



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0515235-6 B1

(22) Data do Depósito: 02/09/2005

(45) Data de Concessão: 27/09/2016



(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLIISOCIANATO BLOQUEADO TERMICAMENTE DISSOCIATIVO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO E PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIISOCIANATO BLOQUEADO TERMICAMENTE DISSOCIATIVO.

(51) Int.Cl.: C08G 18/79; C08G 18/80; C08G 18/75; C09D 175/04

(30) Prioridade Unionista: 03/09/2004 US 60/607,107

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES, INC.

(72) Inventor(es): JORGE JIMENEZ, DEBKUMAR BHATTACHARJEE, JOHN N. ARGYROPOULOS

"COMPOSIÇÃO DE POLIISOCIANATO BLOQUEADO TERMICAMENTE DISSOCIATIVO, COMPOSIÇÃO DE REVESTIMENTO E PROCESSO PARA PREPARAR UMA COMPOSIÇÃO DE POLIISOCIANATO BLOQUEADO TERMICAMENTE DISSOCIATIVO".

[001] A presente invenção refere-se à poliisocianatos bloqueados contendo grupos isocianurato derivados de bis(isocianatometil)ciclohexano, um processo para a preparação de tais poliisocianatos bloqueados e os usos dos mesmos.

[002] Isocianatos mascarados ou bloqueados foram usados extensivamente como agentes reticulantes em composições aquosas e base solvente e são usados particularmente em revestimentos de poliuretano bi-componentes. Poliisocianatos bloqueados contendo anéis isocianurato são correntemente usados em aplicações de revestimentos em pó e aplicações baseadas em soluções para produzir películas e revestimentos de alto desempenho. O uso de isocianuratos baseados em isocianatos alifáticos cíclicos, tais como diisocianato de hexametileno (HDI) é limitado devido à baixa Tg de tais produtos. Produtos baseados em diisocianato de isoforona (IPDI) são semelhantemente limitados como produtos baseados em IPDI enquanto que tendo boa dureza geralmente têm baixa resistência ao impacto (flexibilidade).

[003] Daí continua a existir uma necessidade de novos poliisocianatos bloqueados que tenham uma boa Tg apropriados para aplicações em revestimentos em pó, que possam ser usado em aplicações base solvente e que dêem revestimentos com bom equilíbrio entre dureza e flexibilidade.

[004] A presente invenção provê uma composição de poliisocianato bloqueado termicamente dissociativo contendo

parcelas isocianurato sendo que o isocianurato é o produto de reação de bis(isocianatometil)ciclohexano sendo que o bis(isocianatometil)ciclohexano é uma mistura compreendendo dois ou mais dentre cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianato metil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil) ciclohexano, trans-1,4-bis(isocianato metil)ciclohexano com a ressalva de que a composição tenha pelo menos 5 por cento em peso do isômero 1,4.

[005] Em uma outra concretização, a invenção é uma composição de revestimento compreendendo (a) uma composição de isocianurato bloqueado conforme dado acima e (b) um composto de poli-hidroxila. Tal composição poderá ser usada em formulações para revestimentos em pó convencionais ou em aplicações de revestimentos base solvente.

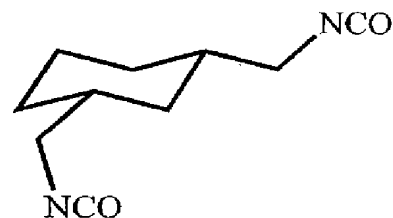
[006] A invenção provê ainda um método para produzir uma composição de isocianurato compreendendo a reação de um poliisocianato com um agente bloqueador termicamente dissociativo a uma razão de isocianato para grupo reativo a isocianato no agente bloqueador para bloco menor que 40 por cento dos grupos isocianato e então ciclizando o poliisocianato na presença de um catalisador de trimerização, desativar o catalisador de trimerização quando for alcançado o desejado grau de ciclização, sendo que o isocianurato é derivado de dois ou mais dentre cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,4-bis(isocianato metil)ciclohexano com a ressalva de que a composição tenha pelo menos 5 por cento em peso do isômero 1,4.

[007] As composições de isocianato bloqueado contendo

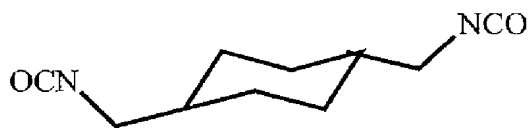
isocianuratos da presente invenção são preparadas a partir de bis(isocianatometil)ciclohexano. Preferivelmente, o isocianato compreende dois ou mais dentre cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano com a ressalva de que a composição tenha pelo menos 5 por cento em peso do isômero 1,4. Em uma concretização preferida, a composição contém uma mistura de isômeros 1,3- e 1,4-. Os diisocianatos cicloalifáticos preferidos são representados pelas fórmulas I a IV:



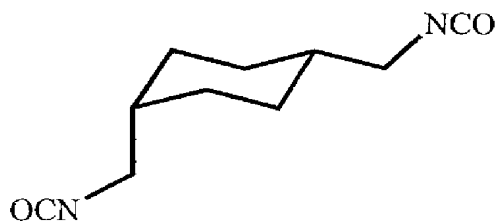
Fórmula I
trans-1,3-bis
(isocianatometil)
ciclohexano



Fórmula II
cis-1,3-bis(isocianato
metil)ciclohexano



Fórmula III
trans-1,4-bis(isocianatometil)
ciclohexano



Fórmula IV
cis-1,4-bis(isocianato
metil)ciclohexano

Estes diisocianatos cicloalifáticos podem ser usados em mistura conforme manufaturados, por exemplo, da reação de Diels-Alder de butadieno e acrilonitrila, subsequente

hidroformilação, então a aminação redutiva de maneira a formar a amina, isto é, cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianato metil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,4-bis(isocianato metil)ciclohexano, seguido da reação com fosgênio para formar a mistura de diisocianato cicloalifático. A preparação do bis(aminometil)ciclohexano é descrita na patente U.S. nº 6.252.121.

[008] Em uma concretização, a composição de isocianato bloqueado com isocianurato é misturada com monômeros de diisocianatos cicloalifáticos bloqueados mencionados acima. Preferivelmente, a mistura de poliisocianatos bloqueados contém pelo menos 20 por cento p/p da composição de isocianato bloqueado com isocianurato e mais preferivelmente pelo menos 30 por cento p/p de composição de isocianato bloqueado com isocianurato.

[009] Em uma concretização, a composição de isocianato bloqueado com isocianurato é derivada de uma mistura contendo de 5 a 90 por cento p/p dos isômeros 1,4-. Preferivelmente, a mistura isomérica compreende 10 a 80 por cento p/p dos isômeros 1,4. Mais preferivelmente pelo menos 20, o mais preferivelmente pelo menos 30 e ainda mais preferivelmente pelo menos 40 por cento em peso dos isômeros 1,4-.

[0010] Opcionalmente, outros isocianatos alifáticos ou alicíclicos multi-funcionais poderão ser usados na mistura reagente para produzir o trímero. Ilustrativos de tais isocianatos são diisocianatos de 2,4- e 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianatos de meta- e para-fenileno, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 1,6-

hexametileno, bis(2-isocianato)fumarato, diisocianato de 4,4'-diciclohexanometileno, diisocianato de 1,5-tetrahidronaftileno, e diisocianato de isoforona. As quantidades mínimas de outros isocianatos multi-funcionais poderão variar de 0,1 por cento a 50 por cento ou mais, preferivelmente de 0 por cento a 40 por cento, mais preferivelmente de 0 por cento a 30 por cento, ainda mais preferivelmente de 0 por cento a 20 por cento e o mais preferivelmente de 0 por cento a 10 por cento em peso do isocianato poli-funcional total usado na formulação. Monômeros bloqueados destes isocianatos também poderão ser adicionados à composição.

[0011] Devido às proporções definidas dos isômeros, os poliisocianatos de isocianurato da presente invenção têm propriedades vantajosas, tais como uma alta reatividade. Em adições, revestimentos preparados com tais poliisocianatos de isocianurato exibem razões de dureza Vickers para impacto Gardner melhoradas, dando um bom balanço entre dureza e flexibilidade comparativamente com isocianatos alifáticos convencionais.

[0012] Os agentes bloqueadores para uso na presente invenção geralmente contêm um hidrogênio ativo (hidrogênio ligado a oxigênio, enxofre ou nitrogênio) que irá reagir com os diisocianatos e o produto é reversível, isto é, desbloqueia-se, termicamente. Agentes bloqueadores representativos são derivados selecionados dentre oximas, lactamas, fenóis, metilenos ativos, pirazóis, mercaptanas, imidazóis, aminas, iminas, triazóis, hidroxil aminas, e alquil monoálcoois alifáticos, cicloalifáticos ou aromáticos.

[0013] Oximas adequadas incluem, por exemplo,

metiletilcetona oxima, metiletil cetoxima, acetona oxima, acetaldoxima, formaldoxima, e ciclohexanona oxima.

[0014] Exemplos representativos de lactamas incluem ϵ -caprolactama, γ -butirolactama, δ -valerolactama, e pirrolidona. Outras lactamas que poderão ser usadas como agente bloqueador são aquelas descritas na patente U.S. n° 4.150.211, aqui incorporada por referência.

[0015] Exemplos de derivados de fenol incluem fenol, cresol, etilfenol, butilfenol, nonilfenol, dinonilfenol, fenol estirenado, e ésteres de ácido hidroxibenzóico.

[0016] Agentes bloqueadores contendo derivados ativos de metileno representativos que poderão ser usados incluem malonato de dietila, acetoacetato de metila, acetoacetato de etila, e acetilacetona.

[0017] Exemplos de agentes bloqueadores de amina são difenilamina, anilina e carbazol. Exemplos de agente bloqueadores de imina incluem etilenoimina e polietilenoimina.

[0018] Agentes bloqueadores de pirazóis que poderão ser usados na presente invenção estão descritos na patente U.S. n° 5.246.557, aqui incorporada por referência, e incluem agentes bloqueadores de pirazóis substituídos com alquila, tais como 3,5-dimetil pirazol.

[0019] Mercaptanas representativas incluem butil mercaptana e dodecil mercaptana.

[0020] Exemplos de agentes bloqueadores de imidazol incluem imidazol, 2-metilimidazol, e 2,5-dimetilimidazol.

[0021] Exemplos de triazóis incluem compostos tais como 1,2,4-triazol, 1,2,3-benzotriazol, 1,2,3-tolil triazol, 4,5-difenil-1,2,3-triazol e triazol substituído com alquila, tal

como 3,5-dimetil-1,2,4-triazol. Etanol amina e propanol amina são exemplos de hidroxil amins que poderão ser empregadas como agentes bloqueadores adequados. Monoálcoois alifáticos representativos para uso como agentes bloqueadores incluem álcoois de metila, de etila, de cloroetila, de propila, de butila, de amila, de hexila, de heptila, de octila, de nonila, 3,3,5-trimetilhexanol, de decila, e de laurila. Álcoois cicloalifáticos adequados incluem, por exemplo, ciclopentanol e ciclohexanol. Exemplos de alquilálcoois aromáticos incluem fenilcarbinol e metilfenilcarbinol.

[0022] Agentes bloqueadores preferidos para uso na presente invenção são oximas, fenóis, imidazóis, e compostos ativos de metileno.

[0023] Para a preparação dos poliisocianatos contendo grupos isocianurato, os diisocianatos são ciclizados na presença de um catalisador de trimerização e, caso desejado, na presença de solventes e/ou assistentes, tais como cocatalisadores, vantajosamente a altas temperaturas, até que o desejado teor de isocianato (NCO) tenha sido alcançado. A reação é então terminada desativando-se o catalisador. Caso desejado, o excesso de diisocianato monomérico é retirado por separação, preferivelmente por destilação com o auxílio de um evaporador de película fina. Dependendo do tipo e da quantidade de catalisadores usados, e das condições de reação usadas, são obtidas misturas de poliisocianatos contendo grupos isocianurato que poderão ter diferentes teores de grupos isocianurato ou isocianatos oligoméricos. Conforme usado aqui, o termo trímico geralmente se refere a moléculas contendo uma ou mais estruturas anelares de isocianurato. Para os propósitos desta invenção, um isocianato contendo uma

estrutura anelar de isocianurato é referida aqui como IR1. Moléculas contendo duas estruturas anelares de isocianurato são referidas aqui como IR2. Como uma classe geral, salvo afirmação em contrário, compostos contendo 2 ou mais anéis de isocianurato baseados nos poliisocianatos da presente invenção são referidos como trímeros oligoméricos.

[0024] Exemplos de catalisadores de trimerização são aminas terciárias, fosfinas, alcóxidos, óxidos metálicos, hidróxidos, carboxilatos e compostos organometálicos. Exemplos de catalisadores de trimerização que se mostraram altamente eficazes são hidróxido de trialquilamônio, tris-(N,N-dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotriazinas e sais orgânicos de ácidos fracos contendo grupos tetralquilamônio ou grupos hidroxialquilamônio, por exemplo, tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotriazina, 2-etilhexanoato de trimetil-N-w-hidroxipropilamônio e hexanoato de N'N-dimetil-N-hidroxietil-N-2-hidroxipropilamônio. Devido às suas preparação e purificação simples, catalisadores de trimerização preferidos são sais de trialquilhidroxialquilamônio, por exemplo, para-ter-butilbenzoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamônio e, em particular, 2-etilhexanoato de N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamônio. Catalisadores de trimerização que também podem causar a formação grupos uretediona e grupos isocianurato oligoméricos como sub-produtos, são geralmente usados em uma quantidade de 0,001 a 0,5 por cento em peso, preferivelmente de 0,005 a 0,1 por cento em peso, com base no peso do diisocianato. O trímero também poderá ser produzido com o uso de um catalisador heterogêneo.

[0025] Alternativamente, o trímero de isocianurato pode

ser preparado por trimerização com um catalisador heterogêneo, vide, por exemplo, WO 93/18014. O controle adequado do suporte sólido poderá resultar na formação de uma mistura oligomérica de trímeros de isocianurato com uma polidispersidade muito estreita, isto é, um produto contendo menos que 50 por cento de IR1 e mais que 25 por cento de IR2, preferivelmente menos que 40 por cento de IR1 e mais que 30 por cento de IR2. Este tipo de distribuição provê produtos com alto peso molecular médio com baixa viscosidade.

[0026] Após a desejada quantidade de grupos isocianurato ter-se formado, que pode ser analiticamente determinado por determinação do teor de NCO da mistura reagente, o catalisador de trimerização é geralmente desativado. Exemplos de desativadores adequados são ácidos orgânicos e inorgânicos os correspondentes haletos ácidos e agentes alquilantes. Exemplos específicos de desativadores incluem ácido fosfórico, ácido monocloroacético, ácido dodecilbenzenossulfônico, cloreto de benzoíla, sulfato de dimetila, e fosfato de dibutila. Os desativadores poderão ser empregados em uma quantidade de 1 a 200 por cento molares, preferivelmente de 20 a 100 por cento molares, com base na quantidade de catalisador de trimerização. O catalisador também poderá ser desativado por termólise. Temperaturas de desativação térmica típicas são maiores que 130°C e mais baixas que as temperaturas de decomposição do isocianato, geralmente menores que 200°C.

[0027] Para a preparação do isocianurato, o diisocianato orgânico é parcialmente ciclizado a 30 a 120°C, preferivelmente de 60 a 110°C, na presença dos catalisadores de trimerização, vantajosamente sob uma atmosfera de gases

que são inertes sob as condições de reação, por exemplo, nitrogênio. Geralmente, a reação de ciclização é realizada de maneira a deixar um teor de monômero de menos que 80 por cento. Preferivelmente, a reação é realizada de maneira a dar um teor de monômero de menos que 70 por cento. Geralmente a altas conversões a quantidade de monômero permanecendo na mistura reagente é de entre 20 e 40 por cento. Mais preferivelmente, a reação é realizada de maneira tal a dar um teor de monômero final de menos que 65 por cento. O teor de NCO desejado da mistura reagente (isto é, trímero e monômero não reagido) é geralmente de 20 a 40 por cento em peso. Preferivelmente o desejado teor de NCO da mistura reagente é de 22 a 38 por cento em peso, e mais preferivelmente de 23 a 35 por cento em peso. Após o desejado teor de NCO ter sido alcançado, o catalisador de trimerização é desativado e a formação de isocianurato é assim terminada. Após a remoção do monômero não reagido, o teor de NCO do trímero e oligômeros de trímero (IR1, IR2 e oligômeros superiores) é geralmente de 12 a 30 por cento em peso, e mais preferivelmente de 15 a 21 por cento em peso do poliisocianato de isocianurato.

[0028] O produto de reação conterá espécies monoméricas, por exemplo, isocianuratos tendo uma única estrutura anelar, bem como espécies oligoméricas, por exemplo, isocianuratos tendo duas ou mais estruturas anelares. Preferivelmente IR1 estará presente na composição de 20 a 80 por cento em peso da composição. Mais preferivelmente, o teor de IR1 é de 25 a 70 por cento em peso da composição. O mais preferivelmente, o teor de IR1 é de 25 a 65 por cento em peso da composição. Em algumas aplicações, poderá ser desejado que o teor de IR1 seja de 30 a 60 por cento em peso da composição. Geralmente a

composição conterà de 5 a 40 por cento em peso de IR2. Não é necessário que os componentes IR1 e IR2 sejam 100 da composição uma vez que oligômeros superiores também poderão estar presentes.

[0029] É geralmente preferido produzir uma mistura oligomérica do trímero de isocianato alifático (isocianurato) com uma funcionalidade média maior que 3,0. A funcionalidade média do trímero é controlada pelo grau de conversões do monômero e escolha do catalisador. A funcionalidade da composição final pode ser reduzida pela adição de monômero bloqueado conforme descrito aqui.

[0030] Para a presente invenção, diferentes poliisocianatos poderão ser misturados antes da etapa de trimerização, ou trímeros e oligômeros superiores dos isômeros individuais poderão ser formados e então misturados entre si. Por exemplo, trímeros e oligômeros superiores dos isômeros 1,3- e 1,4- do bis(isocianatometil)ciclohexano) poderão ser produzidos separadamente e os produtos misturados, ou os isômeros 1,3- e 1,4- poderão estar presentes juntos antes da etapa de trimerização. De uma maneira semelhante, os poliisocianatos de isocianurato contendo isocianatos multi-funcionais outros que não o bis(isocianatometil)ciclohexano poderão ser produzidos tendo outros isocianatos multi-funcionais presentes antes da trimerização ou ser produzidos separadamente e misturados com os poliisocianatos de isocianurato produzidos a partir dos isômeros do bis(isocianatometil)ciclohexano. É geralmente preferido produzir poliisocianatos de isocianuratos a partir dos isômeros 1,3- e 1,4- quando ambos os isômeros estão presentes na mistura reagente inicial. Também é preferido que

quaisquer outros isocianatos multi-funcionais estejam presentes antes do início da ou durante a reação de trimerização.

[0031] Em uma concretização da presente invenção, é preferido usar como o poliisocianato inicial uma mistura de monômeros de 1,3- e 1,4- bis(isocianatometil)ciclohexano com um isocianato cíclico ou alicíclico adicional. Em uma concretização, os monômeros de 1,3- e 1,4- bis(isocianatometil)ciclohexano são usados em combinação com diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) ou uma mistura destes. Quando HDI e IPDI são usados como um isocianato adicional em adição ao bis(isocianatometil)ciclohexano, HDI e/ou IPDI é(são) adicionado(s) em uma quantidade de até cerca de 50 por cento em peso do isocianato poli-funcional total. Preferivelmente, o HDI e/ou o IPDI é(são) adicionado(s) em uma quantidade que compreenda até cerca de 40 por cento em peso do isocianato poli-funcional total. Mais preferivelmente, o HDI e/ou o IPDI é(são) adicionado(s) de maneira tal a compreender até 30 por cento em peso do isocianato poli-funcional total.

[0032] A produção dos poliisocianatos de isocianuratos da presente invenção é preferivelmente feita na ausência de um solvente. Caso desejado poderá ser usado um solvente que seja inerte aos respectivos materiais de partida. Preferência é dada a usar solventes orgânicos tais como éter de dietila, tetrahidrofurano, acetona, 2-butanona, metil isobutil cetona, acetato de etila, acetato de butila, benzeno, tolueno, clorobenzeno, o-diclorobenzeno, xileno, acetato de metoxietila, acetato de metoxipropila, 3-etoxi-propionato de etila, dimetilformamida, dimetilacetamida, ou nafta solvente.

[0033] O poliisocianato contendo grupos isocianurato é reagido com uma quantidade estequiométrica de agente bloqueador, isto é, um mol de NCO por mol de grupo reativo a NCO no agente bloqueador, a temperaturas de 100 a 200°C, preferivelmente de 120 a 160°C. Preferivelmente, o agente bloqueador é adicionado em um ligeiro excesso estequiométrico, por exemplo, 1,1:1. A reação se processa exotermicamente. A taxa de conversão da reação de adição foi aumentada pela adição de um catalisador adequado. Preferivelmente, antes da etapa de bloquear, monômero residual é removido da composição de isocianato.

[0034] A reação entre o isocianato e o agente bloqueador pode ser realizada na presença de um solvente. Qualquer substância orgânica líquida leve poderá ser usada como o meio de reação (solvente) contanto a que substância não tenha funcionalidade capaz de reagir com um grupo isocianato. Exemplos de tais líquidos meios de reação orgânicos incluem aqueles listados acima como um solvente potencial para a formação da composição de isocianato. O solvente é geralmente adicionado para reduzir a viscosidade da composição de isocianurato, geralmente menos que 30 por cento p/p. A adição de um solvente geralmente intensifica a cinética da etapa de bloquear.

[0035] Também é possível preparar o poliisocianato bloqueado contendo grupos isocianurato realizando a reação de trimerização e a reação de bloquear simultaneamente.

[0036] Também é possível preparar o poliisocianato bloqueado contendo grupos isocianurato parcialmente bloqueando o monômero e subsequente trimerizando o grupo isocianato livre remanescente. Um reagente parcialmente

bloqueado intermediário é formado reagindo uma quantidade suficiente do agente bloqueador com o diisocianato orgânico para bloquear menos que 50 por cento dos grupos isocianato e, mais preferivelmente, menos que 40 por cento dos grupos isocianato. A extensão do bloqueio de isocianato poderá ser determinado por titulação de grupos isocianato. Como os isômeros 1,3- e 1,4- do bis-(isocianatometil)ciclohexano têm reatividade semelhante, o produto final conterá uma distribuição de moléculas onde todos os grupos isocianato estarão bloqueados, moléculas onde nenhum grupo isocianato estará bloqueado e moléculas onde uma fração dos grupos isocianato estará bloqueada.

[0037] Após formar o intermediário de diisocianato orgânico parcialmente bloqueado, o intermediário é trimerizado para formar um poliisocianato compreendendo uma mistura de poliisocianatos bloqueados com isocianurato e monômero bloqueado.

[0038] Os poliisocianatos bloqueados termicamente dissociativos da presente invenção poderão ser usados como componente reticulante ou endurecedor de composições de revestimento conforme ficará aparente àqueles entendidos no assunto. As composições de revestimento constituem ainda, adicionalmente ao poliisocianato bloqueado, pelo menos um composto de poli-hidróxi tendo pelo menos dois grupos hidroxila ligados.

[0039] Exemplos de compostos de poli-hidróxi para uso em composições de revestimento incluem polióis de hidrocarbonetos alifáticos, poliéter polióis, poliéster polióis, fluorpolióis e polióis acrílicos. Preferivelmente, são usados poliésteres alifáticos e polióis de acrílico.

[0040] Exemplos dos polióis de hidrocarbonetos alifáticos incluem um polibutadieno contendo um grupo hidroxila terminal e um produto hidrogenado deste. Exemplos de poliéter polióis incluem poliéter polióis obteníveis reagindo por adição óxidos de alquilenos tais como óxido de etileno e óxido de propileno individualmente ou como uma mistura dos mesmos com álcoois polihídricos, tais como glicerina e propileno glicol individualmente ou como uma mistura dos mesmos, politetrametileno glicóis, poliéter polióis obteníveis reagindo óxidos de alquilenos com compostos poli-funcionais tais como etilenodiamina e etanolamina, e assim chamados polióis poliméricos obteníveis polimerizando acrilamida, etc. usando estes poliéteres como meio.

[0041] Exemplos de poliéster polióis incluem resinas de poliéster polióis obteníveis por condensação reagindo ácidos dibásicos selecionados do grupo consistindo de ácidos carboxílicos, tais como ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dimérico, anidrido maleico, anidrido ftálico, ácido isoftálico, e ácido tereftálico individualmente ou em mistura com álcoois polihídricos selecionados do grupo consistindo de etileno glicol, propileno glicol, dietileno glicol, neopentil glicol, trimetilol propano, e glicerina individualmente ou em mistura, e policaprolactona polióis obteníveis por uma polimerização abridora de anel de ϵ -caprolactona usando álcoois polihídricos.

[0042] As resinas epóxi incluem, por exemplo, aquelas tipo novolacas, tipo metilepiclorohidrina, tipo oxirano cíclico, tipo glicidil éter, tipo glicol éter, tipo epóxi de compostos insaturados alifáticos, tipo éster de ácido graxo epoxidado, tipo éster de ácido policarboxílico, tipo aminoglicidila,

tipo halogenado e tipo resorcina, e as resinas modificadas destas resinas epóxi com amino compostos, compostos de poliamida, etc.

[0043] Os fluorpolióis incluem, por exemplo, copolímeros de fluorolefinas, e quaisquer dentre éter de ciclohexilvinila, éteres de hidroxialquilvinila, e vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos.

[0044] Os polióis acrílicos incluem, por exemplo, aqueles que são obteníveis copolimerizando monômeros acrílicos polimerizavam tendo um ou mais hidrogênios ativos em uma molécula com outros monômeros copolimerizáveis com os mesmos. Exemplos de monômeros acrílicos tendo um ou mais hidrogênios ativos em uma molécula incluem um único monômeros ou monômeros mistos selecionados do grupo consistindo de ésteres de ácido acrílico tendo hidrogênio ativo, tais como acrilato de 2-hidroxipropila e acrilato de 2-hidroxibutila, ésteres de ácido metacrílico tendo hidrogênio ativo, tais como metacrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, e metacrilato de 2-hidroxibutila, e ésteres de ácido (met)acrílico tendo hidrogênios ativos polivalentes, tais como monoésteres de ácido acrílico ou monoésteres de ácido metacrílico de glicerina e monoésteres de ácido acrílico ou monoésteres de ácido metacrílico de trimetilolpropano. Exemplos de outros monômeros copolimerizavam com os ditos monômeros incluem ésteres de ácido acrílico tais como acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de isopropila, acrilato de n-butila, e acrilato de 2-etilhexila, e ésteres de ácido metacrílico, tais como metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de isopropila, metacrilato de n-butila,

metacrilato de isobutila, metacrilato de n-hexila, metacrilato de ciclohexila, metacrilato de laurila, e metacrilato de glicidila, etc. Caso necessário, um único ou uma mistura de outros monômeros polimerizáveis, por exemplo, ácidos carboxílicos insaturados tais como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, e ácido itacônico, amidas insaturadas tais como acrilamida, N-metacrilamida e diacetonaacrilamida, estireno, viniltolueno, acetato de vinila, e acrilonitrila, podem adicionalmente ser usados em copolimerizações.

[0045] Desses polióis, especialmente preferidos são polióis acrílicos e poliéster polióis tendo um peso equivalente de 100 a 5.000, preferivelmente de 250 a 3.000 e mais preferivelmente de 500 a 2.000, e um peso molecular médio numérico de 300 a 40.000, preferivelmente de 500 a 30.000. Os polióis podem ter uma funcionalidade de 3 a 8, enquanto polióis com uma funcionalidade preferida de 2 a 4 são preferidos.

[0046] A razão equivalente dos grupos isocianato bloqueados no poliisocianato bloqueado dissociativo e os grupos hidroxila no composto de polihidróxi na composição de revestimento da presente invenção é determinada dependendo das propriedades desejadas da película de revestimento, e é geralmente na faixa de 0,4:1 a 2:1, preferivelmente na faixa de 0,5:1 a 1,5:1, mais preferivelmente a faixa é de 1:1 a 1,1:1.

[0047] A composição de revestimento poderá também conter outros aditivos, tais como pigmentos, corantes cargas, agentes niveladores e solventes. A composição de revestimento pode ser aplicada ao substrato para ser revestida em solução

ou a partir de um fundido por métodos convencionais, tais como por pintura, por rolo, por despejamento ou aspersão. Para um sistema base solvente, o solvente poderá ser opcionalmente selecionado, dependendo dos usos e fins, dentre hidrocarbonetos tais como benzeno, tolueno, xileno, ciclohexano, destilados leves, e nafta; cetonas, tais como acetona, metil etil cetona, e metil isobutil cetona; ésteres, tais como acetato de etila, acetato de n-butila, e acetato de cellosolve; e álcoois, tais como butanol e álcool isopropílico. Esses solventes poderão ser usados individualmente ou em combinações de pelo menos dois tipos destes.

[0048] Para evitar que as substâncias de revestimento adiram umas às outras, caso deixadas durante algum tempo em armazenamento, elas poderão ser tratadas com um pó adequado. Exemplos de pós adequados incluem talco, ou silicatos finamente divididos, que também poderão conter grupos orgânicos, tais como silicatos obtidos por hidrólise de metil triclorossilano. Fosfato de cálcio e sulfato de alumínio finamente dispersos que poderão ser obtidos da decomposição de alcoolatos de alumínio superiores também são adequados.

[0049] Exemplos de agentes de nivelamento e melhoradores de brilho incluem polivinil butirais, copolímeros de acrilato de n-butila e acrilato de 2-etilhexila, resinas de condensação de cetona-aldeído, resinas sólidas de silicone e misturas de sabões de zinco, ácidos graxos e ácidos carboxílicos aromáticos.

[0050] Fenóis poli-funcionais estericamente impedidos comercialmente disponíveis, incluindo fenóis de alto peso molecular, provaram ser adequados para uso como

estabilizantes térmicos e antioxidantes.

[0051] Em geral, para preparar as misturas de acordo com a presente invenção, o isocianato bloqueado, composto de poli-hidroxila e quaisquer aditivos, são vigorosamente misturados entre si, preferivelmente usando uma extrusora ou um amassador aquecível, ou algum outro dispositivo misturador potente, por exemplo, um amassador de duplo-Z. Os componentes individuais são preferivelmente misturados no estado fundido a uma temperatura demasiadamente baixa para reticulação.

[0052] Quando as misturas de acordo com a presente invenção tiverem sido homogeneizadas, elas são resfriadas e a substância sólida assim obtida é moída em um moinho comercial de maneira a ser reduzida a partículas dentro da faixa de 0,01 a 0,05 mm, e, caso necessário, partículas maiores que cerca de 0,09 mm são removidas em uma máquina de peneiramento.

[0053] Quando as misturas de acordo com a presente invenção forem usadas de acordo com a presente invenção para revestimento de substratos, elas poderão ser aplicadas pelo processo de sinterização turbilhonar ("whirl sintering"), pelo processo de revestimento eletrostático de pó, processo de leito fluidizado. Os substratos revestidos são então aquecidos em um forno de estufa no qual são expostos a temperaturas nas quais as partículas de pó de laca sólida são fundidas, coalescem para formar uma película homogênea e finalmente sofrem reticulação com a eliminação do agente de mascaramento. Isto significa que os substratos revestidos são geralmente expostos a temperaturas de 140 a 280°C, preferivelmente de 120 a 180°C. Os grupos isocianato liberados sob estas condições reagem com os grupos hidroxila

do componente poli-hidroxila para formar películas de poliuretano de alta qualidade.

[0054] A composição de revestimento assim formada poderá ser revestida por quaisquer métodos de revestimento costumeiros, tais como através de revestimento por aspersão, revestimento por imersão, revestimento por rolo, e revestimento por eletrodeposição.

[0055] A composição de revestimento preparada empregando os produtos bloqueados ou as composições endurecedoras acima descritos poderá ser usada como camada de acabamento ou camada intermediária em automóveis, revestimentos resistentes ao estilhaçamento, revestimentos para peças automotivas, revestimentos para metais pré-revestidos e chapas de aço anticorrosivas de artigos metálicos, tais como eletrodomésticos e máquinas para escritórios, revestimentos para materiais de construção, revestimentos para plásticos, agentes conferidores de adesão, agentes selantes, e revestimentos de eletrodeposição. Adicionalmente, as composições contendo o isocianato bloqueado e o composto de poli-hidroxila poderão ser usadas como adesivo, agente conferidor de adesão, agente selante, etc.

[0056] Os revestimentos contendo os isocianatos bloqueados da presente invenção poderão também ser usados para produzir revestimentos de alta qualidade, resistentes ao impacto, resistentes a intempéries e solventes sobre quaisquer substratos termorresistentes, tais como metais, vidros, cerâmicos, e, caso desejado, também madeira.

[0057] Quando usado em uma aplicação base solvente, o trímero é misturado em um solvente com um poliol acrílico ou poliéster poliol alifático adequado e aditivos opcionais.

Qualquer solvente aprótico que não reaja com o reticulante após o desbloqueio poderá ser usado para produzir um revestimento base solvente. Solventes comumente usados para revestimentos base solvente incluem éter de dietila, tetrahidrofurano, acetona, 2-butanona, metil isobutil cetona, acetato de etila, acetato de butila, benzeno, tolueno, clorobenzeno, o-diclorobenzeno, xileno, acetato de metoxietila, acetato de metoxipropila, etil-3-etóxi propionato, dimetilformamida, dimetilacetamida ou nafta solvente. Sistemas base solvente geralmente contêm de 40 a 80 por cento em peso de isocianato bloqueado e composto de polihidroxila. Estas formulações são geralmente aplicadas a substratos tais como metais e plásticos. Após a remoção do solvente por aquecimento gradual, o trímero de isocianato bloqueado é desbloqueado pelo calor e o trímero imediatamente reage com o poliol para formar um revestimento polimérico de alto peso molecular. Para revestir plásticos, a fim de minimizar a deformação térmica do plástico, um agente bloqueador com temperaturas de desbloqueio mais baixas é mais preferido, por exemplo, 120 a 160°C.

[0058] Os seguintes exemplos são providos para ilustrar a presente invenção. Os exemplos não são pretendidos para limitar a abrangência da presente invenção e não deverão ser assim interpretados. Todas as percentagens são em peso, salvo indicação em contrário.

Exemplos

[0059] Os ingredientes e ensaios usados nos exemplos são descritos no seguinte glossário:

[0060] Agente Reticulante 1 - Um aduto de diisocianato de isoforona (IPDI) bloqueado com caprolactama comercialmente

disponível da Degussa Corporation como VESTAGON® EP B 1400 com um peso equivalente de 310.

[0061] Agente Reticulante 2 - Um poliisocianurato de uma mistura de aproximadamente 1:1 de 1,3-ciclohexano-bis(isocianatometila) e 1,4-ciclohexano-bis(isocianatometila) bloqueado com caprolactama tendo um peso equivalente de 345.

[0062] Agente Reticulante 3 - Um poliisocianurato 1,3-ciclohexano-bis(isocianatometila) bloqueado com caprolactama tendo um peso equivalente de 340.

[0063] Trímero 1 - Um aduto de 3,5-dimetil pirazol (DMP) do poliisocianato de uma mistura a aproximadamente 1:1 de 1,3-ciclohexano-bis(isocianatometila) e 1,4-ciclohexano-bis(isocianatometila) tendo um peso equivalente de 461.

[0064] Trímero 2 - Um aduto de 3,5-DMP de um poliisocianato de diisocianato de isoforona (IPDI) com um peso equivalente de 494.

[0065] Trímero 3 - Um aduto de 3,5-DMP de um poliisocianato de diisocianato de hexametileno (HDI) com um peso equivalente de 399.

[0066] Resina de Poliéster - uma resina de poliéster hidroxilado, saturado, comercialmente disponível da DSM Resins Corporation como Uralac P 6504.

[0067] Polímero 1 - Um poliol acrílico comercialmente disponível da S.C. Johnson como Joncryl 920 com um peso equivalente de 500.

[0068] Polímero 2 - Um poliéster poliol comercialmente disponível da The Dow Chemical Company como Tone 0240 com um peso equivalente de 1000.

[0069] Pigmento - Um dióxido de titânio comercialmente disponível da DuPont Corporation como Ti-Pure® R-706.

[0070] Aditivo 1 - Um agente desgaseificante, Benzoína (98 por cento), comercialmente disponível da Aldrich.

[0071] Aditivo 2 - Uma agente de controle de fluxo comercialmente disponível da Solutia como Modaflow Powder III.

[0072] Aditivo 3 - Um aditivo de fluxo comercialmente disponível comercialmente disponível da BYK Chemie como BYK-320.

[0073] Catalisador 1 - Catalisador metálico comercialmente disponível como Fastcat 4100.

[0074] Catalisador 2 - Dilaurato de dibutil estanho comercialmente disponível da Air Products como Dabco T-12.

[0075] Solvente 1 - Acetato de n-butila comercialmente disponível da The Dow Chemical Company.

[0076] Solvente 2 - Etil-3-etoxi propionato comercialmente disponível da The Dow Chemical Company.

[0077] Espessuras dos revestimentos são determinadas conforme determinado por ASTM D 1186.

[0078] O tempo de gel é determinado esfregando o revestimento em pó com a ponta de uma vareta aplicadora de madeira sobre uma chapa quente a 200-204°C até ser produzido um gel sólido.

[0079] O brilho é determinado seguindo ASTM D 523.

[0080] A dureza ao lápis é medida seguindo ASTM D 3363.

[0081] A dureza ao pêndulo do revestimento é determinada usando um testador de dureza ao pêndulo König e é reportada em segundos.

[0082] A Adesão Hachurada ("Cross Hatch Adhesion") é determinada usando um Kit Cortador de Hachura ("Cross Hatch Kit") e seguindo ASTM D 3359.

[0083] A resistência ao ácido é determinada uma estufa de gradiente de temperatura BYK Chemie e é reportada como a temperatura mais baixa (em °C) na qual uma solução a 10 por cento de H₂SO₄ atravessaria até o substrato se deixada sobre o revestimento durante 15 minutos. Quanto maior a temperatura, mais resistente o revestimento é ao ácido.

[0084] A resistência a solventes do revestimento é reportada como o número de esfregações duplas com metil etil cetona (MEK) que sejam requeridas para atravessar o revestimento até o substrato.

[0085] A flexibilidade é medida usando um mandril cônico seguindo ASTM D 522.

[0086] A resistência ao impacto do revestimento foi determinada usando um testador de impacto Gardner e seguindo ASTM D 2794.

Preparação de Poliisocianuratos Bloqueados para Revestimentos em Pó

[0087] A preparação do poliisocianurato a partir de uma mistura a 1:1 de 1,3- e 1,4- ciclohexano-bis(isocianatometila) foi conforme os ensinamentos da publicação WO 2004/078820. O material bloqueado é preparado de acordo com o seguinte procedimento. A um frasco de vidro de 1,0 L equipado com um borbulhador a gás, agitador mecânico, termômetro e condensador, são adicionados 100 gramas do poliisocianurato a 70 por cento de sólidos em acetato de butila. Nitrogênio seco é borbuhlado através do conteúdo do reator enquanto ele é aquecido até 70°C e 34 gramas de ε-caprolactama são adicionados à mistura reagente. A temperatura de reação é mantida entre 100 e 120°C até que a reação esteja completa. O conteúdo do reator é resfriado até

60°C e 100 gramas de hexano são adicionados. O conteúdo do reator é então resfriado até abaixo da temperatura ambiente e o precipitado branco é filtrado e lavado com hexano frio. O pó branco é então secado em estufa a vácuo durante 24 horas. Adutos de outros poliisocianatos/poliisocianuratos são feitos da mesma maneira.

Preparação de Poliisocianuratos Bloqueados para Revestimentos Base Solvente

[0088] A preparação do poliisocianurato a partir de uma mistura a 1:1 de 1,3- e 1,4- ciclohexano-bis(isocianatometila) foi conforme os ensinamentos da publicação WO 2004/078820. O material bloqueado é preparado de acordo com o seguinte procedimento. A um frasco de vidro de 1,0 L equipado com um borbulhador a gás, agitador mecânico, termômetro e condensador, são adicionados 463,3 gramas do poliisocianurato a 70 por cento de sólidos em acetato de butila. Nitrogênio seco é borbuhlado através do conteúdo do reator enquanto ele é aquecido até 70°C e 137,46 gramas de dimetil pirazol são adicionados à mistura reagente. A temperatura de reação é mantida entre 100 e 120°C até que a reação esteja completa. O conteúdo do reator é resfriado até 60°C e 58,8 gramas de acetato de butila são adicionados. Adutos de outros poliisocianatos/poliisocianuratos são feitos da mesma maneira.

Exemplos 1-3 (Revestimentos em Pó)

[0089] Para o exemplo 1, os seguintes componentes são adicionados a um misturador de alta velocidade: 400,3 gramas de Resina de Poliéster, 200 gramas de Pigmento, 90,5 gramas de Agente Reticulante 1 (razão equivalente de NCO:OH de 1:1), 2,02 gramas de Aditivo 1, 6,07 gramas de Aditivo 2, e 4,0

gramas de Catalisador 1. Todos os componentes são pré-misturados a 2300 rpm durante 43 segundos para assegurar uma mistura homogênea e a fragmentação de sólidos em pequenas partículas. A mistura íntima resultante é processada através de uma extrusora de rosca dupla para produzir um fundido viscoso uniforme. As temperaturas de extrusão nas 3 zonas são mantidas em 35°C, 70°C e 90°C a uma velocidade de processamento de 400 rpm. Os extrudados fundidos são então passados através de um par de rolos espremedores resfriados para produzir produtos friáveis. Os produtos são e pulverizados usando um moinho de martelo alimentados lentamente à câmara de moagem.

[0090] Os pós finais são aspergidos eletrostaticamente painéis de aço fosfatado de ferro (Painel Que S-412-1). Os revestimentos curaram a 200°C durante 10 minutos. As espessuras de película finais variam de 2,0 a 2,14 mils. Os revestimentos curados em estufa são deixados em repouso durante 4 horas antes de serem medidas as suas propriedades físicas.

[0091] O processo do exemplo 1 foi seguido para produzir os exemplos 2 e 3, exceto que a quantidade de cada componente foi variada de maneira a manter uma razão equivalente de NCO:OH constante de 1:1 para cada sistema. As quantidades usadas para estes exemplos são dadas na tabela 1.

Tabela 1

	Exemplo 1* (Agente Reticulante 1)	Exemplo 2 (Agente Reticulante 2)	Exemplo 3* (Agente Reticulante 3)
Material	Partes em Peso	Partes em Peso	Partes em Peso
Resina Poliéster	400,3	400,3	380
Pigmento	200	200	200
Agente Reticulante 1	90,5	-	-
Agente Reticulante 2	-	98,81	-
Agente Reticulante 3	-	-	95,2
Aditivo 1	2,02	2	2,9
Aditivo 2	6,07	6,07	5,77
Catalisador 1	4,0	4,0	3,82

*Exemplos 1 e 3 são comparativos.

[0092] As propriedades dos revestimentos são dadas na tabela 2. Os resultados mostrados de resistência ao impacto e dureza de um revestimento baseado no reticulante desta invenção (Agente Reticulante 2) são superiores aos revestimentos baseados nos Agentes Reticulantes 1 e 3.

Tabela 2

Ensaio	Exemplo 1* (Agente Reticulante 1)	Exemplo 2 (Agente Reticulante 2)	Exemplo 3* (Agente Reticulante 3)
Tempo de Gel (seg)	79,5	72,7	82,5
Brilho, 20°C	57,6	66,8	67,4
Brilho, 60°C	87,2	90,5	67,4
Dureza ao Lápis	H	H	H
Dureza ao Pêndulo (seg)	187	201	198
Resistência ao Impacto (pol.lb)	53,3	143,7	60

*Exemplos 1 e 3 são comparativos.

Exemplos 4 a 8 (Revestimentos Base Solvente)

[0093] 10,00 gramas de Polímero 1 são adicionados a uma garrafa de boca larga, seca, limpa e então 8,8 gramas de Solvente 1 e 3,0 gramas de Solvente 2 são misturados com o Polímero 1. Para o exemplo 4, 9,67 gramas de Trímero 1 (excesso de 0,05 por cento molar de grupos isocianato para hidroxila), 0,0157 grama de Aditivo 3 e 0,05 por cento em peso (sobre sólidos totais + solvente) de Catalisador 2 são então adicionados à solução de polímero. A formulação é então misturada criteriosamente e deixada repousar durante cinco minutos para permitir que as bolhas de ar se dissipem. A formulação é então estirada sobre painéis de aço laminados a frio polidos (que são limpos com acetona e secados em uma estufa) usando uma haste embobinando um arame #46 para atingir uma espessura de película entre 1,5 e 2,0 mils. As películas de revestimento molhadas são deixadas flashear à temperatura ambiente durante 10 minutos e então cozidas então uma estufa a 150°C durante 30 minutos. Os revestimentos curados em estufa são permitidos repousar durante 24 horas antes de suas propriedades físicas serem medidas. Para o exemplo 5, 10,37 gramas de Trímero 2 foram usados ao invés do Trímero 1. Para o exemplo 6, 8,38 gramas de Trímero 3 são usados ao invés do Trímero 1. Para o exemplo 7, 9,94 gramas de Trímero 4 são usados ao invés do Trímero 1. Para o exemplo 8, 9,84 gramas de Trímero 5 são usados ao invés do Trímero 1. As propriedades dos revestimentos resultantes são dadas na tabela 3.

Tabela 3

Ex.	Tri- mero	Konig	Dureza ao Lápis	Impacto	Esfr. Duplas MEK 100	Cauter. Ácida °C	Adesão Hachur. s/danos (5B)
				Direto/ Indireto			
4	1	177	3H	70/24	Passa	88	5B
5*	2	180	3H	40/<24	Passa	90	5B
6*	3	130	F	200/200	Passa (ligeiros arranhões)	82	5B

Exemplos 5 e 6 são comparativos.

[0094] Os resultados ilustram que o Trímero 1 quando usado em um revestimento base solvente, dá um melhor balanço de dureza e flexibilidade relativamente aos Trímeros 2 e 3 e melhor resistência a ácidos relativamente ao Trímero 3.

Exemplos 8 e 9

[0095] 8,25 gramas de Polímero 1 e 1,65 grama de Polímero 2 (uma proporção em peso de 5/1 de Polímero 1 para Polímero 2) são adicionados a uma garrafa de boca larga, seca, limpa e então 7,59 gramas de Solvente 1 e 2,90 gramas de Solvente 2 são misturados com a mistura de polímeros. Para o exemplo 8, 8,77 gramas de Trímero 1 (excesso de 0,05 por cento molar de grupos isocianato para hidroxila), 0,0275 grama de Aditivo 3 e 0,05 por cento em peso (sobre sólidos totais + solvente) de Catalisador 2 são então adicionados à solução de polímero. A formulação é então misturada criteriosamente e deixada repousar durante cinco minutos para permitir que as bolhas de ar se dissipem. A formulação é então estirada sobre painéis de aço laminados a frio polidos (que são limpos com acetona e secados em uma estufa) usando uma haste embobinando um arame #46 para atingir uma espessura de película entre 1,5 e 2,0

mils. As películas de revestimento molhadas são deixadas flashear à temperatura ambiente durante 10 minutos e então cozidas então una estufa a 150°C durante 30 minutos. Os revestimentos curados em estufa são permitidos repousar durante 24 horas antes de suas propriedades físicas serem medidas. Para o exemplo 9, 10,50 gramas de Trímero 2 foram usados ao invés do Trímero 1.

Tabela 4

Exemplo #	Trímero	Konig	Dureza ao Lápis	Impacto	Adesão Hachurado s/danos (5B)
				Dir./Indir.	
8	1	160	H	200/200	5B
9*	2	142	H	200/200	5B

- É um exemplo comparativo.

[0096] Os resultados dos exemplos 8 e 9 ilustram que o trímero 1 dá melhor balanço entre dureza e flexibilidade relativamente ao Trímero 2.

REVINDICAÇÕES

1. Composição de poliisocianato bloqueado termicamente dissociativo, caracterizada pelo fato de compreender um agente bloqueador termicamente dissociativo, selecionado a partir de oximas, fenóis, caprolactamas, imidazóis e compostos metilenos ativos, e parcelas isocianurato onde o isocianurato é o produto de reação de bis(isocianatometil)ciclohexano sendo que o bis(isocianatometil)ciclohexano é uma mistura compreendendo dois ou mais de cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianato metil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil) ciclohexano, e trans-1,4-bis(isocianato metil)ciclohexano com a ressalva de que a composição compreenda pelo menos 5 por cento em peso do isômero 1,4.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de conter pelo menos 30 por cento em peso do poliisocianato contendo parcelas isocianurato.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de o isômero 1,4 compreender de 10-40 por cento em peso da composição.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de 0,1 a 50 por cento em peso de pelo menos um outro poliisocianato além do isômero de bis(isocianatometil)ciclohexano estar presente na mistura.
5. Composição de revestimento, caracterizada pelo fato de compreender (a) um isocianato de isocianurato bloqueado conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4 e (b) um composto de poli-hidroxila.
6. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de o composto de poli-hidroxila

ser selecionado a partir de polióis de hidrocarbonetos alifáticos, poliéter polióis, poliéster polióis, resinas epóxi, fluorpolióis, e polióis acrílicos.

7. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de o composto de poli-hidroxila ser um poliéster poliol, um poliol acrílico ou uma combinação destes.

8. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de a razão equivalente de grupos isocianato bloqueados e grupos hidroxila no composto de poli-hidroxila ser de 0,4:1 a 2:1.

9. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de o revestimento ser um revestimento base solvente.

10. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de o solvente ser selecionado dentre éter de dietila, tetrahidrofurano, acetona, 2-butanona, metil isobutil cetona, acetato de etila, acetato de butila, benzeno, tolueno, clorobenzeno, o-diclorobenzeno, xileno, acetato de metoxietila, acetato de metoxipropila, 3-etoxi-propionato de etila, dimetilformamida, dimetilacetamida, nafta solvente, ou uma combinação destes.

11. Composição de revestimento, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de conter de 40 a 80 por cento em peso do isocianato bloqueado e do composto de poli-hidroxila.

12. Processo para preparar uma composição de poliisocianato bloqueado termicamente dissociativo, contendo parcelas isocianurato, caracterizado pelo fato de compreender a reação de um poliisocianato com um agente bloqueador termicamente dissociativo selecionado a partir de oximas, fenóis,

caprolactamas, imidazóis e compostos metileno ativos, em um isocianato, em um grupo reativo de isocianato para isocianato, uma razão de grupo reativo para agente bloqueador para bloquear de menos que 40 por cento dos grupos isocianato; ciclizar o poliisocianato na presença de um catalisador de trimerização; desativar o catalisador de trimerização quando o grau desejado de ciclização for alcançado, sendo que o isocianurato é derivado de dois ou mais de cis-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, trans-1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, cis-1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, e trans-1,4-bis(isocianato metil)ciclohexano com a ressalva de que a composição compreenda pelo menos 5 por cento em peso do isômero 1,4.