

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 411**

51 Int. Cl.:

| | |
|-------------------|-----------|
| C08G 18/00 | (2006.01) |
| C08G 18/10 | (2006.01) |
| C08G 18/24 | (2006.01) |
| C08G 18/28 | (2006.01) |
| C08G 18/32 | (2006.01) |
| C08G 18/48 | (2006.01) |
| C08G 18/76 | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.04.2021 PCT/EP2021/058835**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2021 WO21204741**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2021 E 21715921 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023 EP 4132984**

54 Título: **Prepolímeros de isocianato de baja viscosidad bloqueados con fenoles obtenibles a partir de aceite de cáscara de anacardo, procedimiento para su preparación y uso de los mismos**

30 Prioridad:

08.04.2020 EP 20168769

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2024

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**ZORN, ANNA-MARIE;
STOYE, CLAUDINE;
DURGUT, ERKAN;
WUEHRER, KARL H. y
SCHUCHT, THOMAS**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 973 411 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Prepolímeros de isocianato de baja viscosidad bloqueados con fenoles obtenibles a partir de aceite de cáscara de anacardo, procedimiento para su preparación y uso de los mismos

La presente invención se refiere a nuevos prepolímeros de isocianato bloqueados, sin disolventes y de curado a temperatura ambiente, así como a un procedimiento para su preparación. Además, la presente invención se refiere al uso de estos prepolímeros de isocianato bloqueados para la producción de sistemas reactivos sin disolventes y su uso a su vez para la producción de adhesivos, sellantes, compuestos de encapsulado, molduras o revestimientos de curado a temperatura ambiente.

Se puede conseguir una elasticidad buena y permanente de las resinas epoxi combinando poliuretanos. En el documento DE 23 38 256 A1 por ejemplo, se produjeron ureas de poliéter de uretano con terminación amínica de alto peso molecular haciendo reaccionar prepolímeros que contenían grupos isocianato libres con aminas en soluciones muy diluidas y, a continuación, se curaron con resinas epoxídicas. En la práctica, sin embargo, el uso de los disolventes necesarios para ello es desventajoso tanto desde el punto de vista técnico como fisiológico. Por otro lado, la viscosidad de los productos de reacción sin disolventes producidos es demasiado alta para las aplicaciones prácticas.

En el documento DE 24 18 041 A1 se describe un procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas y estructuras planas. Para ello, se hace reaccionar un epoxi con un compuesto amínico obtenido por hidrólisis de quetiminas o enaminas prepoliméricas. Este procedimiento se puede usar para producir durómeros resistentes a los productos químicos, bien adheridos y con propiedades mejoradas. Una desventaja del procedimiento descrito es la elevada complejidad técnica del mismo.

El documento DE 21 52 606 A1 describe sistemas reactivos a base de poliisocianatos bloqueados con alquilfenol y poliaminas, que si es necesario también se pueden curar en combinación con resinas epoxi. Estos sistemas reactivos también tienen algunas desventajas relacionadas con la aplicación, por ejemplo, los sistemas reactivos tienen una viscosidad relativamente alta y el agente de bloqueo liberado tiene un peso molecular comparativamente bajo, lo que significa que con el paso del tiempo migra fuera del revestimiento y la adhesión del revestimiento al sustrato ya no es suficiente.

Para permitir una reacción específica de los prepolímeros de poliisocianato con cantidades excesivas de diamina, se ha propuesto a menudo usar los poliisocianatos en forma bloqueada, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos DE 31 51 592 A1, EP 293 110 A2, US 5.510.432 o EP 082 983 A1. Los fenoles o fenoles sustituidos se usan preferentemente como agentes bloqueantes. Sin embargo, una vez que se ha producido la reacción con las poliaminas, estas sustancias no pueden eliminarse de la mezcla de reacción por destilación, o sólo de forma incompleta, debido a su elevado punto de ebullición. Sin embargo, la retención de cualquier fenol sustituido en la mezcla o en la masa plástica conduce a las desventajas ya descritas.

En el documento EP 0 457 089 A2 en cambio, se usan como agentes bloqueantes aminas secundarias con puntos de ebullición preferentemente bajos. Si estas aminas permanecen en la mezcla de reacción después del desbloqueo, pueden provocar fácilmente un olor desagradable. Tras su uso en sistemas epoxídicos, la amina secundaria puede, en principio, incorporarse al sistema, pero esta reacción es relativamente lenta, especialmente a bajas temperaturas (por ejemplo, temperatura ambiente), lo que significa que parte de las aminas abandonarán el revestimiento. En una aplicación particularmente preferida, el agente bloqueante de amina se destila de la mezcla de reacción después del desbloqueo. Aunque con este procedimiento se obtienen productos sin olores desagradables, requiere mucho tiempo y, por lo tanto, es caro.

Del documento US 6,060,574 A también se conocen composiciones reactivas que consisten en poliisocianatos orgánicos bloqueados reversiblemente y al menos una poliamina con al menos dos grupos amino primarios y opcionalmente también contienen un compuesto que contiene un grupo oxirano. Las resinas de hidrocarburos con grupos OH fenólicos se usan como agentes de bloqueo para los poliisocianatos orgánicos. Los poliisocianatos bloqueados de este modo se caracterizan por una reactividad significativamente reducida frente a las poliaminas en comparación con los poliisocianatos bloqueados con alquilfenoles. Los prepolímeros obtenidos por reacción de compuestos polihidroxilados con un exceso de di- o poliisocianatos se pueden usar como poliisocianatos orgánicos. Los poliéteres polioles, por ejemplo, que son accesibles por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, polioles monoméricos), se pueden usar como compuestos polihidroxilados.

El documento WO 2006/037453 A2 describe un procedimiento para la preparación de poliisocianatos bloqueados, en el que al menos el 50 % en moles de los grupos NCO han sido bloqueados con un fenol estéricamente impedido. Un método análogo se describe en el documento EP 1 650 243 A1.

El documento EP 1 204 691 B1 describe sistemas reactivos sin disolventes, de curado a temperatura ambiente, a base de isocianatos bloqueados y aminas orgánicas.

El documento EP 1 578 836 B1 describe un procedimiento para la producción de prepolímeros de poliuretano de baja viscosidad para sistemas reactivos de curado a temperatura ambiente.

5 El documento WO 2015/153399 A1 describe un prepolímero bloqueado derivado de aceite natural preparado a partir de un prepolímero terminado en isocianato y un agente bloqueante derivado de aceite natural, tal como líquido de cáscara de anacardo que contiene un 94 % de cardanol. La alta viscosidad es una desventaja a la hora de procesar el prepolímero bloqueado. Se sitúa entre 50.000 y 300.000 Pas. Un procedimiento análogo se describe en el documento WO 2017/044402 A1.

10 Todos los prepolímeros de isocianato bloqueados y reversibles descritos en la técnica anterior, producidos por reacción de un prepolímero de isocianato que contiene un grupo isocianato con un agente bloqueante, han mostrado hasta ahora una viscosidad elevada debido al enlace de hidrógeno intermolecular del grupo uretano, que es una desventaja importante para procesar los sistemas reactivos correspondientes con poliaminas y posiblemente epóxidos. La aplicación por pulverización no suele ser posible debido a la elevada viscosidad de estos sistemas.

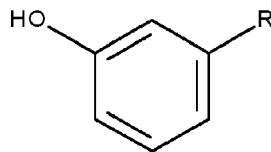
15 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención consistió en la producción de nuevos prepolímeros de isocianato bloqueados que, debido a su baja viscosidad, puedan procesarse fácilmente en los correspondientes sistemas reactivos con poliaminas y posiblemente epóxidos, que no contienen disolventes y curan a temperatura ambiente.

20 Los nuevos prepolímeros de isocianato bloqueados se usarán en la producción de adhesivos, sellantes, compuestos de fundición, materiales compuestos (compuestos de fibra), piezas moldeadas y revestimientos. Entre los posibles campos de aplicación se encuentran los revestimientos anticorrosión en la construcción hidráulica de acero, la construcción naval (por ejemplo, tanques de lastre) y para tuberías, así como los revestimientos de suelos.

25 Los revestimientos fabricados a partir de estos sistemas reactivos deben presentar buena adherencia, en particular adherencia en húmedo, resistencia química, resistencia al impacto y al choque con flexibilidad y elasticidad simultáneas.

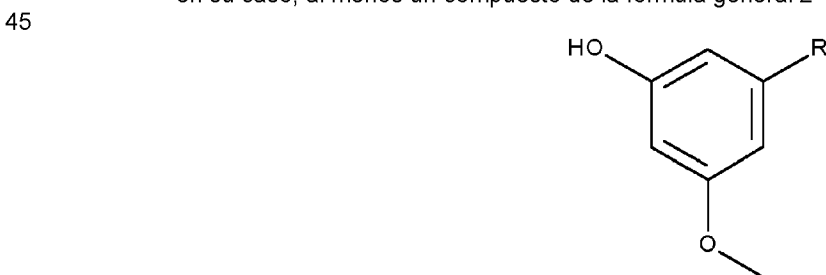
30 Sorprendentemente, se descubrió que los prepolímeros de isocianato en particular, que se bloquean con mezclas de agentes bloqueantes fenólicos tal como se describe a continuación, presentan una viscosidad considerablemente menor que los prepolímeros de isocianato bloqueados según la técnica anterior y, por lo tanto, se pueden procesar particularmente bien en sistemas reactivos.

35 La presente invención se refiere a agentes bloqueantes que comprenden o consisten en cardanol y cardol en una proporción en peso de 92 : 8 a 100 : 0, y al menos un compuesto de la fórmula general 1



(1),

40 en la que R representa $C_{17}H_{33-n}$ con $n = 0, 2$ o 4 , en la que los compuestos de fórmula 1 están presentes en una cantidad total del 0,1 al 3,0 % en peso %, basado en el peso total del agente bloqueante, y en su caso, al menos un compuesto de la fórmula general 2



(2),

en la que R representa $C_{15}H_{31-n}$, con $n = 4$ o 6 ,

en donde los compuestos de fórmula 2, si están presentes, lo están en una cantidad total no superior al 1,8 % en peso, basado en el peso total del agente bloqueante.

5 Preferentemente, el contenido de azufre del agente bloqueante es inferior a 15 mg/kg, de manera particularmente preferente inferior a 12 mg/kg.

También es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la preparación de prepolímeros de isocianato bloqueados, que comprende o consiste en la reacción de
 10 al menos un prepolímero que contenga grupos isocianato, obtenible a partir de la reacción de una composición que comprenda o esté constituida por
 A. al menos un diisocianato y/o poliisocianato alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático y
 B. al menos un compuesto polihidroxiado
 con un agente bloqueante C, tal como se ha descrito anteriormente.

15 Los prepolímeros de isocianato bloqueados obtenibles mediante el procedimiento descrito anteriormente son también un objeto de la presente invención.

Los **compuestos de partida A** para el procedimiento según la invención son cualesquiera diisocianatos y/o poliisocianatos con grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente.

20 **Diisocianatos A** adecuados son cualesquiera diisocianatos accesibles de diversas maneras, por ejemplo por fosgenación en fase líquida o gaseosa o por una ruta sin fosgeno, tal como por craqueo térmico de uretano. Diisocianatos preferentes son los del intervalo de peso molecular de 140 a 400 con grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, como, por ejemplo 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianato-
 25 pentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianato-pentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, Bis-(isocianato-metil)-norborno, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-
 30 diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno (NDI), diisocianato de norbornano (NBDI) o cualquier mezcla de dichos diisocianatos. Preferentemente, son adecuados los poliisocianatos aromáticos tales como 1,5-naftalendiisocianato (NDI), diisocianatodifenilmetano (MDI), poli(metilenfenilisocianato) (pMDI, MDI polimérico, MDI crudo), diisocianometilbenceno (2,4- y 2,6-tolulendiisocianato, TDI), en particular los isómeros 2,4- y 2,6 y las mezclas técnicas de ambos isómeros. Un diisocianato aromático especialmente adecuado es el diisocianato de 2,4-toluleno y su mezcla técnica del 70 al 90 % de diisocianato de 2,4-toluleno y del 30 al 10 % de diisocianato de 2,6-toluleno.

35 **Poliisocianatos A** adecuados son cualesquiera poliisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazinediona y/o oxadiazina triona preparados mediante modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos simples, por ejemplo los del tipo mencionado anteriormente, como se describe por ejemplo en J. Prakt. Química. 336 (1994) 185 – 200, en los documentos DE-A 1 670 666, DE-A 1 954 093, DE-A 2 414 413, DE-A 2 452 532, DE-A 2 641 380, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053 y DE-A 3 928 503 o en los documentos EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299 o cualquier mezcla de dichos poliisocianatos.

45 En la producción de estos poliisocianatos, la reacción de modificación propiamente dicha suele ir seguida de otra etapa de procedimiento para separar el exceso de diisocianatos monoméricos sin reaccionar. Esta separación de monómeros se lleva a cabo según métodos conocidos, preferentemente por destilación en capa fina al vacío o por extracción con disolventes adecuados que sean inertes a los grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

50 Preferentemente, los poliisocianatos del tipo mencionado que tienen un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1 % en peso, preferentemente inferior al 0,5 % en peso, de manera particularmente preferente inferior al 0,3 % en peso, se usan como componente de partida A en el procedimiento según la invención.

55 Poliisocianatos A particularmente preferentes para el procedimiento según la invención son los del tipo mencionado con grupos isocianato exclusivamente enlazados aromáticamente.

Poliisocianatos A particularmente preferentes son aquellos a base de en 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), así como su mezcla técnica del 70 % al 90 % de diisocianato de 2,4-toluleno y del 30 % al 10 % de diisocianato de 2,6-tolueno.

60 Los **compuestos polihidroxiados B** usados en el procedimiento según la invención son cualesquiera polioles, por ejemplo los polioles poliméricos de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de poliuretano y/o polioles de poliacrilato conocidos de la química del poliuretano. Preferentemente, se usan polioles poliéter o mezclas de dichos polioles poliméricos que contengan al menos un poliol poliéter. Se prefiere especialmente el uso de polioles de poliéter.

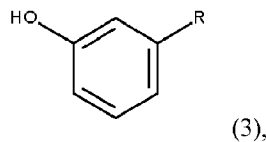
65 Éstos tienen generalmente una funcionalidad media de 1,8 a 6,0, preferentemente de 1,8 a 4,0, de manera

particularmente preferente de 1,9 a 2,2. El peso molecular medio en número (determinado según DIN 55672-I:2016-03) de estos polioles suele ser de 1000 a 10000 g/mol, preferentemente de 1000 a 4000 g/mol, de manera particularmente preferente de 1000 a 2000 g/mol. También se puede usar cualquier mezcla de dichos polioles.

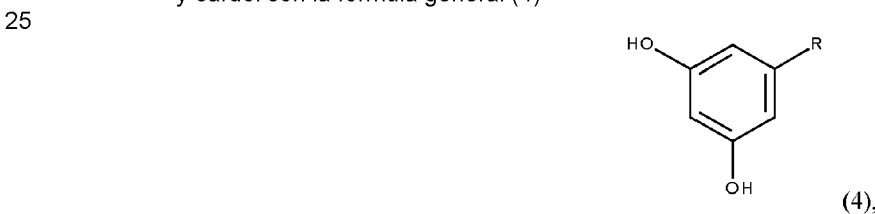
5 Compuestos polihidroxi B adecuados para el procedimiento según la invención son polioles poliéter, por ejemplo los del tipo descrito en el documento DE 26 22 951 B, columna 6, línea 65 a columna 7, línea 26, en el documento EP-A 0 978 523 página 4, línea 45 a página 5, línea 14 o en el documento WO 2011/069966 página 4, línea 20 a página 5, línea 23, siempre que correspondan a las especificaciones anteriores en cuanto a funcionalidad y peso molecular. Los poliéteres polioles B que se prefieren especialmente como poliéteres polioles son productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno a 1,2-propanodiol, 1,3-propanotriol, glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina y/o pentaeritritol o los poliéteres polioles B que se caracterizan, por ejemplo, según Angew. Chem. 72, 927 (1960) por polimerización en tetrahidrofurano de politetrametilenglicoles de la gama de pesos moleculares mencionada. Se prefieren especialmente los productos de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno al 1,2-propanodiol (propilenglicol), en los que el poliéter poliol contiene un 80 % en peso de propilenglicol, más preferentemente un 90 % en peso de propilenglicol, y lo más preferentemente un 100 % en peso de propilenglicol.

En el **componente C**, se usan agentes bloqueantes adecuados con compuestos fenólicos.

20 El agente bloqueante C usado contiene cardanol con la fórmula general (3)



en la que R representa $C_{15}H_{31-n}$ con $n = 0, 2, 4$ y 6 ,
y cardol con la fórmula general (4)



en la que R representa $C_{15}H_{31-n}$ con $n = 0, 2, 4$ y 6 .

30 El agente bloqueante fenólico que contiene cardanol y cardol se puede obtener a partir del aceite de cáscara de anacardo (CNSL), un producto de desecho del cultivo de anacardos.

35 El contenido de cardanol en el CNSL es de al menos el 90 % en peso, basado en el peso total, estando también presentes como componentes secundarios el cardol, el metilcardol y/o el ácido anarcádico. El CNSL se purifica con tratamientos térmicos, como por ejemplo, por destilación. La composición general de la materia prima del aceite de cáscara de anacardo se describe detalladamente en el documento WO 2017/207346.

40 Son adecuadas las composiciones de cardanol y cardol en una proporción en peso de 92 : 8 a 100 : 0, preferentemente de 95 : 5 a 100 : 0, de manera particularmente preferente de 97 : 3 a 100 : 0.

El agente bloqueante C contiene además al menos un compuesto de la fórmula general (1) en una cantidad total del 0,1 al 3,0 % en peso, preferentemente del 1,0 al 3,0 % en peso, de manera particularmente preferente del 1,2 al 2,8 % en peso, en cada caso basado en el peso total del agente bloqueante.

45 Si procede, el agente bloqueante C contiene al menos un compuesto de la fórmula general (2) en una cantidad total de como máximo el 1,8 % en peso, preferentemente como máximo del 1,5 % en peso, de manera particularmente preferente como máximo del 0,5 % en peso, de manera muy particularmente preferente como máximo del 0,1 % en peso, en cada caso basado en el peso total del agente bloqueante. Lo más preferente es que el agente bloqueante no contenga compuestos de fórmula (2).

50 El agente bloqueante C tiene preferentemente un número OH de 184 a 206, de manera particularmente preferente de 184 a 200 y de manera particular muy preferentemente de 186 a 192.

55 La **reacción de bloqueo** puede llevarse a cabo con o sin **catalizadores (D1)** conocidos *per se* de la química del poliuretano, tales como compuestos organometálicos tales como octoato de estaño(II), diacetato de dibutilestaño(II), laurato de dibutilestaño(II), 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina o aminas terciarias como trietilamina o

diazabicciclooctano o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-eno. Preferentemente, la reacción de bloqueo se lleva a cabo usando al menos uno de estos catalizadores.

La reacción de bloqueo puede llevarse a cabo usando un disolvente adecuado que sea inerte a los grupos reactivos de los componentes de partida. Disolventes adecuados son, por ejemplo, los disolventes de pintura habituales conocidos *per se*, como por ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, monometil éter acetato de etilenglicol o etil éter acetato, 1-metoxipropil-2-acetato (MPA), 3-metoxi-n-butil acetato, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, xileno, clorobenceno, gasolina blanca (white spirit), aromáticos altamente sustituidos, como los conocidos con los nombres Solventnaphtha, Solvesso, Isopar, Nappar (ExxonMobil Chemical Central Europe, Colonia, Alemania) y Shellsol (Shell Deutschland Oil GmbH, Hamburgo, Alemania), pero también disolventes como diacetato de propilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, acetato de éter etílico y butílico de dietilenglicol, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o cualquier mezcla de dichos disolventes. Se prefiere el trabajo sin disolventes.

El contenido de grupos NCO libres en los prepolímeros de isocianato bloqueados según la invención es preferentemente < 0,5 % en peso, de manera particularmente preferente < 0,2 % en peso, de manera particular muy preferentemente < 0,1 % en peso.

En el procedimiento según la invención, el componente B se hace reaccionar con cantidades en exceso del componente isocianato A, opcionalmente en presencia de un catalizador D2. A continuación, el diisocianato o poliisocianato que no hayan reaccionado se eliminan por destilación, por ejemplo, por destilación en capa fina. Preferentemente, la relación molar entre los grupos OH del componente poliéter polioliol y los grupos NCO del diisocianato o poliisocianato está comprendida entre 1:1,5 y 1:20, particularmente preferente entre 1:1,8 y 1:5 y especialmente preferente entre 1:1,95 y 1:2,05.

La reacción del componente B y A se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 0 a 250 °C, preferentemente de 20 a 140 °C y de manera particularmente preferente de 40 a 100 °C, usando opcionalmente un componente catalizador D2. **Catalizadores adecuados para la formación de prepolímeros (D2)** son, por ejemplo, los catalizadores ya descritos anteriormente para el componente D1. Si el componente A comprende diisocianatos aromáticos o poliisocianatos con grupos isocianato enlazados aromáticamente, la reacción de prepolimerización es preferentemente sin catalizador.

Si se usan catalizadores para la reacción de prepolimerización así como para la reacción de bloqueo, se usan preferentemente los mismos catalizadores o mezclas de catalizadores para ambas reacciones.

La reacción de prepolimerización puede llevarse a cabo usando un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen los ya descritos anteriormente para la reacción de bloqueo. Se prefiere el trabajo sin disolventes.

Para preparar los productos según la invención, los prepolímeros que contienen grupos isocianato obtenidos a partir del componente A y del componente B, usando opcionalmente el componente catalizador D2, se hacen reaccionar en una etapa posterior con el agente bloqueante C a temperaturas de 40 a 100 °C, preferentemente de 50 a 90 °C y de manera particularmente preferente de 60 a 80 °C, usando opcionalmente un componente catalizador adecuado D1. La cantidad de componente C usada en la reacción de bloqueo debe corresponder al menos al 30 % en moles, preferentemente al 50 % en moles, de manera particularmente preferente a más del 95 % en moles, de la cantidad de grupos isocianato a bloquear. Un pequeño exceso de agente de bloqueo puede ser útil para asegurar una reacción completa de todos los grupos isocianato. Por regla general, el exceso no es superior al 20 % en moles, preferentemente no superior al 15 % en moles y de manera particularmente preferente no superior al 10 % en moles, en relación con los grupos isocianato a bloquear. La cantidad de componente C usada en la reacción de bloqueo es, por lo tanto, particularmente preferente del 95 % en moles al 110 % en moles, basada en la cantidad de grupos isocianato del prepolímero de isocianato que se va a bloquear.

Los componentes pueden añadirse en cualquier orden, tanto durante la producción de los prepolímeros que contienen grupos isocianato como durante su bloqueo. Sin embargo, es preferible añadir el poliisocianato A al poliéter polioliol B proporcionado y, por último, añadir el componente bloqueante C. Para ello, el poliéter polioliol B se proporciona en un recipiente de reacción adecuado y, si es necesario, se calienta con agitación en el intervalo de temperaturas antes mencionado (máx. 250°C, preferentemente de 20 a 140 °C y de manera particularmente preferente de 40 a 100°C). Una vez alcanzada la temperatura deseada, se añade el diisocianato o poliisocianato A sin dejar de remover. Para acelerar la reacción, se puede añadir un catalizador D2 en cualquier momento antes, durante o después de los pasos descritos anteriormente. A continuación, se agita la mezcla de reacción hasta que se alcance el contenido teórico de NCO del prepolímero de isocianato que cabe esperar según la estequiometría seleccionada o hasta que sea ligeramente inferior. El prepolímero de isocianato así obtenido puede someterse a purificación por destilación.

Para la reacción de bloqueo subsiguiente, la temperatura de la mezcla de reacción se fija en un valor comprendido entre 40 y 100°C. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se añade el agente bloqueante C. Puede añadirse un catalizador D1 adecuado, tal como el dilaurato de dibutilestaño(II), para acelerar la reacción de bloqueo. Esto puede hacerse antes o después de ajustar la temperatura y antes o después de añadir el agente de bloqueo. A continuación,

se agita la mezcla de reacción hasta que el contenido de grupos isocianato libres sea inferior al 0,5 % en peso, preferentemente inferior al 0,2 % en peso, de manera particularmente preferente inferior al 0,1 % en peso. A continuación, se enfría la mezcla de reacción y, si es necesario, se añade un tapón de reacción tal como el cloruro de benzoilo.

En otra forma de realización del procedimiento según la invención, el diisocianato o poliisocianato A se dispone en un recipiente de reacción adecuado y, si es necesario, se calienta a 40-100 °C con agitación. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se añade el poliéter polioli B mientras se agita. Para acelerar la reacción, se puede añadir un catalizador D2 en cualquier momento antes, durante o después de los pasos descritos anteriormente. La mezcla de reacción se agita hasta que se alcanza el contenido teórico de NCO del prepolímero de isocianato que cabe esperar según la estequiometría seleccionada o es ligeramente inferior. La aplicación posterior se lleva a cabo como ya se ha descrito.

Otro objeto de la presente invención son los prepolímeros de isocianato bloqueados descritos anteriormente con una viscosidad, medida según DIN EN ISO 3219:1994-10 a 23 °C, inferior a 40.000 mPas, preferentemente inferior a 35.000 mPas, de manera particularmente preferente inferior a 30.000 mPas.

Además, un objeto de la invención son sistemas reactivos que comprenden o consisten en

- a) al menos un prepolímero o prepolímeros de isocianato bloqueados según la invención
- b) al menos un compuesto o compuestos orgánicos con al menos 2 grupos amino primarios,
- c) en su caso, al menos un compuesto que contenga grupo(s) oxirano(s) con una funcionalidad oxirano media > 1, y
- d) en su caso, productos de las reacciones de los componentes a a c entre sí,
- (e) catalizadores y/o coadyuvantes y/o aditivos, según proceda.

Las aminas del componente b son poliaminas que tienen al menos dos grupos amino primarios por molécula y dado el caso también grupos amino secundarios y preferentemente tienen un peso molecular medio de 60 a 500. Son adecuados, por ejemplo, etilendiamina, 1,2- y 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, las xilendiaminas isoméricas, 1,4-diaminociclohexano, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 1,3-diaminociclopentano, 4,4'-diaminodieciclohexilsulfona, 4,4'-diaminodieciclohexilpropano-1,3, 4,4'-diaminodieciclohexilpropano-2,2, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 3-aminometil-3,3,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina), 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina, bisaminometiltricyclodecano técnico, octahidro-4.7-metanoindeno-1,5-dimetanamina o poliaminas que, además de al menos dos grupos amino primarios, también tienen grupos amino secundarios, tales como la dietilentriamina o la trietilentetramina.

Particularmente preferentes son las poliaminas, especialmente las diaminas de las anteriores intervalos de peso molecular, que tienen uno o más anillos cicloalifáticos. Por ejemplo, 1,4-diaminociclohexano, 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 1,3-diaminociclopentano, 4,4'-diaminodieciclohexilsulfona, 4,4'-diaminodieciclohexilpropano-1,3, 4,4'-diaminodieciclohexilpropano-2,2, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 3-aminometil-3,3,5-trimetilciclohexilamina (isoforona diamina), 3- y 4-aminometil-1-metilciclohexilamina o bisaminometiltricyclodecano técnico.

Los aductos preparados haciendo reaccionar un exceso de las poliaminas mencionadas con resinas epoxídicas del tipo mencionado a continuación también se pueden usar como constituyentes del componente amínico.

Las polieteraminas, que se producen haciendo reaccionar poliéteres polioliol con amoníaco y son comercializadas por Huntsman, por ejemplo, bajo el nombre comercial Jeffamine®, también se pueden usar en el componente b.

Además, las resinas de poliamida también son adecuadas como componente del componente b. Las resinas de poliamida de este tipo, que incluyen las poliaminoamidas y las poliaminoimidazolininas, son comercializadas por Henkel KGaA, entre otros, con el nombre comercial "Versamid®".

Por supuesto, también es posible usar mezclas de las poliaminas mencionadas como componente amínico b.

Los compuestos del componente c son compuestos que contienen grupos oxirano. Compuestos adecuados con grupos oxirano son las resinas epoxi que contienen de media más de un grupo epoxi por molécula. Ejemplos de resinas epoxi adecuadas son los éteres glicídicos de alcoholes polihídricos como butanodiol, hexanodiol, glicerol, difenilolpropano hidrogenado o fenoles polihídricos como resorcinol, difenilolpropano-2,2 (bisfenol A) difenilolmetano (bisfenol F) o condensados de fenol-aldehído. También se pueden usar ésteres glicídicos de ácidos carboxílicos polivalentes como el ácido hexahidroftálico o el ácido graso dimerizado.

Se prefiere especialmente el uso de resinas epoxi líquidas a base de epiclohidrina y difenilolpropano-2,2 (bisfenol A) o difenilolmetano (bisfenol F) o mezclas de los mismos. Si se desea, se pueden usar compuestos epoxídicos monofuncionales para reducir la viscosidad de las mezclas y mejorar así el procesado. Algunos ejemplos son los éteres

glicídlicos alifáticos y aromáticos tales como el éter glicídlico butílico, el éter glicídlico fenílico o los ésteres glicídlicos tales como el éster glicídlico del ácido versático o los epóxidos tales como el óxido de estireno o el 1,2-epoxidodecano.

5 En los sistemas reactivos preferentemente sin disolventes y de curado a temperatura ambiente según la invención, hay generalmente de 0,4 a 0,9, preferentemente de 0,5 a 0,8 grupos amino primarios del componente b y de 0,02 a 0,6, preferentemente de 0,03 a 0,5 grupos isocianato bloqueados del componente a por grupo epóxido del componente c.

10 Para la producción de mezclas listas para el uso, pueden incorporarse a los sistemas reactivos según la invención los catalizadores, auxiliares y aditivos habituales, tales como cargas, disolventes, agentes de nivelación, pigmentos, aceleradores de reacción o reguladores de la viscosidad. Algunos ejemplos son aceleradores de reacción tales como el ácido salicílico, el bis-(dimetilamino-metil)-fenol o el tris-(dimetilaminometil)-fenol, cargas tales como arenas, harina de roca, sílice, harina de amianto, caolín, talco, polvo metálico, alquitrán, brea de alquitrán, asfaltos, harina de corcho, poliamidas, plastificantes tales como ésteres de ácido ftálico u otros reguladores de la viscosidad tales como el alcohol bencílico.

15 Por supuesto, puede añadirse a la mezcla lista para usar hasta un 20 % en peso, preferentemente hasta un 10 % en peso, de manera particularmente preferente hasta un 5 % en peso, de un disolvente o un disolvente de pintura del tipo ya descrito anteriormente para fines de aplicación. Si se usan disolventes en este punto, también es posible prescindir de la eliminación del disolvente si se usan disolventes durante la síntesis de los prepolímeros de poliuretano según la invención.

20 Sin embargo, en el sentido de la presente invención se prefieren especialmente los sistemas reactivos listos para usar sin disolventes.

25 En el procedimiento según la invención para preparar los sistemas reactivos, el componente a se mezcla con el componente b en cualquier orden, preferentemente con agitación. A continuación se pueden añadir los componentes c y d, también en cualquier orden y de nuevo con agitación si es necesario.

30 La preparación de los sistemas reactivos según la invención a partir de a y b y opcionalmente c y/o d se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de -20 °C a 50°C, de manera particularmente preferente de 0 °C a 40°C.

35 Los poliisocianatos según la invención, así como los sistemas reactivos, son adecuados para la fabricación de revestimientos, adhesivos, sellantes, compuestos de fundición o piezas moldeadas en todos los ámbitos de aplicación en los que se requiera una buena adherencia, resistencia química, así como una alta resistencia al impacto y a los golpes, combinada con una buena flexibilidad y elasticidad. Los sistemas según la invención son particularmente adecuados como recubrimientos de protección contra la corrosión. Especialmente cuando se exponen a medios agresivos, como en el caso de los revestimientos de tanques de lastre, los sistemas se caracterizan por su buena adherencia en húmedo y su buena adherencia en condiciones de protección de cátodos.

40 Otro objetivo de la presente invención es el uso de los prepolímeros de isocianato bloqueados en la fabricación de plásticos de poliuretano.

45 Otro objetivo de la presente invención es también el uso de los sistemas reactivos según la invención para la producción de revestimientos, en particular revestimientos anticorrosión, adhesivos, sellantes, compuestos de fundición, imprimaciones o piezas moldeadas.

50 Asimismo, son objetos de la presente invención los recubrimientos, en particular los recubrimientos anticorrosión, adhesivos, sellantes, compuestos de encapsulado, imprimaciones y molduras que contienen los prepolímeros de isocianato bloqueados descritos anteriormente, así como los sustratos recubiertos con estos recubrimientos, en particular dicho recubrimiento anticorrosión.

55 Los sistemas reactivos según la invención se pueden usar en una amplia variedad de sustratos. Algunos ejemplos son los sustratos minerales, por ejemplo de hormigón y/o de piedra, los sustratos metálicos, por ejemplo de hierro, acero, cobre, latón, bronce, aluminio o titanio, así como las aleaciones de los metales mencionados, y los plásticos, por ejemplo en forma de revestimientos existentes sobre los sustratos metálicos o minerales mencionados.

60 Además, los prepolímeros de isocianato bloqueado según la invención muestran una excelente compatibilidad con los componentes b y c, ya que la reacción de resina epoxi/amina y de isocianato bloqueado/amina puede ajustarse de tal modo que los sistemas reactivos den una mezcla compatible a temperatura ambiente.

65 Los sistemas reactivos según la invención pueden, por ejemplo, aplicarse a la superficie a recubrir mediante vertido, cepillado, inmersión, pulverización, inundación, raspado o laminado. Dependiendo del área de aplicación, se pueden conseguir espesores de capa de 10 Pm (por ejemplo, para revestimientos anticorrosión finos) a varios centímetros (por ejemplo, para compuestos de fundición que puentean grietas).

Dependiendo de la composición seleccionada de los sistemas reactivos según la invención, curan en condiciones ambientales, es decir, a temperaturas preferentemente de -30 °C a 50 °C y una humedad relativa preferentemente de 10 % a 90 % en un plazo de unos pocos minutos a unos pocos días. Unas temperaturas más elevadas, es decir, por encima de los 50 °C antes mencionados, pueden acelerar adicionalmente el curado, lo que también puede ser deseable en la práctica.

presente invención se explicará más detalladamente a continuación con referencia a ejemplos y ejemplos comparativos, pero sin limitarla a ellos.

Salvo que se indique lo contrario, todos los porcentajes se refieren al peso.

La composición del agente bloqueante fenólico se determinó mediante cromatografía de gases. La medición se llevó a cabo en un Agilent GC 6890 usando una columna Optima-1-MS-Accent (30 m x 0,25 mm x 0,5 µm) y un detector de espectrometría de masas MSD 5973. Se usó helio como gas portador a un caudal de 3 mL/min. La temperatura de la columna fue de 80 °C y luego se aumentó a 320 °C a 6 °C/min y se mantuvo durante 20 min una vez alcanzada la temperatura objetivo. La energía de ionización para la detección GC/MS fue de 70 eV. La temperatura de inyección fue de 270 °C con una relación de división de 20:1.

El contenido de azufre del agente bloqueante fenólico se determinó mediante espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Para ello, primero se disolvió la muestra mediante digestión por microondas. La espectroscopia óptica se llevó a cabo usando un dispositivo ICP-OES de Spectro (Arcos II) frente a patrones certificados. La línea 180,731 nm se usó como línea principal de detección del azufre. Para excluir posibles interferencias, se observó también una segunda línea (182,034 nm).

Todas las mediciones de viscosidad se realizaron con un reómetro Physica MCR 51 de Anton Paar Germany GmbH (DE) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219: 1994-10 a una velocidad de cizallamiento de 250^s-1.

El contenido de NCO se determinó titrimétricamente según la norma DIN EN ISO 11909:2007-05.

Los números OH se determinaron titrimétricamente de acuerdo con la norma DIN 53240 T.2.

La determinación de la tensión de fractura y el alargamiento se basó en la norma DIN EN ISO 527-2:2012-06.

La resistencia al desgarro se determinó según la norma ISO 34-1:2016-06.

El ensayo de dureza según Shore A y Shore D se realizó de acuerdo con la norma DIN 53505:2000-08.

Epilox T19-34/700 es una resina epoxi líquida a base de bisfenol A y bisfenol F con un equivalente epoxi de 165-180 y un contenido epoxi correspondiente del 23,9 - 26,1 % (ambos valores según DIN 16945:1989-03), disponible en Overlack GmbH, Alemania. Efk[®] SI 2008 es un aditivo para desaireación y antiespumante, disponible en BASF AG, Ludwigshafen, DE, y TCD Diamin, octahidro-4,7-methano-1H-indenedimetilamina, Oxea, Marl, DE.

Ejemplo 1

a) 908,0 g de un poliéter polioliol con funcionalidad 2 y número OH 56, preparado por propoxilación de propilenglicol, se prepolimerizaron con 158,0 g de 2,4-diisocianatotolueno/2,6-diisocianatotolueno (relación = 80/20) durante 3 horas a 90 °C hasta alcanzar el contenido teórico de NCO de 3,6 %. Posteriormente, se añadieron 324,0 g de agente bloqueante fenólico 1 (NX 2026, producto comercial de la empresa Cardolite Specialty Chemicals Europe N.V.) al número OH 191, que contenía cardanol y cardol en una proporción ponderal de 100 : 0, 1,7 % del compuesto de la fórmula general (1), 0 % del compuesto de la fórmula general (2) y un contenido de azufre inferior a 10 ppm, catalizado con 1,6 g de octoato de estaño(II), y se agitó a 65 °C hasta que el contenido de NCO fue inferior al 0,4 %.

A continuación se añadieron 2,1 g de cloruro de benzoilo y se agitó durante 30 minutos.

El prepolímero de isocianato bloqueado así obtenido se caracteriza por las siguientes propiedades:

| | |
|------------------------|------------|
| Viscosidad (23 °C) | 27500 mPas |
| Contenido de NCO libre | 0,22 % |

b) 40 g del prepolímero de isocianato bloqueado de a) se añadieron a 40 g de Epilox T19-34/700, 0,8 g de ácido oleico, 0,4 g de Efk[®] SI 2008, 0,4 g de alcohol bencílico y se agitó hasta obtener una mezcla homogénea. A continuación se añadió el endurecedor TCD Diamin y se volvió a mezclar homogéneamente. La mezcla se vertió en una capa de aproximadamente 1,5 mm de espesor. Al cabo de unas horas, se obtuvo un plástico transparente y muy elástico con las siguientes propiedades mecánicas:

| | |
|---------------------------|------------------------|
| Tensión a la rotura: | 15,5 N/mm ² |
| Alargamiento a la rotura: | 40,0 % |
| Resistencia al desgarro: | 51,9 N/mm |
| Shore A: | 95 |
| Shore D: | 63 |

Ejemplos 2 a 9

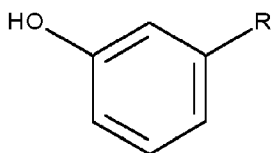
5 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se prepararon otros prepolímeros de isocianato bloqueados usando diversos agentes fenólicos bloqueantes. Las características resultantes de los prepolímeros de isocianato bloqueados y las propiedades mecánicas resultantes de los sistemas reactivos correspondientes se resumen en la tabla siguiente.

Cuadro 1: Resumen de los ejemplos 1 a 9:

| Ejemplo | Según la invención | | | | | | | Comparación | | | |
|--|--------------------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|-------------|---------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | | |
| Agente bloqueante: | | | | | | | | | | | |
| NX-2026 (Cardolite Specialty Chemicals Europe N.V) | x | x | x | x | | | | | | | |
| NX-2025 (Cardolite Specialty Chemicals Europe N.V) | | | | | x | x | | | | | |
| GP-502 (Golden Cashew Products Pvt. Ltd) | | | | | | | x | | | | |
| Cardanol (Klaus F. Meyer GmbH) | | | | | | | | x | x | | |
| Cardanol : cardol | 100 : 0 | 100 : 0 | 100 : 0 | 100 : 0 | 97 : 3 | 98 : 2 | 95 : 5 | 90 : 10 | 89 : 11 | | |
| Composición 1 [%] | 1,7 | 1,1 | 1,2 | 1,2 | 2,8 | 2,6 | 2,1 | 2,8 | 2,8 | | |
| Composición 2 [%] | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,0 | 1,8 | 1,5 | 0,8 | 1,9 | 2,1 | | |
| OHZ | 191 | 191 | 189 | 189 | 200 | 194 | 198 | 209 | 215 | | |
| Azufre [mg/kg] | < 12 | < 12 | < 12 | < 12 | < 12 | < 12 | < 12 | 18 | 31 | | |
| Prepolímero de isocianato bloqueado: | | | | | | | | | | | |
| Viscosidad [mPas] | 27500 | 30300 | 26000 | 24100 | 25800 | 27300 | 33500 | 43000 | 52700 | | |
| Contenido de NCO libre [%] | 0,22 | 0,29 | 0,27 | 0,25 | 0,27 | 0,35 | 0,24 | 0,33 | 0,27 | | |
| Sistema reactivo: | | | | | | | | | | | |
| Tensión a la rotura [N/mm ²] | | | 15,5 | 20,2 | 20,7 | 18,3 | 16,8 | 19,7 | 19,7 | 20,6 | 21,9 |
| Alargamiento a la rotura [%] | | | 40 | 23,2 | 33,5 | 26,8 | 19,4 | 29,5 | 22,8 | 25,1 | 29,6 |
| Resistencia al desgarro [N/mm] | | | 51,9 | 69,0 | 66,0 | 64,7 | 63,9 | 53,2 | 68,9 | 70,5 | 64,3 |
| Shore A | | | 95 | 93 | 93 | 98 | 97 | 95 | 92 | 94 | 89 |
| Shore D | | | 63 | 65 | 57 | 58 | 57 | 58 | 52 | 56 | 57 |

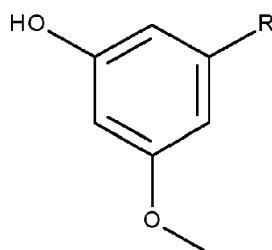
REIVINDICACIONES

1. Agente de bloqueo que contiene o está constituido por cardanol y cardol en una proporción ponderal de 92 : 8 a 100 : 0, y al menos un compuesto de la fórmula general 1



(1),

en la que R representa $C_{17}H_{33-n}$ con $n = 0, 2 \text{ ó } 4$, en la que los compuestos de fórmula 1 están presentes en una cantidad total del 0,1 al 3,0 % en peso %, preferentemente del 1,0 al 3,0 % en peso, de manera particularmente preferente del 1,2 al 2,8 % en peso, basado en el peso total del agente bloqueante y determinado según el método indicado en la descripción, y en su caso, al menos un compuesto de la fórmula general 2



(2),

en la que R representa $C_{15}H_{31-n}$, con $n = 4 \text{ o } 6$, en donde los compuestos de fórmula 2, si están presentes, lo están en una cantidad total de como máximo el 1,8 % en peso, preferentemente de como máximo el 1,5 % en peso, de manera particularmente preferente de como máximo el 0,5 % en peso, de manera particular muy preferente de como máximo el 0,1 % en peso, basado en el peso total del agente bloqueante y determinado según el método indicado en la descripción.

2. Agente bloqueante según la reivindicación 1, en donde el agente bloqueante tiene un número OH de 184 a 206, de manera particularmente preferente de 184 a 200 y de manera particular muy preferente de 186 a 192, determinado según el método indicado en la descripción.

3. Agente bloqueante según las reivindicaciones 1 o 2 con un contenido de azufre inferior a 15 mg/kg, preferentemente inferior a 12 mg/kg, determinado según el método indicado en la descripción.

4. Procedimiento para la preparación de prepolímeros de isocianato bloqueados, que comprende o consiste en la reacción de

al menos un prepolímero que contenga grupos isocianato, obtenible a partir de la reacción de una composición que comprende o está constituida por

- A. al menos un diisocianato y/o poliisocianato alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos y
B. al menos un compuesto polihidroxiado con un agente bloqueante C según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que se usa como componente A al menos un di- y/o poliisocianato a base de diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianatodifenilmetano (MDI), poli(metilenfenilisocianato) (pMDI), diisocianometilbenceno (diisocianato de 2,4- y 2,6-toluileno, TDI).

6. Procedimiento según las reivindicaciones 4 o 5, en el que se usa como componente B al menos un compuesto polihidroxiado, preferentemente al menos un poliéter polioliol, con una funcionalidad OH de 1,8 a 6,0 y un peso molecular medio en número de 1.000 g/mol a 10.000 g/mol, determinado según el método indicado en la descripción.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 6, en el que se usa al menos un poliéter polioliol como componente B, que es un producto de adición de óxido de etileno y/o óxido de propileno sobre 1,2-propanodiol

(propilenglicol), 1,3-propanodiol, glicerol, trimetilolpropano, etilendiamina y/o pentaeritrol, o que es un politetrametilenglicol obtenible por polimerización de tetrahidrofurano.

- 5 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que el al menos un prepolímero que lleva grupos isocianato, que se obtiene de la reacción de la composición que comprende o consiste en los componentes A y B, antes de la reacción con el componente C se libera por destilación al menos parcialmente del di- y/o poliisocianato no reaccionado del componente A.
- 10 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que la reacción de la composición que comprende o consiste en los componentes A y B con el componente C se lleva a cabo en presencia de un catalizador D1.
- 15 10. Prepolímeros de isocianato bloqueados obtenibles mediante un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 9.
- 20 11. Prepolímeros de isocianato bloqueados según la reivindicación 10 con una viscosidad, medida según DIN EN ISO 3219:1994-10 a 23 °C, inferior a 40.000 mPas, preferentemente inferior a 35.000 mPas, de manera particularmente preferente inferior a 30.000 mPas.
- 25 12. Sistemas reactivos que contienen o están constituidos por
- a) al menos un prepolímero o prepolímeros de isocianato bloqueados según la invención conforme a cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11,
 - b) al menos un compuesto o compuestos orgánicos con al menos 2 grupos amino primarios,
 - c) en su caso, al menos un compuesto que presenta grupo(s) oxirano(s) con una funcionalidad oxirano media > 1, y
 - d) en su caso, productos de las reacciones de los componentes a a c entre sí,
 - e) en su caso, catalizadores, adyuvantes y aditivos.
- 30 13. Uso de los prepolímeros de isocianato bloqueados según las reivindicaciones 10 u 11 en la fabricación de plásticos de poliuretano.
- 35 14. Uso de los sistemas reactivos según la reivindicación 12 para la fabricación de revestimientos, en particular revestimientos anticorrosión, adhesivos, sellantes, compuestos de fundición, imprimaciones o piezas moldeadas.
15. Recubrimientos, en particular recubrimientos anticorrosión, adhesivos, sellantes, compuestos de encapsulado, imprimaciones y piezas moldeadas, que contienen los prepolímeros de isocianato bloqueados según las reivindicaciones 10 u 11, así como sustratos recubiertos con recubrimientos, en particular un recubrimiento anticorrosión de este tipo, que contiene los prepolímeros de isocianato bloqueados según las reivindicaciones 10 u 11.