. La reacción se puede terminar reduciendo la temperatura de reacción, retirando el catalizador, por ejemplo, aplicando vacío, o mediante la adición de un veneno de catalizador. Después de que se ha terminado la reacción, no hay necesidad de retirar diisocianatos monoméricos sin reaccionar, por ejemplo, mediante evaporación en película fina, puesto que

los aductos de poliisocianato que tienen contenidos bajos en diisocianato monomérico se usan como material de partida.

La reacción de alofanatización se puede llevar a cabo en ausencia o en presencia de disolventes que sean inertes a grupos isocianato, preferiblemente en ausencia de disolventes, 5 especialmente cuando se usan materiales de partida líquidos. Dependiendo del área de aplicación de los productos de acuerdo con la invención, se pueden usar disolventes de punto de ebullición bajo a medio o disolventes de punto de ebullición alto. Disolventes adecuados incluyen ésteres tales como acetato de etilo o acetato de butilo; cetonas tales como acetona o butanona; compuestos aromáticos tales como tolueno o xileno; hidrocarburos halogenados 10 tales como cloruro de metileno y tricloroetileno; éteres tales como diisopropiléter; y alcanos tales como ciclohexano, éter de petróleo o ligoína.

El procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar tanto por lotes como continuamente, por ejemplo, como se describe a continuación. El aducto de poliisocianato de partida se introduce con exclusión de humedad y opcionalmente con un gas inerte en un recipiente o tubo agitado adecuado y opcionalmente se mezcla con un disolvente que es inerte 15 a grupos isocianato tales como tolueno, acetato de butilo, diisopropiléter o ciclohexano. Los compuestos previamente descritos que contienen grupos hidroxilo y siloxano se pueden introducir en el recipiente de reacción de acuerdo con varias realizaciones. Se pueden hacer reaccionar previamente con el aducto de poliisocianato de partida para formar uretano y antes 20 de la introducción de los aductos de poliisocianato en el recipiente de reacción; se pueden mezclar con los aductos de poliisocianato e introducirse en el recipiente de reacción; se pueden añadir de forma separada al recipiente de reacción, tanto antes como después, preferiblemente después, de la adición de los aductos de poliisocianatos; o el catalizador se puede disolver en estos compuestos antes de introducir la solución en el recipiente de 25 reacción.

El progreso de la reacción se puede seguir determinando el contenido en NCO por medio de un procedimiento adecuado, tal como titulación, índice refractivo o análisis IR. De este modo, la reacción se puede terminar en el grado de alofanatización deseado. La terminación de la reacción de alofanatización se puede llevar a cabo, por ejemplo, una vez que 30 el contenido en NCO ha descendido entre el 5% y el 80% en peso, preferiblemente entre el 10% y el 60% en peso y más preferiblemente entre el 20% y el 50% en peso, en base al contenido inicial en grupos isocianato del aducto de poliisocianato del material de partida.

Las mezclas de poliisocianato obtenidas de acuerdo con la presente invención tienen una funcionalidad promedio de aproximadamente 2 a 7, preferiblemente de 2 a 4; un contenido 35 en NCO entre el 10% y el 35% en peso, preferiblemente entre el 10% y el 30% en peso, y más

preferiblemente el 15% y el 30% en peso; y un contenido en diisocianato monomérico de menos del 3% en peso, preferiblemente menos del 2% en peso y más preferiblemente menos del 1% en peso. Las mezclas de poliisocianato tienen un contenido en grupos alofanato (calculado como N₂, C₂, H, O₃, PM 101) de preferiblemente al menos el 0,001% en peso, más 5 preferiblemente al menos el 0,01% en peso y lo más preferiblemente al menos el 0,5% en peso. El límite superior para el contenido en grupos alofanato es preferiblemente el 20%, preferiblemente el 10% en peso y lo más preferiblemente el 5% en peso. Los porcentajes precedentes están basados en el contenido en sólidos de las mezclas de poliisocianatos.

Los productos de acuerdo con la presente invención son mezclas de poliisocianatos 10 que contienen grupos alofanato y grupos siloxano. Los productos pueden contener también grupos uretano residuales que no se hayan convertido a grupos alofanato dependiendo de la temperatura mantenida durante la reacción y el grado de consumo de grupos isocianato. Aunque se prefiere transformar al menos el 50%, preferiblemente al menos el 70% y más preferiblemente al menos el 90% de los grupos uretano formados a partir de los compuestos 15 de hidroxilo que contienen siloxano en grupos alofanato, esto no es necesario porque el número de equivalentes de grupos alofanato excede el número de equivalentes de grupos uretano y puesto que la mezcla de poliisocianatos contiene suficiente cantidad de grupos alofanato para asegurar que la mezcla de poliisocianatos permanezca estable y homogénea en almacenamiento durante un mes a 25°C. Si la mezcla de poliisocianatos contiene un número 20 insuficiente de grupos alofanato, la mezcla se puede enturbiar y se puede producir la sedimentación gradual de los componentes insolubles durante el almacenamiento.

Los productos de acuerdo con la invención son materiales de partida valiosos para la producción de productos de poliadición de poliisocianatos por medio de la reacción con compuestos que contienen al menos dos grupos reactivos con isocianato. Los productos de acuerdo con la invención también pueden ser curados con humedad para formar revestimientos. Los productos preferidos son composiciones de revestimiento de uno o dos componentes, más preferiblemente composiciones de revestimiento de poliuretano. Cuando los poliisocianatos no están bloqueados, se obtienen composiciones de dos componentes. Por el contrario, cuando los poliisocianatos están bloqueados, se obtienen composiciones de un 30 componente.

Antes de usarse en composiciones de revestimiento, las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención se pueden combinar con otros poliisocianatos conocidos, por ejemplo, aductos de poliisocianato que contienen grupos biuret, isocianurato, alofanato, uretano, urea, carbodiimida, y/o uretidiona. La cantidad de las mezcla de poliisocianatos de 35 acuerdo con la invención que se debe combinar con estos otros poliisocianatos depende del

contenido en siloxano de las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención, la aplicación objetivo de las composiciones para revestimiento resultantes, y la cantidad de propiedades de baja energía superficial que se desean para esta aplicación.

Para obtener propiedades de baja energía superficial las combinaciones de 5 poliisocianato resultantes deberían contener un mínimo del 0,002% en peso, preferiblemente el 0,02% en peso y más preferiblemente el 0,2% en peso, de grupos siloxano (PM 44), en base a sólidos, y un máximo del 10% en peso, preferiblemente el 7% en peso y más preferiblemente el 3% en peso de grupos siloxano (PM 44), en base a sólidos. Aunque los contenidos en 10 grupos siloxano mayores del 10% en peso también son adecuados para proporcionar revestimientos de baja energía superficial, no se van a conseguir mejoras adicionales usando cantidades más altas. Conociendo el contenido en siloxano de las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención y el contenido en siloxano deseado de las combinaciones de poliisocianatos resultantes, las cantidades relativas de las mezclas de poliisocianatos y los otros poliisocianatos se pueden determinar fácilmente.

15 De acuerdo con la presente invención, cualquiera de las mezclas de poliisocianato de acuerdo con la invención se puede combinar con otros poliisocianatos, con la condición de que las combinaciones resultantes tengan el contenido en siloxano mínimo requerido para las mezclas de poliisocianatos de la presente invención. Sin embargo, preferiblemente las mezclas de poliisocianato que se van a combinar tienen un contenido mínimo en siloxano del 5% en 20 peso, más preferiblemente el 10% en peso, y preferiblemente tienen un contenido máximo en siloxano del 50% en peso, más preferiblemente el 40% en peso y lo más preferiblemente el 30% en peso. Estos denominados "concentrados" pueden entonces combinarse con otros poliisocianatos para formar combinaciones de poliisocianatos que se pueden usar para preparar revestimientos que tienen propiedades de baja energía superficial.

25 Se obtienen varias ventajas preparando concentrados con contenidos en siloxano altos y combinándolos posteriormente con poliisocianatos que no contienen siloxano. Inicialmente, es posible convertir muchos productos en poliisocianatos de baja energía superficial pero produciendo solamente un concentrado. Por medio de la formación de poliisocianatos de baja energía superficial de este tipo combinando poliisocianatos disponibles en el mercado con 30 concentrados, no es necesario preparar separadamente cada uno de los productos en ambas formas que contienen siloxano y que no contienen siloxano. Una posible desventaja de los contenidos en siloxano más altos es que se pueden hacer reaccionar todos los grupos isocianato de una pequeña porción de los aductos de poliisocianato de partida. Estas moléculas que no contienen grupos isocianato no pueden reaccionar en el revestimiento 35 resultante y, de ese modo, pueden afectar adversamente a las propiedades del revestimiento

final.

Los agentes de reacción preferidos para los productos de acuerdo con la invención son los poliésteres polihidroxílicos, poliéteres polihidroxílicos, poliacrilatos polihidroxílicos, polilactonas polihidroxílicas, poliuretanos polihidroxílicos, poliepóxidos polihidroxílicos, y 5 opcionalmente alcoholes polihídricos de bajo peso molecular conocidos de la tecnología de revestimientos de poliuretano. Las poliaminas, particularmente en forma bloqueada, por ejemplo como policetiminas, oxazolidinas o polialdiminas también son agentes de reacción adecuados para los productos de acuerdo con la invención. También son adecuados los derivados del ácido aspártico (aspartatos) que contienen grupos amino secundario, que 10 también funcionan como diluyentes reactivos.

Para preparar las composiciones de revestimiento se selecciona la cantidad del componente de poliisocianato y del componente reactivo con isocianato para proporcionar relaciones de equivalentes de grupos isocianato (que están presentes en forma bloqueada o no bloqueada) a grupos reactivos con isocianato de aproximadamente 0,8 a 3, preferiblemente 15 aproximadamente de 0,9 a 1,5. Las composiciones de revestimiento se pueden curar tanto a temperatura ambiente como a temperatura elevada.

Para acelerar el endurecimiento, las composiciones de revestimiento pueden contener catalizadores de poliuretano conocidos, por ejemplo, aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, metil piridina, bencil dimetilamina, N,N-dimetilamino ciclohexano, N-metil-piperidina, 20 pentametil dietilen triamina, 1,4-diazabiciclo[2,2,2]-octano y N,N'-dimetil piperazina; o sales de metales tales como cloruro de hierro (III), cloruro de cinc, caproato de cinc-2-etilo, caproato de estaño(II)-etilo, dilaurato de dibutilestaño(IV) y glicolato de molibdeno.

Los productos de acuerdo con la invención también son valiosos materiales de partida para composiciones de revestimiento de un componente, preferiblemente composiciones de revestimiento de poliuretano, en que los grupos isocianato se usan en forma bloqueada por medio de agentes de formación de bloques conocidos. La reacción de formación de bloques se lleva a cabo de manera conocida haciendo reaccionar los grupos isocianato con agentes de formación de bloques adecuados, preferiblemente a temperatura elevada (por ejemplo, aproximadamente de 40°C a 160°C), y opcionalmente en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo, las aminas terciarias o sales de metales anteriormente descritas. 30

Los agentes de formación de bloques adecuados incluyen monofenoles tales como fenol, los cresoles, los trimetilfenoles y los terc-butilfenoles; alcoholes terciarios tales como terc-butanol, alcohol terc-amílico y dimetilfenilcarbinol; compuestos que forman fácilmente enoles tales como éster acetoacético, acetilacetona y derivados del ácido malónico, por 35 ejemplo éster dietílico de ácido malónico, aminas aromáticas secundarias tales como N-

metilanilina, las N-metiltoluidinas, N-feniltoluidina y N-fenilxilidina; imidas tales como succinimida; lactamas tales como ϵ -caprolactama y δ -valerolactama; pirazoles tales como 3,5-dimetilpirazol; oximas tales como butanona oxima, metilamil cetoxima y ciclohexanona oxima; mercaptanos tales como mercaptano de metilo, mercaptano de etilo; mercaptano de 5 butilo, 2-mercantobenz-tiazol, mercaptano de α -naftilo y mercaptano de dodecilo; y triazoles tales como 1H-1,2,4-triazol.

Las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención también se pueden usar en forma de componente de poliisocianato en composiciones de revestimiento al agua de dos componentes. Para que sean útiles en estas composiciones las mezclas de poliisocianatos se 10 pueden hacer hidrófilas tanto combinándolas con emulsionantes externos como mediante reacción con compuestos que contienen grupos catiónicos, aniónicos o no iónicos. La reacción con el compuesto hidrófilo se puede llevar a cabo tanto antes como después de la reacción de alofanatización para incorporar el compuesto que contiene siloxano. Procedimientos para hacer hidrófilos a los poliisocianatos se describen en las solicitudes en tramitación de patentes 15 de EE.UU. 5.194.487 y 5.200.489, cuyas descripciones se incorporan mediante referencia en la presente memoria descriptiva. Las tensiones superficiales reducidas de las mezclas de poliisocianatos modificados potencian la dispersión de pigmento y la humectación del sustrato.

Las composiciones de revestimiento también pueden contener otros aditivos tales como pigmentos, tintes, cargas, agentes niveladores y disolventes. Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar al sustrato que se va a revestir en solución o en estado fundido mediante procedimientos convencionales tales como pintado, rodillado, vertido o pulverización.

Las composiciones de revestimiento que contienen las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención proporcionan revestimientos que tienen buenos tiempos de secado, 25 se adhieren sorprendentemente bien a una base metálica, y son particularmente inalterables a la luz, de color estable al calor y muy resistentes a la abrasión. También se caracterizan por dureza alta, elasticidad, muy buena resistencia a los productos químicos, brillo alto, buena resistencia a la intemperie, buena resistencia a la corrosión ambiental y buenas cualidades de pigmentación. Sobre todo, las composiciones de revestimiento tienen un excelente aspecto 30 superficial y excelente facilidad de limpieza.

La invención se ilustra adicionalmente, pero no pretende estar limitada por los siguientes ejemplos en los que todas las partes y porcentajes están en peso a no ser que se especifique otra cosa.

EJEMPLOS

En los ejemplos los contenidos en grupos alofanato están basados en el contenido teórico suponiendo una conversión al 100% de los grupos uretano a grupos alofanato.

5

Alcohol de siloxano 0411 –

Un alcohol de polidimetilsiloxano, que se inicia con butilo, se termina con carbinol, que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 (disponible de Chisso Corp. como Silaplane FM-0411).

10

Alcohol de siloxano 4411

Un diol de polidimetilsiloxano, que se termina con carbinol, que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000 (disponible de Chisso Corp. como Silaplane FM-4411).

15

Poliisocianato 3400

Un poliisocianato que contiene grupo isocianurato y uretdiona preparado con diisocianato de 1,6-hexametileno y que tiene un contenido en isocianato del 21,5%, un contenido en diisocianato monomérico de <0,50%, una viscosidad a 25°C de 200 mPa.s y una tensión superficial de 0,0004 N/cm² (disponible de Bayer Material Science como Desmodur N 3400).

20

Poliisocianato 3600

Un poliisocianato que contiene grupo isocianurato y uretdiona preparado con diisocianato de 1,6-hexametileno y que tiene un contenido en isocianato del 22,8%, un contenido en diisocianato monomérico de <0,25%, una viscosidad a 25°C de 1145 mPa.s y una tensión superficial de 0,00045 N/cm² (disponible de Bayer Material Science como Desmodur N 3600).

25

Poliisocianato 2410

Un poliisocianato que contiene grupo isocianurato e iminoxadiazina diona preparado con diisocianato de 1,6-hexametileno y que tiene un contenido en isocianato del 23,6%, un contenido en diisocianato monomérico de <0,30%, una viscosidad a 25°C de 640 mPa.s y una tensión superficial de 0,0004 N/cm² (disponible de Bayer Material Science como Desmodur XP 2410).

30

35

Poliisocianato 4470

Un poliisocianato que contiene grupo isocianurato preparado con diisocianato de isoforona, y que tiene un contenido en isocianato de 11,9%, un contenido en diisocianato monomérico de <0,50%, una viscosidad a 25°C de 670 mPa.s y una tensión superficial de 5 0,0004 N/cm² como solución al 70% en acetato de n-butilo (disponible de Bayer Material Science como Desmodur Z 4470 BA).

Poliisocianato 3200

10 Un poliisocianato que contiene grupo biuret preparado con diisocianato de 1,6-hexametileno y que tiene un contenido en isocianato del 23%, un contenido en diisocianato monomérico de <0,70%, una viscosidad a 25°C de 1750 mPa.s y una tensión superficial de 0,00047 N/cm² (disponible de Bayer Material Science como Desmodur N 3200).

Tensión superficial de muestras de líquidos

15 Se usó la técnica de la placa de Wilhelmy (láminas de vidrio sometidas a la llama) para determinar la tensión superficial. Se analizaron muestras con un analizador Cahn DCA 312 de ángulo de contacto dinámico. Todas las muestras fueron agitadas antes del análisis.

Energía superficial de muestras de películas

20 Se midieron los ángulos de avance de agua y yoduro de metileno, disolventes polares y no polares respectivamente, usando un goniómetro de Rame–Hart. Se calcularon las energías superficiales totales de sólidos, incluyendo los componentes polares y dispersivos, usando los ángulos de avance de acuerdo con el procedimiento de Owens Wendt.

Ejemplo 1 – Preparación de mezcla de poliisocianatos 1

Se cargaron 693 g (3,76 eq., en base al valor titulado real) de Poliisocianato 3600 y 7 g (0,007 eq) de Alcohol de Siloxano 0411 a un matraz de fondo redondeado de 3 bocas de 1 litro provisto de agitación mecánica, un condensador de agua fría, manta calefactora, y entrada de N₂. Una vez agitada la reacción y calentada a 110°C, se cargaron un total de 0,10 g de octoato de estaño a la mezcla. Después de la cocción durante 5 horas a 110°C, el contenido en NCO alcanzó el valor teórico del 22,46%, se retiró el calor y se aplicó un baño frío de agua/hielo. La viscosidad fue 1320 mPa.s a 25°C y la energía superficial del líquido fue 0,000226 N/cm².

Ejemplos 2 – 10 Preparación de mezclas de poliisocianatos 2 – 10

35 Se prepararon otras mezclas de poliisocianatos de forma similar al Ejemplo 1 usando

diferentes poliisocianatos y diferentes tipos y cantidades de siloxanos. Se uso isobutanol en un ejemplo de comparación para mostrar que es necesario el alcohol de siloxano para proporcionar baja energía superficial. Los Ejemplos de Comparación 4 y 5 usan los mismos equivalentes de alcohol que los Ejemplos 1 y 2, respectivamente. Los detalles de los Ejemplos 5 1 – 10 se exponen en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo	1	2	3	4 (Comp.)	5 (Comp.)
Poliisocianato	3600	3600	3600	3600	3600
Alcohol	0411	0411	0411	i–butanol	i–butanol
% peso –OH	1	10	1	0,1	0,8
% Eq. –OH	0,19	1,9	0,37	0,19	1,9
% NCO	22,46	19,73	22,22	22,49	21,46
% SiO	0,5	4,6	0,5	0,0	0,0
% Alofanato	0,1	0,9	0,1	0,1	1,1
Viscosidad, mPa.s a 25	1320	2570	1770	1700	2410
Tensión superficial, N/ cm ²	0,000226	0,000229	0,000256	0,000454	0,000453

Ejemplo	6	7	8	9	10
Poliisocianato	3400	2410	2410	4470	4470
Alcohol	0411	0411	0411	0411	0411
% peso –OH	1	1	1	1	10
% Eq. –OH	0,19	0,19	0,19	0,26	2,6
% NCO	21,10	22,28	22,77	11,63	10,67
% SiO	0,5	0,5	0,5	0,4	3,6
% Alofanato	0,1	0,1	0,1	0,1	0,7
Viscosidad, mPa.s a 25	140	890	890	780	740
Tensión superficial, N/ cm ²	0,000234	0,000231	0,000225	0,000271	0,000248

Ejemplos 11 – 14 – Preparación de revestimientos de curado por humedad

Se prepararon revestimientos de curado por humedad diluyendo las mezclas de poliisocianatos que se exponen en la Tabla 2 con acetato de etilo hasta que se obtiene una viscosidad de aproximadamente 200 mPa.s y añadiendo luego el 1% en peso de dilaurato de dibutil estaño, en base a sólidos. Los revestimientos se extendieron sobre paneles de poliolefina termoplásticos (TPO) convencionales usando un bastidor de extensión de 0,10 mm. Los revestimientos se curaron durante la noche sobre la mesa del laboratorio en condiciones de ambiente. Los detalles de los Ejemplos 11 – 14 se exponen en la Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo	11	12	13	14
Mezcla de poliisocianato del Ejemplo	1	2	4	5
% SiO de mezcla de poliisocianato	0,5	4,6	0,0	0,0
% Alofanato de mezcla de poliisocianato	0,1	0,9	0,1	1,1
Mezcla de poliisocianatos, g	20	20	20	20
Disolvente, g	2,2	5,0	2,2	3,5
Catalizador, g	0,2	0,2	0,2	0,2
Energía superficial, N/cm ²	0,00021	0,00022	0,00036	0,00042

Ejemplos 15 – 18 – Preparación de composiciones de revestimiento de dos componentes

5 Se prepararon composiciones de revestimiento de dos componentes mezclando las mezclas de poliisocianatos que se exponen en la Tabla 3 con un poliéster poliol trifuncional (Desmophen 670A-80, disponible de Bayer Material Science LLC), en una relación de equivalentes de NCO:OH de 1,05:1,00 y añadiendo 0,05 g de dilaurato de dibutilestaño por cada cien partes de combinación de poliisocianato/poliol. Se usó un bastidor de extensión de 10 0,10 mm para extender revestimientos sobre paneles de poliolefina termoplástica (TPO) convencionales. Los revestimientos se curaron durante toda la noche sobre la mesa del laboratorio en condiciones de ambiente. Los detalles de los Ejemplos 15 – 18 se exponen en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo	15	16	17	18
Mezcla de poliisocianato del Ejemplo	1	2	4	5
% SiO de mezcla de poliisocianato	0,5	4,6	0,0	0,0
% Alofanato de mezcla de poliisocianato	0,1	0,9	0,1	1,1
Mezcla de poliisocianatos, g	5	5	5	5
Poliol, g	12,63	11,54	12,56	12,05
Catalizador, g	0,01	0,01	0,01	0,01
Energía superficial, N/cm ²	0,000151	0,000153	0,000392	0,000339

Ejemplos 19 – 25 – Uso de mezclas de poliisocianatos 2 y 4 como concentrados

Se mezclaron a mano 1 g de mezclas de poliisocianatos de los Ejemplos 1, 2, 4, 5 y 10 5 con 9 g de los poliisocianatos sin modificar expuestos en la Tabla 4. Las mezclas de poliisocianatos resultantes poseían valores de tensión superficial bajos, que demuestran que las mezclas de poliisocianatos de acuerdo con la invención se podían usar como concentrados para diluir poliisocianatos sin modificar. Los detalles se exponen en la Tabla 4.

TABLA 4

Ejemplo	19	20	21	22	23 (Comp)	24	25 (Comp)
Mezcla de Poliisocianato del Ejemplo	2	2	2	10	5	1	4
Mezcla de poliisocianatos, g	1	1	1	1	1	1	1
Poliisocianato sin modificar	3600	3200	3400	4470	3600	3600	3600
Peso, g	9	9	9	9	9	9	9
% SiO de combinación	0,5	0,5	0,5	0,4	0,0	0,05	0,0

% Alofanato de combinación	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01
Energía superficial, N/cm ²	0,00023	0,00023	0,00022	0,00026	0,00045	0,00025	0,00045

Estos datos muestran que las mezclas de poliisocianatos de los Ejemplos 1, 2 y 10 se pueden diluir con poliisocianatos sin modificar, que no contienen grupos siloxano, y todavía proporcionan tensión superficial baja. La dilución de los poliisocianatos de comparación de los Ejemplos 4 y 5 con los mismos poliisocianatos sin modificar no cambió la tensión superficial alta.

Ejemplos 26 – 31 – Preparación de revestimiento de curado por humedad

Se prepararon revestimientos de curado por humedad diluyendo las mezclas de poliisocianatos expuestas en la Tabla 5 con acetato de etilo hasta que se consiguió una viscosidad de aproximadamente 200 mPa.s y añadiendo luego el 1% en peso de dilaurato de dibutilestaño, en base a sólidos. Los revestimientos se extendieron sobre paneles de poliolefina termoplásticos (TPO) convencionales usando un bastidor de extensión de 0,10 mm. Los revestimientos se curaron durante la noche sobre la mesa del laboratorio en condiciones de ambiente. Los detalles de los Ejemplos 26 – 31 se exponen en la Tabla 5.

15

TABLA 5

Ejemplo	26	27 comp	28	29 comp	30	31 comp
Mezcla de poliisocianato del Ejemplo	2	5	1	4	19	23
% SiO de mezcla de poliisocianato	4,6	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0
% Alofanato de mezcla de poliisocianato	0,9	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Mezcla de poliisocianatos, g	20	20	20	20	20	20
Disolvente, g	2,2	3,5	2,2	2,2	2,2	2,2
Catalizador, g	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Energía superficial, N/cm ²	0,00022	0,00042	0,00021	0,00036	0,00022	0,00022

Estos datos muestran que los revestimientos de curado por humedad hechos a partir de mezclas de poliisocianatos, que se prepararon a partir de concentrados, tenían la misma energía superficial baja que los revestimientos hechos a partir de mezclas de poliisocianatos, que se realizaron directamente con las mismas cantidades de grupos siloxano. Los 5 revestimientos preparados a partir de los poliisocianatos de comparación tenían energía superficial alta.

Ejemplos 32 – 37 – Preparación de composiciones de revestimiento de dos componentes

10 Se prepararon composiciones de revestimiento de dos componentes mezclando las mezclas de poliisocianatos que se exponen en la Tabla 6 con un poliéster poliol trifuncional (Desmophen 670A-80, disponible de Bayer Material Science LLC), en una relación de equivalentes de NCO:OH de 1,05:1,00 y añadiendo 0,05 g de dilaurato de dibutilestaño por cada cien partes de combinación de poliisocianato/poliol. Se usó un bastidor de extensión de 15 0,10 mm para extender revestimientos sobre paneles de poliolefina termoplástica (TPO) convencionales. Los revestimientos se curaron durante toda la noche sobre la mesa del laboratorio en condiciones de ambiente. Los detalles de los Ejemplos 32 – 37 se exponen en la Tabla 6.

20

TABLA 6

Ejemplo	32	32 comp	34	35 comp	36	37 comp
Poliiocianato del Ejemplo	2	5	1	4	19	23
% SiO de poliisocianato	4,6	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0
% Alofanato de poliisocianato	0,9	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Poliisocianato, g	5	5	5	5	5	5
Catalizador, g	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Energía superficial, N/cm ²	0,00015	0,00034	0,000115	0,00039	0,00014	0,00039

Estos datos muestran que los revestimientos hechos a partir de composiciones de revestimiento de dos componentes que contienen mezclas de poliisocianatos, que se prepararon a partir de concentrados, tenían la misma energía superficial baja que los revestimientos hechos a partir de composiciones de revestimiento de dos componentes que 5 contienen mezclas de poliisocianatos, que se realizaron directamente con las mismas cantidades de grupos siloxano. Los revestimientos preparados a partir de los poliisocianatos de comparación tenían energía superficial alta.

Aunque la invención se ha descrito con detalle en lo anterior con la finalidad de ilustración, se ha de entender que tal detalle es solamente para esta finalidad y que los 10 expertos en la técnica pueden hacer variaciones en la misma sin apartarse del espíritu y alcance de la invención excepto en la forma limitada por las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de poliisocianatos

5 i) que tiene un contenido en NCO del 5% hasta el 35% en peso y un contenido en diisocianato monomérico de menos del 3% en peso, y preparada a partir de un aducto de poliisocianato que contiene grupos isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alofanato, iminooxadiazina diona, carbodiimida, acilurea, y/o oxadiazina triona.

10 ii) que contiene grupos alofanato en una cantidad tal que existen más equivalentes de grupos alofanato que grupos uretano, y de tal forma que la mezcla de poliisocianato permanece estable y homogénea en almacenamiento durante 1 mes a 25°C y

15 iii) que contiene grupos siloxano (calculado como SiO, PM 44) en una cantidad del 0,002% al 50% en peso.

En la que los porcentajes precedentes están basados en el contenido en sólidos de la mezcla de poliisocianatos y en la que los grupos siloxano se incorporan haciendo reaccionar un grupo isocianato del aducto de poliisocianato con un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo unidos directamente a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano.

20 2. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 1 en la que los grupos siloxanos se incorporan haciendo reaccionar un grupo isocianato con un compuesto que contiene un grupo hidroxilo unido directamente a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano.

25 3. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 1 en la que dicho aducto de poliisocianato comprende un poliisocianato que contiene un grupo isocianurato preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno o diisocianato de isoforona.

30 4. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 2 en la que dicho aducto de poliisocianato comprende un poliisocianato que contiene un grupo isocianurato preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno o diisocianato de isoforona.

5. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 1 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene del 0,2% al 10% en peso, en base a sólidos, de grupos siloxano.

35 6. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 2 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene del 0,2% al 10% en peso, en base a sólidos, de grupos siloxano.

7. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 3 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene del 0,2% al 10% en peso, en base a sólidos, de grupos siloxano.

8. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 4 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene del 0,2% al 10% en peso, en base a sólidos, de grupos siloxano.

9. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 1 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene del 10% al 40% en peso, en base a sólidos, de grupos siloxano.

10 10. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 2 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene del 10% al 40% en peso, en base a sólidos, de grupos siloxano.

11. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 3 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene del 10% al 40% en peso, en base a sólidos, de grupos siloxano.

15 12. La mezcla de poliisocianatos de la reivindicación 4 en la que la mezcla de poliisocianatos contiene del 10% al 40% en peso, en base a sólidos, de grupos siloxano.

20 13. Un procedimiento para la producción de una mezcla de poliisocianatos

i) que tiene un contenido en NCO del 5% hasta el 35% en peso y un contenido en diisocianato monomérico de menos del 3% en peso, y preparada a partir de un aducto de poliisocianato que contiene isocianurato, uretdiona, biuret, uretano, alofanato, iminoxadiazina diona, carbodiimida, acilurea, y/o grupos oxadiazina triona.

25 ii) que contiene grupos alofanato en una cantidad tal que existen más equivalentes de grupos alofanato que grupos uretano, y de tal forma que la mezcla de poliisocianato permanece estable y homogénea en almacenamiento durante 1 mes a 25°C y

iii) que contiene grupos siloxano (calculado como SiO, PM 44) en una cantidad del 0,002% al 50% en peso.

30 en la que los porcentajes precedentes están basados en el contenido en sólidos de la mezcla de poliisocianatos, que comprende

a) hacer reaccionar una porción de los grupos isocianato del aducto de poliisocianato con 0,01 a 500 milimoles, por mol de aducto de poliisocianato, de un compuesto que contiene uno o más grupos hidroxilo unidos directamente a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano para formar grupos uretano,

b) la adición de un catalizador de alofanatización antes, durante o después de la etapa a),

c) la conversión de una cantidad suficiente de los grupos uretano formados en la etapa a) en grupos alofanato para satisfacer las necesidades de ii), y

5 d) la terminación de la reacción de alofanatización en el contenido en NCO deseado por medio de la adición de un veneno del catalizador y/o por medio de la desactivación térmica del catalizador y la recuperación de la mezcla de poliisocianato sin eliminar los diisocianatos monoméricos.

10 14. El procedimiento de la reivindicación 13 en el que los grupos siloxanos están incorporados haciendo reaccionar un grupo isocianato con un compuesto que contiene un grupo hidroxilo unido directamente a un átomo de carbono y uno o más grupos siloxano.

15 15. El procedimiento de la reivindicación 13 en el que dicho aducto de poliisocianato comprende un poliisocianato que contiene un grupo isocianurato preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno o diisocianato de isoforona.

20 16. El procedimiento de la reivindicación 14 en el que dicho aducto de poliisocianato comprende un poliisocianato que contiene un grupo isocianurato preparado a partir de diisocianato de 1,6-hexametileno o diisocianato de isoforona.

25 17. Una composición de revestimiento de uno o dos componentes que contiene la mezcla de poliisocianato de la reivindicación 1, opcionalmente bloqueado por medio de agentes de bloqueo para grupos isocianato, y opcionalmente un compuesto que contiene grupos reactivos isocianato.