

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 978 136**

(51) Int. Cl.:

C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/02 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2016 E 16166427 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2024 EP 3085718**

(54) Título: **Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano y método para la producción del mismo**

(30) Prioridad:

21.04.2015 EP 15164518
21.04.2015 EP 15164519
21.04.2015 EP 15164520
21.04.2015 EP 15164522

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.09.2024

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KLIMMASCH, THOMAS;
WEIKARD, JAN;
LAAS, HANS-JOSEF y
KÖCHER, JÜRGEN

(74) Agente/Representante:

GONZÁLEZ PESES, Gustavo Adolfo

ES 2 978 136 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

Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano y método para la producción del mismo

- 5 La invención se refiere a un plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano, un método para su producción, su utilización en la producción de recubrimientos, películas, productos semiacabados o piezas moldeadas, así como sustratos recubiertos con dicho recubrimiento.
- 10 Desde hace tiempo se conocen los plásticos de poliuretano que contienen grupos siloxano, que se producen a partir de poliisocianatos y polioles que contienen grupos alcoxisililo. Estos se utilizan en particular para la producción de recubrimientos resistentes a los productos químicos y al rayado para la pintura de OEM en serie y el repaintado de automóviles. El curado de estos recubrimientos se consigue, por una parte, mediante la reacción de uretanización de los grupos isocianato del poliisocianato que contiene grupos alcoxisililo con los grupos hidroxilo del poliol y, por otra parte, mediante la hidrólisis y condensación de los grupos alcoxisililo para formar grupos siloxano.
- 15 El documento EP 1 273 640 A1 describe un barniz transparente o barniz de acabado de poliuretano termoendurecible de dos componentes a base de solvente para automoción con mejor resistencia al rayado, que puede obtenerse utilizando poliisocianatos modificados con silicio como componentes de reticulación de isocianato. Los poliisocianatos modificados con silicio se obtienen haciendo reaccionar poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con N,N-bis-(trialcoxisililpropil)-aminas. De manera alternativa, los poliisocianatos modificados con silicio también pueden producirse por reacción parcial de diisocianatos monoméricos, como HDI o IPDI, con N,N-bis-(trialcoxisililpropil)-aminas y oligomerización posterior. En este último método de producción de poliisocianatos modificados con silicio, la oligomerización posterior no produce específicamente plásticos de poliisocianurato altamente reticulados que contengan grupos siloxano, sino únicamente productos oligoméricos, de baja viscosidad y solubles.
- 20 Varias publicaciones más, por ejemplo, WO 2008/074489 A1, WO 2008/074490 A1, WO 2010/149236 A1, WO 2014/086530 A1 y WO 2009/156148 A1, también describen agentes de recubrimiento para la producción de capas de barniz transparente de poliuretano resistentes a la intemperie y al rayado para la pintura de OEM en serie y el repaintado de automóviles, en los que se utilizan poliisocianatos modificados con silicio como componentes de reticulación de isocianato.
- 25 La desventaja en todos los casos es que los grupos isocianato y los grupos hidroxilo, así como los grupos alcoxisililo y los grupos hidroxilo, deben almacenarse por separado en distintos componentes y, por lo general, sólo se mezclan inmediatamente antes de la aplicación, ya que los grupos mencionados pueden reaccionar entre sí en condiciones normales de almacenamiento.
- 30 El curado de recubrimientos altamente resistentes al rayado mediante condensación catalítica de compuestos que contienen grupos alcoxisililo se describe, por ejemplo, en S. Hofacker *et al.*, *Progress in Organic Coatings* 45 (2002), 159-164.
- 35 Como el mecanismo de curado de los grupos alcoxisililo se basa en una reacción de condensación que implica la eliminación del alcohol correspondiente, se produce una considerable contracción de volumen. Esto puede provocar tensiones, grietas y pérdida de adherencia. Además, en la tecnología de recubrimientos, por ejemplo, se sabe que los recubrimientos de fuerte contracción telegrafían las rugosidades y estructuras superficiales del sustrato, lo que puede provocar la pérdida de brillo y otras alteraciones en el aspecto del recubrimiento.
- 40 De este modo, los plásticos de poliuretano que contienen grupos siloxano conocidos en la técnica anterior presentan la desventaja fundamental de que, para conseguir densidades de red elevadas, o bien hay que aceptar una contracción volumétrica elevada debida a una excesiva separación de los componentes durante el curado, o bien, si se utilizan reacciones de poliadición (por ejemplo, a través de la formación de uretano), resulta difícil conseguir densidades de red elevadas. Esto obliga, como mínimo, a manipular dos componentes durante el almacenamiento.
- 45 Los polímeros con estructura de poliisocianurato son conocidos por su gran resistencia mecánica. Hasta la fecha, los métodos de la técnica anterior conocidos para producir dichos plásticos de poliisocianurato altamente reactivos a menudo se basan en diisocianatos monoméricos líquidos. Debido al alto calor de reacción de la reacción de trimerización a poliisocianuratos (-75 kJ/mol NCO), una reacción a partir de diisocianatos monoméricos, en particular con diisocianatos monoméricos con un alto contenido de isocianato (por ejemplo, BDI, PDI, HDI, TIN), no suele ser posible a gran escala, sino sólo en pequeñas cantidades de sustancia bajo un estricto control de la temperatura.
- 50 El documento US 4.514.525 describe la producción de espumas de poliisocianurato basadas en un poliisocianato aromático y un tensioactivo a base de silicona. Este tensioactivo no contiene ningún grupo alcoxisililo y, por lo tanto, no proporciona un mecanismo de reticulación independiente además de la reticulación de los grupos isocianato.
- 55 El documento WO 2015/166983 describe el uso de plásticos de poliisocianurato para el encapsulado de LED. No se divulga el uso de poliisocianatos modificados con silicio.

Aunque el documento US 6.133.397 describe el uso de poliisocianatos oligoméricos para construir recubrimientos, no divulga ningún recubrimiento modificado con silicio.

El control de la temperatura en la producción de poliisocianuratos altamente convertidos es extremadamente importante, ya que el alto contenido de isocianato de los productos monoméricos de partida y la reacción exotérmica pueden dar lugar a temperaturas superiores a 300 °C, lo que puede provocar la descomposición directa de los productos e incluso la vaporización *in situ* de los diisocianatos monoméricos. Además de los inconvenientes de higiene laboral causados por la liberación de diisocianatos monoméricos tóxicos o productos de descomposición, la formación de burbujas y la decoloración en el plástico de poliisocianurato acabado son muy indeseables.

Por lo tanto, los poliisocianuratos sólo se han utilizado en la práctica como agentes reticulantes en la química de barnizado, donde la reacción de trimerización se detiene a bajas tasas de conversión y se elimina el exceso de diisocianato monomérico sin reaccionar. Por ejemplo, los documentos DE 31 00 263; GB 952 931, GB 966 338; US 3211703, US 3330828 se destinan a la producción de agentes reticulantes a base de isocianuratos a partir de diisocianatos monoméricos alifáticos y mixtos alifáticos y aromáticos, ya sea llevando a cabo la reacción en dilución o sólo hasta valores de conversión bajos con un control muy preciso de la temperatura. También en este caso, sólo se producen productos oligoméricos, poco viscosos y solubles, en lugar de plásticos de poliisocianurato altamente convertidos.

Para una serie de aplicaciones, como el repintado de automóviles, en particular el recubrimiento de OEM en serie, y para el barnizado de productos electrónicos de consumo, especialmente ordenadores portátiles, tabletas y teléfonos móviles, existe una demanda constante en el mercado de agentes de recubrimiento con una resistencia al rayado aún mayor.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención fue proporcionar nuevos plásticos de poliisocianurato que contienen grupos siloxano con propiedades mejoradas, en particular una mayor resistencia al rayado y a los productos químicos, así como resistencia a la abrasión, que sean adecuados en particular para el repintado de automóviles y para el recubrimiento de productos electrónicos de consumo y que puedan procesarse como un único componente.

De acuerdo con la invención, este objetivo se resuelve mediante el plástico de poliisocianurato especificado en la reivindicación 1, los usos y productos especificados en las reivindicaciones 14 a 16 y el método especificado en la reivindicación 17.

Las realizaciones ventajosas de la invención se indican en las reivindicaciones dependientes y se explican en detalle a continuación, al igual que la idea general de la invención.

El objeto de la invención es un plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano, obtenible mediante un método que comprende las etapas siguientes:

- 40 a1) Proporcionar una composición A) que
 - i) contiene poliisocianatos oligoméricos B) y compuestos que contienen silicio C); o
 - ii) contiene poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D); o
 - iii) contiene poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) y poliisocianatos oligoméricos B); o
 - iv) contiene poliisocianatos oligoméricos B), compuestos que contienen silicio C) y poliisocianatos oligoméricos modificados D); o
 - v) contiene compuestos que contienen silicio C) y poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D);

- 50 a2) trimerización catalítica de la composición A);
 - en donde la composición A) tiene un contenido de diisocianatos monoméricos de como máximo el 20 % en peso;
 - en donde se ha conservado un máximo del 20 % de los grupos isocianato contenidos originalmente en la composición A);
 - en donde los compuestos que contienen silicio C) son compuestos que contienen grupos alcoxisisilo C) y los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) son poliisocianatos oligoméricos D) modificados con grupos alcoxisisilo.

Otro objeto de la invención es el método mencionado anteriormente a partir del cual se pueden obtener los plásticos de poliisocianurato de acuerdo con la invención. Además, la invención también se refiere al uso de los plásticos de poliisocianurato de acuerdo con la invención para la producción de recubrimientos, películas, productos semiacabados y piezas moldeadas, así como sustratos recubiertos con el plástico de poliisocianurato de acuerdo con la invención.

La invención descrita con más detalle a continuación se basa en la sorprendente observación de que una composición que contiene poliisocianatos oligoméricos y compuestos y/o compuestos oligoméricos que contienen silicio, poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio puede curarse mediante trimerización catalítica de tal manera que, además de o antes de la hidrólisis o condensación de los grupos funcionales que contienen silicio de los compuestos que contienen silicio y/o los poliisocianatos modificados con silicio a grupos siloxano, los grupos isocianato de los

poliisocianatos oligoméricos y/o los poliisocianatos modificados con silicio reaccionan por trimerización para formar poliisocianuratos, de modo que se forman plásticos de poliisocianurato altamente reticulados y altamente reactivos con propiedades novedosas. Este mecanismo de curado dual conduce a un nuevo tipo de estructura de reticulación en el plástico de poliisocianurato obtenido, que difiere estructuralmente de los materiales conocidos del estado de la técnica.

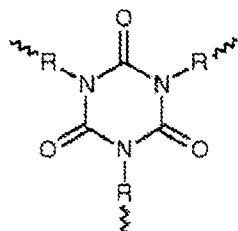
El uso de composiciones que contienen poliisocianatos oligoméricos y compuestos que contienen silicio y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio en lugar de diisocianatos monoméricos como materiales de partida para la producción de plásticos de poliisocianurato también tiene la ventaja de que, debido al menor contenido de isocianato de los reactivos oligoméricos, es necesario disipar mucho menos calor de reacción durante el curado, lo que en particular también facilita la producción de componentes de gran volumen.

Un "plástico de poliisocianurato", tal como se utiliza en el presente documento, es un plástico que contiene poliisocianurato. También puede consistir principalmente en un poliisocianurato. Las mezclas de poliisocianuratos y otros plásticos también se incluyen en la expresión "plástico de poliisocianurato", tal como se utiliza en el presente documento.

Cuando en el presente documento se utiliza el término "plástico", se hace referencia a un producto que es, en general, dimensionalmente estable a temperatura ambiente, a diferencia de los geles o los líquidos, por ejemplo. El término "plástico", tal como se utiliza en el presente documento, comprende todas las clases comunes de plásticos, es decir, en particular también los termoestables, los termoplásticos y los elastómeros.

Un "poliisocianurato", tal como se utiliza en el presente documento, es cualquier molécula, preferentemente un polímero, que tiene una pluralidad de unidades estructurales de isocianurato, por ejemplo, al menos 10 unidades estructurales de isocianurato. Una molécula con una sola unidad estructural de isocianurato puede denominarse "isocianurato".

La unidad estructural característica del isocianurato cíclico viene dada por la siguiente fórmula estructural:



Los isocianuratos y poliisocianuratos pueden obtenerse por ciclotrimerización de poliisocianatos. La ciclotrimerización clásica a partir de diisocianatos monoméricos es, como se ha descrito anteriormente, una reacción fuertemente exotérmica. Esto puede limitar considerablemente las posibilidades de aplicación, así como los grados de trimerización que se pueden realizar técnicamente.

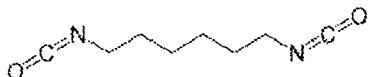
El término "poliisocianato", tal como se utiliza en el presente documento, es un término colectivo para compuestos que contienen dos o más grupos isocianato en la molécula (por ellos, el experto en la materia entenderá los grupos isocianato libres de estructura general -N=C=O). Los representantes más sencillos e importantes de estos poliisocianatos son los diisocianatos. Tienen la estructura general O=C=N-R-N=C=O, donde R suele representar radicales alifáticos, alicíclicos y/o aromáticos.

A partir de los poliisocianatos se pueden producir diversos polímeros (por ejemplo, poliuretanos, poliureas y poliisocianuratos) y compuestos de bajo peso molecular (por ejemplo, aquellos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazinadiona y/o oxadiazinatriona) debido a que tienen múltiples funciones químicas (≥ 2 grupos isocianato).

En el presente documento, en general, cuando se menciona "poliisocianatos" se hace referencia indistintamente a poliisocianatos monoméricos y/u oligoméricos. Sin embargo, para comprender muchos aspectos de la invención, es importante distinguir entre diisocianatos monoméricos y poliisocianatos oligoméricos. Cuando en el presente documento se utiliza el término "poliisocianatos oligoméricos", se hace referencia a poliisocianatos que están compuestos por al menos dos moléculas de diisocianato monomérico, es decir, son compuestos que son o contienen un producto de reacción de al menos dos moléculas de diisocianato monomérico.

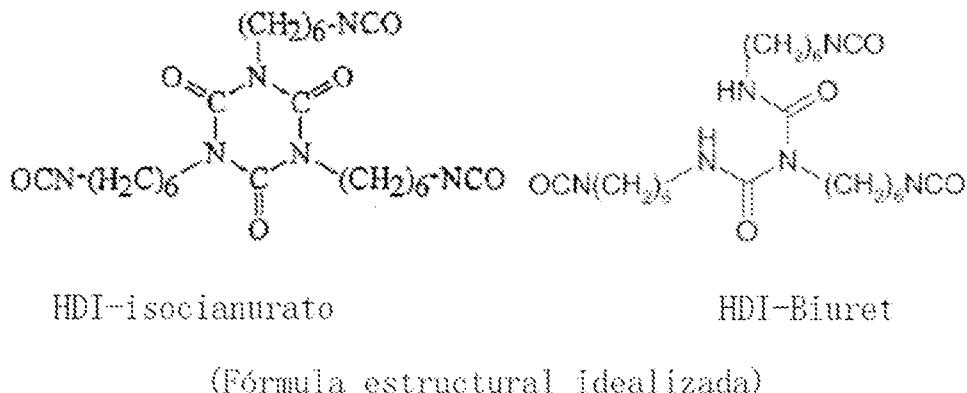
La producción de poliisocianatos oligoméricos a partir de diisocianatos monoméricos también se denomina en el presente documento oligomerización de diisocianatos monoméricos. Esta "oligomerización", tal como se utiliza en el presente documento, significa la reacción de diisocianatos monoméricos a poliisocianatos oligoméricos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, tioalofanato, biuret, iminoxadiazinadiona y/u oxadiazinatriona.

Por ejemplo, el diisocianato de hexametileno (HDI) es un "diisocianato monomérico" porque contiene dos grupos isocianato y no es un producto de reacción de al menos dos moléculas de poliisocianato:



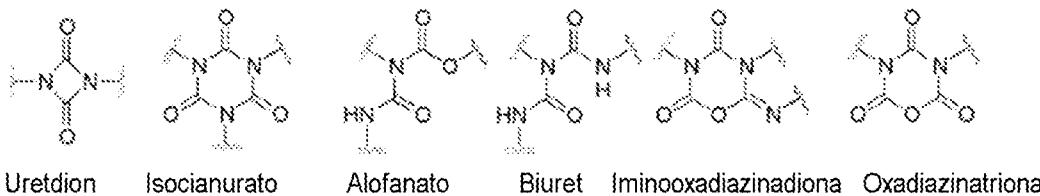
5 HDI

Por el contrario, los productos de reacción de al menos dos moléculas de HDI que siguen teniendo al menos dos grupos isocianato son "poliisocianatos oligoméricos" en el sentido de la invención. El HDI-isocianurato y el HDI-biuret son representantes de dichos "poliisocianatos oligoméricos", por ejemplo, cada uno de ellos está compuesto por tres bloques monoméricos de HDI:



- 15 En el contexto de la invención, la expresión "grupo siloxano" se refiere a un grupo que se forma por hidrólisis o condensación de grupos funcionales que contienen silicio de los compuestos que contienen silicio y/o los poliisocianatos modificados con silicio. El término "siloxano", tal como se utiliza en el presente documento, es una designación para compuestos que tienen la estructura general $[\text{SiR}_2\text{-O-SiR}_2]_n$, en donde R es usualmente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi o un grupo -O-SiR_2 con el significado dado para R.
- 20 El plástico de poliisocianurato de acuerdo con la invención que contiene grupos siloxano se puede obtener mediante el método de acuerdo con la invención. Por lo tanto, a continuación se describen realizaciones que se aplican tanto al plástico poliisocianurato de la invención que contiene grupos siloxano obtenido mediante el método de acuerdo con la invención como al método de acuerdo con la invención en sí mismo.
- 25 De acuerdo con la invención, la composición A) utilizada como material de partida para la producción del plástico poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con la invención tiene bajo contenido de monómeros (es decir, tiene poco contenido de diisocianatos monoméricos) y ya contiene poliisocianatos oligoméricos B), compuestos que contienen silicio C) o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) y poliisocianatos oligoméricos B) o poliisocianatos oligoméricos B), compuestos que contienen silicio C) y poliisocianatos oligoméricos modificados D) o compuestos que contienen silicio C) y poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D).
- 35 De acuerdo con una realización de la invención, los poliisocianatos oligoméricos B), los compuestos que contienen silicio C) y/o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) están presentes en la composición A) en cantidades tales que la composición A) tiene un contenido de NCO de 5,0 a 23,5 % en peso y un contenido de silicio (calculado con un Si, peso molecular de 28 g/mol) de 0,1 a 30 % en peso.
- 40 La presencia de poliisocianatos oligoméricos B), compuestos que contienen silicio C) o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) de acuerdo con la invención y los contenidos de NCO y Si resultantes se refieren a la composición A) preparada originalmente, es decir, antes del inicio de la trimerización catalítica.
- 45 El método de acuerdo con la invención produce plásticos de poliisocianurato que contienen grupos siloxano con una distribución homogénea de los grupos siloxano en el plástico de poliisocianurato, es decir, el producto no es un plástico de poliisocianurato modificado exclusivamente en la superficie con compuestos que contienen silicio C).
- En el presente documento, "bajo contenido de monómeros" y "bajo contenido de diisocianatos monoméricos" se utilizan como sinónimos en relación con la composición A).

- 5 Se obtienen resultados particularmente prácticos si la composición A) tiene una proporción de diisocianatos monoméricos en la composición A) de como máximo el 20 % en peso, en particular de como máximo el 15 % en peso o como máximo el 10 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición A). Preferentemente, la composición A) tiene un contenido de diisocianatos monoméricos de como máximo 5 % en peso, preferentemente de como máximo 2,0 % en peso, incluso más preferentemente de como máximo 1,0 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición A). Se obtienen resultados particularmente buenos si la composición A) está prácticamente libre de diisocianatos monoméricos. Prácticamente libre significa que el contenido de diisocianatos monoméricos es como máximo del 0,5 % en peso, basado en el peso de la composición A).
- 10 10 Es esencial para la invención que la composición A) utilizada tenga un bajo contenido de monómeros. En la práctica, esto puede lograrse en particular mediante la composición A) que contiene poliisocianatos oligoméricos B) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) con una preparación en la que la reacción de oligomerización propiamente dicha va seguida en cada caso de al menos una etapa de proceso adicional para separar el exceso de diisocianatos monoméricos o diisocianatos monoméricos modificados con silicio que no han reaccionado. Esta separación de los monómeros puede realizarse de manera particularmente práctica según métodos conocidos *per se*, preferentemente por destilación en capa fina en alto vacío o por extracción con solventes adecuados que sean inertes a los grupos isocianato, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.
- 15 20 De acuerdo con una realización preferida de la invención, los poliisocianatos oligoméricos B) se obtienen por oligomerización de diisocianatos monoméricos con separación posterior de los monómeros que no han reaccionado.
- 25 25 Los métodos descritos en la técnica anterior para la producción de plásticos de poliisocianurato utilizan en general diisocianatos monoméricos como materiales de partida, es decir, diisocianatos monoméricos puros o composiciones de poliisocianato ricas en monómeros que se trimerizan catalíticamente. En contraste con esto, el uso o "suministro" de una composición de bajo contenido de monómeros A) de acuerdo con la invención, que ya contiene poliisocianatos oligoméricos B) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D), conduce sorprendentemente a una contracción volumétrica significativamente menor. La menor exotermicidad de la reacción de acuerdo con la invención también permite obtener plásticos de poliisocianurato altamente reaccionados.
- 30 30 Preferentemente, en la reacción de trimerización de acuerdo con la invención no se utiliza ningún diisocianato monomérico. Sin embargo, de acuerdo con una realización particular de la invención, la composición A) puede contener un diisocianato monomérico extraño. En el presente documento, diisocianato monomérico extraño significa que es diferente de los diisocianatos monoméricos utilizados para producir los poliisocianatos oligoméricos B) y/o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) contenidos en la composición A). La adición de diisocianato monomérico extraño puede ser ventajosa para conseguir efectos técnicos especiales, como una dureza particular. Se obtienen resultados particularmente prácticos si la composición A) tiene una proporción de diisocianatos monoméricos extraños en la composición A) de como máximo el 20 % en peso, en particular de como máximo el 15 % en peso o como máximo el 10 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición A). Preferentemente, la composición A) tiene un contenido de diisocianatos monoméricos extraños de como máximo 5 % en peso, preferentemente de como máximo 2,0 % en peso, incluso más preferentemente de como máximo 1,0 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición A).
- 35 40 De acuerdo con otra realización particular de la invención, la composición A) puede comprender monoisocianatos monoméricos o isocianatos monoméricos con una función de isocianato superior a dos, es decir, con más de dos grupos isocianato por molécula. La adición de monoisocianatos monoméricos o isocianatos monoméricos con una función de isocianato superior a dos ha demostrado ser ventajosa para influir en la densidad de red del plástico de poliisocianurato. Se obtienen resultados particularmente prácticos si la composición A) tiene una proporción de monoisocianatos monoméricos o de isocianatos monoméricos con una función isocianato mayor que dos en la composición A) de como máximo 20 % en peso, en particular como máximo 15 % en peso o como máximo 10 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición A). Preferentemente, la composición A) tiene un contenido de monoisocianatos monoméricos o de isocianatos monoméricos con una función isocianato mayor que dos de como máximo 5 % en peso, preferentemente de como máximo 2,0 % en peso, incluso más preferentemente de como máximo 1,0 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición A). Preferentemente, en la reacción de trimerización de acuerdo con la invención no se utiliza ningún monoisocianato monomérico ni ningún isocianato monomérico con una función isocianato mayor que dos.
- 45 50 Los poliisocianatos oligoméricos B) suelen obtenerse oligomerizando diisocianatos monoméricos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos simples o mezclas de dichos diisocianatos monoméricos.
- 55 60 De acuerdo con la invención, los poliisocianatos oligoméricos B) y/o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) pueden tener en particular una estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, tioalofanato, biuret, iminooxadiazinediona y/o oxadiazina triona. De acuerdo con una realización de la invención, los poliisocianatos oligoméricos B) y/o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) tienen al menos uno de los siguientes tipos de estructura oligomérica o mezclas de las mismas:



En una realización particularmente preferida de la invención, los poliisocianatos oligoméricos B) contienen al menos una estructura seleccionada del grupo que consiste en uretdiona, isocianurato, biuret, iminoxadiazinediona y triona de oxadiazina, pero están prácticamente libres de alofanato. La expresión "libre de alofanato" en este contexto significa que la proporción molar de grupos alofanato con respecto a todos los grupos mencionados anteriormente presentes en el poliisocianato oligomérico B) es preferentemente inferior a 1:99. Más preferentemente, la relación molar entre los grupos alofano e isocianurato es inferior a 1:99. Incluso más preferentemente, el poliisocianato oligomérico B) no contiene un grupo alofanato. Todas las demás definiciones dadas anteriormente con respecto al poliisocianato oligomérico B) también se aplican a esta realización.

Sorprendentemente, se ha descubierto que puede ser ventajoso utilizar poliisocianatos oligoméricos B) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) que son una mezcla de al menos dos poliisocianatos oligoméricos B) y/o al menos dos poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D), en donde los al menos dos poliisocianatos oligoméricos B) y/o los al menos dos poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) difieren en su estructura. Esta se selecciona preferentemente del grupo formado por la estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, tioalofanato, biuret, iminoxadiazinediona y oxadiazina triona y sus mezclas. Tales mezclas de partida pueden influir en el valor de Tg, especialmente en comparación con las reacciones de trimerización con poliisocianatos oligoméricos B) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) de una sola estructura definida, lo que resulta ventajoso para muchas aplicaciones.

Preferentemente, de acuerdo con la invención, se utiliza una composición A) que contiene poliisocianatos oligoméricos B) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) con estructura de biuret, alofanato, tioalofanato, isocianurato y/o iminoxadiazinediona y mezclas de los mismos.

De acuerdo con otra realización, la composición A) comprende poliisocianatos oligoméricos B) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) de una sola estructura oligomérica definida, por ejemplo exclusivamente o mayoritariamente una estructura de isocianurato. No obstante, por regla general, los poliisocianatos oligoméricos B) y/o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) de varias estructuras oligoméricas diferentes están siempre presentes juntos en la composición A) debido al proceso de producción.

De acuerdo con otra realización de la invención, se utilizan poliisocianatos oligoméricos B) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) de una única estructura oligomérica definida, en donde la estructura oligomérica se selecciona entre la estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, tioalofanato, biuret, iminoxadiazinediona y/u oxadiazina triona.

De acuerdo con otra realización, los poliisocianatos oligoméricos B) y/o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) tienen principalmente una estructura de isocianurato y pueden contener la estructura de uretdiona, alofanato, tioalofanato, biuret, iminoxadiazinediona y/o oxadiazina triona mencionada anteriormente sólo como subproductos.

De acuerdo con la invención, también es posible utilizar poliisocianatos oligoméricos B) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) que están mayoritariamente libres de estructura de isocianurato y contienen principalmente al menos uno de los tipos de estructura de uretdiona, alofanato, biuret, iminoxadiazinediona y/o triona de oxadiazina mencionados anteriormente. De acuerdo con una realización particular de la invención, la composición A) comprende poliisocianatos oligoméricos B) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) que tienen un tipo estructural seleccionado del grupo que consiste en estructura uretdiona, alofanato, tioalofanato, biuret, iminoxadiazinediona y/o triona de oxadiazina.

La estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, tioalofanato, biuret, iminoxadiazinediona y/o triona de oxadiazina en los poliisocianatos oligoméricos B) y/o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) puede determinarse, por ejemplo, mediante espectroscopia de RMN. En este caso puede utilizarse preferentemente la espectroscopia de RMN de ^{13}C , preferentemente desacoplada de protones, ya que las estructuras oligoméricas mencionadas proporcionan señales características.

Independientemente del tipo de estructura oligomérica subyacente (estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, tioalofanato, biuret, iminoxadiazinediona y/o triona de oxadiazina), los poliisocianatos oligoméricos B) contenidos en la composición A) de acuerdo con la invención tienen preferentemente una función NCO (media) de 2,0 a 5,0,

preferentemente de 2,3 a 4,5. Los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) contenidos en la composición A) de acuerdo con la invención tienen preferentemente una función NCO (media) de 1,8 a 6,0, preferentemente de 2,0 a 5,0, independientemente del tipo de estructura oligomérica subyacente (estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, tioalofanato, biuret, iminooxadiazinediona y/u oxadiazina triona).

5 Se obtienen resultados especialmente prácticos cuando la composición A) que se va a utilizar de acuerdo con la invención tiene un contenido de grupo isocianato de 6,0 a 23,0 % en peso. Ha demostrado ser particularmente práctico si la composición A) de acuerdo con la invención tiene un contenido de grupo isocianato de 10,0 a 21,5 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición A).

10 Los métodos de producción de los poliisocianatos oligoméricos B) con estructura uretdiona, isocianurato, alofanato, tioalofanato, biuret, iminooxadiazinediona y/o oxadiazina triona que se utilizarán en la composición de bajo contenido en monómero A) de acuerdo con la invención se describen, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 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, 15 DE-A 3 900 053 y DE-A 3 928 503 o en EP-A 0 336 205, EP-A 0 339 396 y EP-A 0 798 299.

20 De acuerdo con una realización adicional o alternativa de la invención, la composición A) de acuerdo con la invención se define por comprender poliisocianatos oligoméricos B) obtenidos a partir de diisocianatos monoméricos, independientemente del tipo de reacción de oligomerización utilizada, manteniendo un grado de oligomerización de 5 a 45 %, preferentemente de 10 a 40 %, más preferentemente de 15 a 30 %. Por "grado de oligomerización" se entiende el porcentaje de grupos isocianato originalmente presentes en la mezcla de partida que se consume durante el proceso de producción para formar estructuras uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazinadiona y/u oxadiazinatriona.

25 Los poliisocianatos monoméricos adecuados para la producción de los poliisocianatos oligoméricos B) son cualquier poliisocianato accesible de diferentes maneras, por ejemplo, por fosgenación en fase líquida o gaseosa o por medios sin fosgeno, como la escisión térmica del uretano. Se obtienen resultados especialmente buenos cuando los poliisocianatos son diisocianatos monoméricos. Los diisocianatos monoméricos preferidos son los que tienen un peso molecular del orden de 140 a 400 g/mol, con grupos isocianato enlazados alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, tales como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano (BDI), 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 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, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano, 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (H12MDI), 1,3- y 1,4-bis(isocianometil)ciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano (NBDI), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetra-metil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianato-adamantano, 1,3-dimetyl-5,7-diisocianato-adamantano, 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)benceno (diisocianato de xilileno; XDI), 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)benceno (TMXDI) y carbonato de bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenilo), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonafaleno y cualquier mezcla de dichos diisocianatos. Otros diisocianatos también adecuados pueden encontrarse, por ejemplo, en la publicación de la revista *Annalen der Chemie* Vol. 562 (1949) pág. 75-136, de Justus Liebig.

45 Además, de acuerdo con la invención, también pueden utilizarse como monoisocianatos y poliisocianatos en la composición A) prepolímeros clásicos que contengan grupos terminales de isocianato alifático o aromático, como prepolímeros de poliéster, poliéster o policarbonato que contengan grupos terminales de isocianato alifático o aromático.

50 Monoisocianatos monoméricos adecuados que pueden utilizarse opcionalmente en la composición A) son, por ejemplo, isocianato de n-butilo, isocianato de n-amilo, isocianato de n-hexilo, isocianato de n-heptilo, isocianato de n-octilo, isocianato de undecilo, isocianato de dodecilo, isocianato de tetradecilo, isocianato de cetilo, isocianato de estearyl, isocianato de ciclopentilo, isocianato de ciclohexilo, isocianato de 3-metilciclohexilo o isocianato de 4-metilciclohexilo o cualquier mezcla de dichos monoisocianatos. Como isocianato monomérico con una función de isocianato mayor que dos, que puede añadirse opcionalmente a la composición A), cabe mencionar, a modo de ejemplo, el diisocianato de 4-isocianometil-1,8-octano (triisocianatononano; TIN).

60 De acuerdo con una realización de la invención, la composición A) contiene como máximo 30 % en peso, en particular como máximo 20 % en peso, como máximo 15 % en peso, como máximo 10 % en peso, como máximo 5 % en peso o como máximo 1 % en peso, en cada caso basado en el peso de la composición A), de poliisocianatos aromáticos. En el presente documento, se entiende por "poliisocianato aromático" un poliisocianato que tiene al menos un grupo isocianato enlazado aromáticamente.

65 Los grupos isocianato enlazados aromáticamente son grupos isocianato enlazados a un radical hidrocarburo aromático.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, se utiliza una composición A) que tiene exclusivamente grupos isocianato enlazados alifática y/o cicloalifáticamente.

5 Los grupos isocianato enlazados alifática o cicloalifáticamente son grupos isocianato enlazados a un radical hidrocarburo alifático o cicloalifático.

10 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, se utiliza una composición A) que contiene uno o más poliisocianatos oligoméricos B), en donde el uno o más poliisocianatos oligoméricos B) tienen exclusivamente grupos isocianato enlazados alifática y/o cicloalifáticamente. Los ensayos prácticos han demostrado que pueden obtenerse resultados especialmente buenos con las composiciones A) que contienen poliisocianatos oligoméricos que tienen exclusivamente grupos isocianato enlazados alifática y/o cicloalifáticamente.

15 De acuerdo con una realización de la invención, se utiliza una composición A) que contiene uno o más poliisocianatos oligoméricos B), en donde el uno o más poliisocianatos oligoméricos se basan en 1,5-diisocianatopentano (PDI), 1,6-diisocianatohexano (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (H12MDI) o mezclas de los mismos.

20 Los poliisocianatos oligoméricos B) utilizados en la trimerización catalítica en la composición A) tienen preferentemente una viscosidad baja. Cuando en el presente documento se utiliza la expresión "baja viscosidad", significa que los poliisocianatos oligoméricos B) tienen una viscosidad a temperatura ambiente que está por debajo del punto de gel de los poliisocianatos oligoméricos B), es decir, los poliisocianatos oligoméricos B) están presentes como líquido y no como gel. Se entiende por punto de gelificación el momento en que la densidad de reticulación de los poliisocianatos oligoméricos B) ha avanzado tanto que la viscosidad de los poliisocianatos oligoméricos B) aumenta bruscamente y los poliisocianatos oligoméricos B) se gelifican para formar un material aglomerado de poliisocianurato, es decir, que ya no se deforman ni fluyen prácticamente.

25 Los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) se obtienen usualmente por oligomerización de diisocianatos monoméricos simples alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, como los descritos anteriormente como diisocianatos de partida para la producción de poliisocianatos oligoméricos B), en una mezcla con diisocianatos modificados con silicio y/o isocianatoalquilanos o por conversión parcial de los poliisocianatos oligoméricos B) con compuestos que contienen silicio C) que son reactivos frente a los grupos isocianato. Las expresiones "conversión parcial con compuestos que contienen silicio" o "modificado con silicio" se utilizan indistintamente en el sentido de la invención y significan en particular que del 1 al 99,9 % en mol, preferentemente del 5 al 80 % en mol, más preferentemente del 10 al 50 % en mol, con la mayor preferencia del 15 al 40 % en mol de los grupos isocianato presentes originalmente en el poliisocianato oligomérico o en el diisocianato se hicieron reaccionar con compuestos que contienen silicio C). En otras palabras, los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) producidos por conversión parcial de poliisocianatos oligoméricos B) con compuestos que contienen silicio C) tienen un contenido de isocianato de 99,0 a 0,1 % en mol, preferentemente de 95 a 20 % en mol, más preferentemente de 90 a 50 % en mol, con la mayor preferencia de 85 a 60 % en mol, basado en los grupos isocianato presentes originalmente en los poliisocianatos oligoméricos B).

30 En los documentos EP-A 1 273 640, WO-A 2008/074490, WO-A 2008/074489, WO-A 2014/086530, WO-A 2010/149236, WO-A 2009/156148, por ejemplo, se describen métodos para la preparación de los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazinediona y/o oxadiazina triona que se utilizarán en la composición de bajo contenido de monómeros A) de acuerdo con la invención mediante conversión de poliisocianatos oligoméricos B) con compuestos que contienen silicio reactivos al isocianato C).

35 Otros poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) incluyen, por ejemplo, los poliisocianatos que contienen grupos alofanato y silano descritos en los documentos EP-A 2 014 692 y EP-A 2 305 691, que se obtienen haciendo reaccionar hidroxiuretanos o hidroxiamidas que contienen grupos silano con cantidades en exceso de diisocianatos monoméricos.

40 Otros poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) son, por ejemplo, los poliisocianatos de biuret con funciones alcoxilano obtenidos haciendo reaccionar aminosilanios con HDI según el método del documento WO 2005/070942.

45 Además, los poliisocianatos de tioalfanato que contienen grupos silano descritos en la solicitud de patente propia no publicada previamente, BMS 141043-EP (número de solicitud: 14 172 295.9), también pueden utilizarse como poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) en la composición de bajo monómero A) de acuerdo con la invención.

50 El compuesto C) que contiene silicio no tiene que tener un grupo funcional que sea reactivo con los grupos isocianato.

55 65 Los compuestos que contienen silicio C) que son inertes frente a los grupos isocianato son, por ejemplo, productos de reacción de diisocianatos o poliisocianatos oligoméricos en los que los grupos isocianato presentes originalmente han

reaccionado completamente con compuestos que contienen silicio C) que son reactivos frente a los grupos isocianato. Ejemplos de tales compuestos que contienen silicio C) son, por ejemplo, los productos de reacción sin isocianato de diisocianatos monoméricos o poliisocianatos oligoméricos con aminosilanos secundarios descritos en los documentos WO 2006/042584 y WO 2007/033786.

Otro tipo de compuestos que contienen silicio C) que son inertes a los grupos isocianato son también los productos de reacción de porciones de silano con función isocianato con cantidades al menos equimolares de compuestos con funciones hidroxi y/o amino. Ejemplos de dichos compuestos que contienen silicio C) son, por ejemplo, los productos de reacción de isocianatoalquilcixisilanos con dioles o polioles descritos en WO 2008/034409 o WO 2013/189882 o los productos de reacción de dioles y/o polioles con isocianatosilanos que contienen grupos tiouretanos especiales descritos en el documento WO 2014/037265.

No obstante, de acuerdo con una realización preferida de la invención, los compuestos que contienen silicio C) tienen al menos un grupo funcional reactivo con los grupos isocianato. Esto permite la modificación *in situ* de los poliisocianatos oligoméricos B) que también pueden estar presentes en la composición A), con lo que se obtienen poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D). Los grupos funcionales reactivos con los grupos isocianato pueden ser grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino, grupos amida y grupos isocianato.

El uso de compuestos que contienen silicio C) seleccionados del grupo que consiste en aminosilanos E), ésteres de ácido aspártico con función silano F), alquilamidas con función silano G), mercaptosilanos H), silanos de isocianato I) y mezclas de los mismos ha demostrado ser particularmente práctico. Cada uno de ellos contiene al menos un grupo funcional reactivo con los grupos isocianato.

Los aminosilanos E) adecuados son, por ejemplo, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropiletildietoxisilano, 3-aminopropildimetoletoxisilano, 3-aminopropildimetiloxisilano, 3-aminopropildiisopropiletoxisilano, 3-aminopropiltripropoxisilano, 3-aminopropiltributoxisilano, 5 3-aminopropilfenildietoxisilano, 3-aminopropilfenildimetoxisilano, 3-aminopropil-tris(metoxietoxietoxi)silano, 2-aminoisopropiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltrietoxisilano, 4-aminobutilmetildimetoxisilano, 4-aminobutilmetildietoxisilano, 4-aminobutildimetoxisilano, 4-aminobutildietoxisilano, 4-aminobutil-dimetilmetoxy silano, 4-aminobutilfenilldimetoxisilano, 4-aminobutilfenildietoxisilano, 4-amino(3-metilbutil)metildimetoxisilano, 4-amino(3-metilbutil)-metildietoxisilano, 4-amino(3-metilbutil)trimetoxisilano, 3-aminopropilfenilmetil-n-propoxisilano, 3-aminopropilmetildibutoxisilano, 3-aminopropildietilmetsilano, 3-aminopropilmethyl-bis(trimetilsiloxi)silano, 11-aminoundeciltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butyl)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoethyl)-3-aminoisobutilmethyltrimetoxisilano, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropil-metildimetoxisilano, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropiltris(2-ethylhexoxi)silano, N-(6-aminoheptil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-bencil-N-(2-aminoethyl)-3-aminopropiltrimetoxisilano, bis(3-trimetoxisililpropil)amina, Bis(3-trietoxisililpropil)amina, (aminoethylaminometil)fenetiltrimetoxisilano, N-vinilbencil-N-(2-aminoethyl)-3-aminopropilpolisiloxano, N-vinilbencil-N(2-aminoethyl)-3-aminopropilpolisiloxano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-(m-aminofenoxy)-propiltrimetoxisilano, m- y/o p-aminofeniltrimetoxisilano, 3-(3-aminopropoxi)-3,3-dimetil-1-propeniltrimetoxisilano, 3-aminopropilmethylbis(trimetilsiloxi)-silano, 3-aminopropil-tris(trimetilsiloxi)-silano, 3-aminopropilpentametildisiloxano o cualquier mezcla de dichos aminosilanos.

Los aminosilanos E) con la mayor preferencia son N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltretoxisilano, N-(n-butil)-3-amino-propiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltretoxisilano, bis(3-trimetoxisililpropil)-amina y/o bis(3-tretoxisililpropil)amina.

Los ésteres de ácido aspártico F) con función silano adecuados pueden obtenerse según las enseñanzas del documento EP-A 0 596 360 haciendo reaccionar aminosilanos primarios portadores de grupos amino con ésteres de ácido fumárico y/o ésteres de ácido maleico.

Los ésteres de ácido aspártico con función silano F) particularmente preferidos son productos de reacción de 3-aminopropil-trimetoxisilano y/o 3-aminopropiltrietoxisilano con éster dietílico de ácido maleico.

Las alquilamidas con función silano G) adecuadas de acuerdo con la invención pueden obtenerse, por ejemplo, por los métodos divulgados en los documentos US 4 788 310 y US 4 826 915 haciendo reaccionar aminosilanos portadores de grupos amino primarios con ésteres alquílicos de ácidos alquilcarboxílicos con escisión alcohólica.

Las alquilamidas con función silano G) particularmente preferidas son productos de reacción de 3-aminopropil-trimetoxisilano y/o 3-aminopropiltriethoxsilano con formato de metilo y/o formato de etilo.

Los mercaptosilanos B) adecuados de acuerdo con la invención son, por ejemplo, 2-mercaptopoetiltrimetilsilano, 2-mercaptopoetilmétildimetoxisisilano, 2-mercaptopoetiltrimetoxisisilano, 2-mercaptopoetiltrietoxisisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisisilano, 3-mercaptopropildimethylmetoxisisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisisilano, 3-

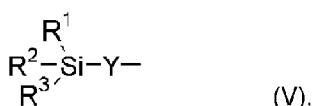
mercaptopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 3-mercaptopropiletdimetoxisilano, 3-mercaptopropiletdietoxisilano y/o 4-mercaptopbutiltrimetoxisilano.

5 Los mercaptosilanos H) con la mayor preferencia son, en particular, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano y/o 3-mercaptopropiltrietoxisilano.

10 Los silanos de isocianato I) adecuados de acuerdo con la invención son, por ejemplo, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltrietoxisilano, 3-isocianatopropiltiisopropoxisilano, 2-isocianatoetiltrimetoxisilano, 2-isocianatoetiltrietoxisilano, 2-isocianatoetiltritiisopropoxisilano, 4-isocianatobutiltrimetoxisilano, 4-isocianatobutiltrietoxisilano, 4-isocianatobutiltiisopropoxisilano, isocianatoetiltrimetoxisilano, isocianatoetiltrietoxisilano, isocianatoetiltritiisopropoxisilano o los isocianatosilanos de bajo contenido de monómeros con estructura de tiouretano que pueden obtenerse según el método del documento WO 2014/037279.

15 Los silanos de isocianato I) preferidos son el 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y/o el 3-isocianatopropiltrietoxisilano.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, los compuestos que contienen silicio C) y los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) tienen al menos una unidad estructural de acuerdo con la fórmula (V)

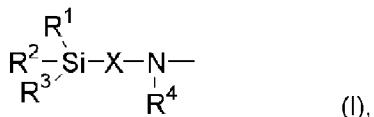


20 en donde R^1 , R^2 y R^3 cada uno, representa metilo, metoxi y/o etoxi, con la condición de que al menos uno de los grupos R^1 , R^2 y R^3 represente dicho grupo metoxi o etoxi;

25 Y y representa un grupo orgánico lineal o ramificado con al menos 1 átomo de carbono.

30 De acuerdo con otra realización preferida de la invención, los compuestos que contienen silicio C) y los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) tienen al menos una unidad estructural seleccionada del grupo que consiste en

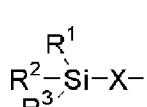
a) una unidad estructural de la fórmula (I)



35 en donde R^1 , R^2 y R^3 cada uno, representa metilo, metoxi y/o etoxi, con la condición de que al menos uno de los grupos R^1 , R^2 y R^3 represente dicho grupo metoxi o etoxi;

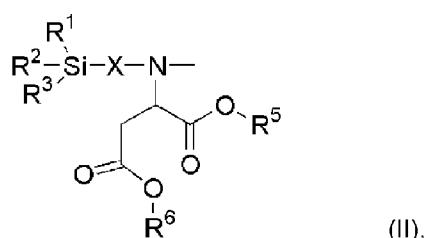
40 X representa un grupo propileno ($-CH_2-CH_2-CH_2-$) y R^4

representa hidrógeno, un grupo metilo o un grupo de la fórmula



45 en la que R^1 , R^2 , R^3 y X tienen el significado indicado anteriormente;

b) una unidad estructural de la fórmula (II)



en donde

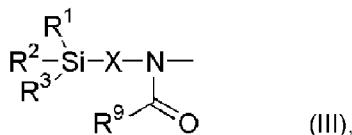
R^1 , R^2 , R^3 y X

en donde R^1 , R^2 y R^3 tienen el significado dado para la fórmula (I),

R^5 y R^6

representan grupos idénticos o diferentes y denotan un grupo metilo, etilo, n-butilo o 2-ethylhexilo;

c) una unidad estructural de la fórmula (III)



en donde

R^1 , R^2 , R^3 y X

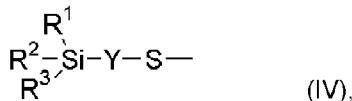
en donde R^1 , R^2 y R^3 tienen el significado dado para la fórmula (I),

R^9

significa hidrógeno;

y

d) una unidad estructural de la fórmula (IV)



en donde

R^1 , R^2 y R^3

en donde R^1 , R^2 y R^3 tienen el significado dado para la fórmula (I),

Y

representa un residuo de propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-).

Los poliisocianuratos de la invención se obtienen mediante trimerización catalítica de acuerdo con el método de la invención. "Catalítica" significa aquí en presencia de un catalizador de trimerización L) adecuado.

Además de los catalizadores de trimerización, se pueden utilizar otros catalizadores para acelerar la hidrólisis y la condensación de los grupos alcoxilano, siempre que no ralenticen significativamente o incluso impidan la reacción de trimerización. Dichos catalizadores son, por ejemplo, bases tales como amidinas sustituidas en N, como 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) y 1,5-diazabiciclo[5.4.0]undeca-7-eno (DBU), pero también sales metálicas o compuestos organometálicos, como el titanato de tetraisopropilo, titanato de tetrabutilo, acetilacetonato de titanio (IV), acetilacetonato de aluminio, triflato de aluminio o triflato de estaño.

Los catalizadores de trimerización L) adecuados para el método de acuerdo con la invención son, en principio, todos los compuestos que aceleran la trimerización de grupos isocianato a estructuras de isocianurato. Preferentemente, se utiliza un catalizador de trimerización L) que no acelera o no acelera significativamente la reacción de trimerización por debajo de 25 °C, en particular por debajo de 30 °C, preferentemente por debajo de 40 °C, pero que la acelera significativamente por encima de 60 °C, en particular por encima de 70 °C. Que no acelera significativamente significa que la presencia del catalizador de trimerización L) en la mezcla de reacción por debajo de 25 °C, en particular por debajo de 30 °C, preferentemente por debajo de 40 °C, no influye significativamente en la velocidad de reacción de la reacción que ya está teniendo lugar. Aceleración significativa significa que la presencia del catalizador termolatente por encima de 60 °C, en particular por encima de 70 °C en la mezcla de reacción, tiene un efecto significativo en la velocidad de reacción de la reacción que ya está teniendo lugar.

Dado que, dependiendo del catalizador utilizado, la formación de isocianurato suele ir acompañada de reacciones secundarias, por ejemplo dimerización a estructuras de uretdiona o trimerización con la formación de diones de iminoxadiazina (los denominados trimerisatos asimétricos) y, en presencia de grupos uretano en el poliisocianato de partida, reacciones de alofanación, el término "trimerización" también pretende ser sinónimo de estas reacciones que se producen adicionalmente en el contexto de la presente invención.

Sin embargo, de acuerdo con una realización particular, la trimerización significa que las ciclotrimerizaciones predominantes de al menos 50 %, preferentemente al menos 60 %, más preferentemente al menos 70 %, especialmente preferente 80 % de los grupos isocianato presentes en la composición A) se catalizan a unidades estructurales de isocianurato. No obstante, suelen producirse reacciones secundarias, en particular las de las estructuras uretdiona, alofanato y/o iminoxadiazinadiona, e incluso pueden utilizarse específicamente, por ejemplo, para influir ventajosamente en el valor Tg del plástico de poliisocianurato obtenido.

- 5 Catalizadores adecuados L) para el método de acuerdo con la invención son, por ejemplo, aminas terciarias simples, tales como trietilamina, tributilamina, N,N-dimetilanilina, N-ethylpiperidina o N,N'-dimetilpiperazina. También son catalizadores adecuados las hidroxialquilaminas terciarias descritas en el documento GB 2 221 465, por ejemplo trietanolamina, N-metil-dietanolamina, dimetilethanolamina, N-isopropildietanolamina y 1-(2-hidroxietil)pirrolidina, o los sistemas catalizadores conocidos a partir del documento GB 2 222 161 que consisten en mezclas de aminas bicíclicas terciarias, tales como DBU, con alcoholes alifáticos simples de bajo peso molecular.
- 10 Un gran número de compuestos metálicos diferentes también son adecuados como catalizadores de trimerización L) para el método de acuerdo con la invención. Son catalizadores adecuados, por ejemplo, los octoatos y naftenatos de manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, zinc, circonio, cerio o plomo descritos en el documento DE-A 3 240 613 o sus mezclas con acetatos de litio, sodio, potasio, calcio o bario, las sales de sodio y potasio de los ácidos alcano-carboxílicos lineales o ramificados con hasta 10 átomos de carbono conocidos a partir del documento DE-A 3 219 608, tales como del ácido propiónico, del ácido butírico, del ácido valérico, del ácido caproico, del ácido heptanoico, del ácido caprónico, del ácido pelargónico, del ácido cáprico y del ácido undeciloico, las sales de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos de los ácidos mono- y policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos con 2 a 20 átomos de C conocidos a partir del documento EP-A 0 100 129, por ejemplo benzoato de sodio o potasio, fenolatos de metales alcalinos conocidos a partir de los documentos GB-PS 1 391 066 y GB-PS 1 386 399, tales como el fenolato de sodio y potasio, los óxidos, hidróxidos, carbonatos, alcoholatos y fenolatos de metales alcalinos y alcalinotérreos conocidos a partir del documento GB 809 809, las sales de metales alcalinos de compuestos enolosables así como las sales metálicas de ácidos carboxílicos alifáticos o cicloalifáticos débiles, por ejemplo ácidos carboxílicos alifáticos, tales como metóxido de sodio, acetato de sodio, acetato de potasio, éster acetoacético de sodio, 2-ethylhexanoato de plomo y naftenato de plomo, los compuestos básicos de metales alcalinos que forman complejo con éteres de corona o alcoholes poliéter conocidos a partir de los documentos EP-A 0 056 158 y EP-A 0 056 159, tales como complejos de carboxilatos de sodio o de potasio, la sal de potasio de pirrolidinona conocida a partir del documento EP-A 0 033 581, los compuestos que forman complejos mononucleares o polinucleares de titanio, circonio o hafnio conocidos a partir de la solicitud EP 13196508.9, tales como tetra-n-butilato de circonio, tetra-2-ethylhexanoato de circonio y tetra-2-ethylhexilato de circonio, así como compuestos de estaño del tipo descrito en European Polymer Journal, Vol. 16, 147 - 148 (1979), tales como dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de difenilestaño, trifenilestannanol, acetato de tributilestaño, óxido de tributilestaño, octoato de estaño, dibutil(dimetoxi)estannano e imidazolato de tributilestaño.
- 30 Otros catalizadores de trimerización L) adecuados para el método de acuerdo con la invención son, por ejemplo, los hidróxidos de amonio cuaternario conocidos a partir de los documentos DE-A 1 667 309, EP-A 0 013 880 y EP-A 0 047 452, tales como hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de trimetilbencilmamonio, hidróxido de N,N-dimetil-N-dodecil-N-(2-hidroxietil)amonio, hidróxido de N-(2-hidroxietil)-N,N-dimetilN-(2,2'-dihidroximetilbutil)-amonio e hidróxido de 1-(2-hidroxietil)-1,4-diazabiciclo-[2.2.2]-octano (monoducto de óxido de etileno y agua en 1,4-diazabiciclo-[2.2.2]-octano), los hidróxidos de hidroxialquilamonio cuaternarios conocidos a partir de los documentos EP-A 37 65 o EP-A 10 589, tales como N,N,N-trimetil-N-(2-hidroxietil)-hidróxido de amonio, los carboxilatos de trialquilhidroxilalquilamonio conocidos a partir de los documentos DE-A 2631733, EP-A 0 671 426, EP-A 1 599 526 y US 4 789 705, tales como N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio p-tertbenzoato de butilo y N,N,N-trimetil-N-2-hidroxipropilamonio-2-ethylhexanoato, los carboxilatos cuaternarios de bencilmamonio conocidos a partir del documento EP-A 1 229 016, tales como N-bencil-N,N-dimetil-N-etylamonio pivalato, N-bencil-N,N-dimetil-N-etylamonio-2-ethylhexanoato, N-bencil-N,N,N-tributilamonio-2-ethylhexanoato, N,N-dimetil-N-etyl-N-(4-metoxibencil)amonio-2-ethylhexanoato o N,N,N-tributil-N-(4-metoxibencil)pivalato de amonio, los α-hidroxicarboxilatos de amonio tetrasustituidos conocidos a partir del documento WO 2005/087828, tales como lactato de tetrametilamonio, los fluoruros de amonio cuaternario o de fosfonio conocidos a partir de los documentos EP-A 0 339 396, EP-A 0 379 914 y EP-A 0 443 167, tales como fluoruros de N-metil-N,N,N-trialquilamonio con grupos alquilo de C₈C₁₀, fluoruro de N,N,N,N-tetra-n-butilamonio, fluoruro de N,N,N-trimetil-N-bencilmamonio, fluoruro de tetrametilfosfonio, fluoruro de tetraetilfosfonio o fluoruro de tetra-n-butilfosfonio, los polifluoruros de amonio cuaternario y fosfonio conocidos a partir de los documentos EP-A 0 798 299, EP-A 0 896 009 y EP-A 0 962 455, tales como polifluoruro de hidrógeno de benciltrimetilamonio, los carbonatos de alquilo de tetraalquilamonio conocidos a partir del documento EP-A 0 668 271, que se obtienen haciendo reaccionar aminas terciarias con carbonatos de dialquilo, o los carbonatos de amonio cuaternario estructurados con betaina, los hidrogenocarbonatos de amonio cuaternario conocidos a partir del documento WO 1999/023128, tales como bicarbonato de colina, las sales de amonio cuaternario conocidas a partir del documento EP 0 102 482, que pueden obtenerse a partir de aminas terciarias y ésteres alquilantes de ácidos de fósforo, tales como los productos de reacción de trietilamina, DABCO o N-metilmorfolina con éster dimetílico de ácido metanofosfónico, o las sales de amonio tetrasustituidas de lactamas conocidas a partir del documento WO 2013/167404, tales como caprolactamato de trioctilamonio o caprolactamato de dodeciltrimetilamonio.
- 60 Pueden encontrarse otros catalizadores de trimerización L) adecuados para el método de acuerdo con la invención, por ejemplo, en J. H. Saunders y K. C. Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology*, pág. 94 en adelante (1962) y la bibliografía citada en el mismo.
- 65 En el método de acuerdo con la invención los catalizadores L) pueden utilizarse tanto individualmente como en forma de cualquier mezcla entre ellos.

Los catalizadores L) preferidos son compuestos metálicos del tipo mencionado anteriormente, en particular carboxilatos y alcoholatos de metales alcalinos, metales alcalinotérreos o circonio, así como compuestos orgánicos de estaño del tipo mencionado.

- 5 Los catalizadores de trimerización L) especialmente preferidos son las sales sódicas y potásicas de ácidos carboxílicos alifáticos con 2 a 20 átomos de C y los compuestos de estaño sustituidos alifáticamente.

Los catalizadores de trimerización L) especialmente preferidos para el método de acuerdo con la invención son el acetato de potasio, el octoato de estaño y/o el óxido de tributilestaño.

- 10 De acuerdo con una realización de la invención, la trimerización catalítica tiene lugar en presencia de un catalizador de trimerización L), en donde el catalizador de trimerización L) comprende preferentemente al menos una sal de metal alcalino o de metal alcalinotérreo.

- 15 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el catalizador de trimerización L) comprende acetato de potasio y/o un poliéter, en particular un polietilenglicol, como sal de metal alcalino.

20 En el método de acuerdo con la invención, el catalizador de trimerización L) se utiliza generalmente en una concentración de 0,0005 a 5,0 % en peso, preferentemente de 0,10 a 2,0 % en peso y más preferentemente de 0,25 a 1,0 % en peso, con relación a la cantidad de composición A) utilizada.

25 Los catalizadores de trimerización L) para usar en el método de acuerdo con la invención son generalmente suficientemente solubles en la composición A) en las cantidades necesarias para iniciar la reacción de oligomerización. Por lo tanto, la adición del catalizador L) a la composición A) se realiza preferentemente en sustancia.

- 30 Sin embargo, si es necesario, los catalizadores L) también pueden utilizarse disueltos en un solvente orgánico adecuado para mejorar su incorporación. El grado de dilución de las soluciones catalizadoras puede seleccionarse libremente dentro de un intervalo muy amplio. Dichas soluciones catalizadoras suelen ser catalíticamente eficaces a partir de una concentración de alrededor del 0,01 % en peso basado en el peso total del catalizador y del solvente orgánico.

35 Los solventes de catalizador adecuados son, por ejemplo, solventes inertes a los grupos isocianato, por ejemplo hexano, tolueno, xileno, clorobenceno, acetato de etilo, acetato de butilo, éter dimetílico de etilenglicol, éter dimetílico de dipropilenglicol, acetato monometílico o éter etílico de etilenglicol, acetato de éter etílico y butílico de etilenglicol, acetato de éter monometílico de propilenglicol, acetato de 1-metoxipropil-2-acetato, acetato de 3-metoxi-n-butilo, diacetato de propilenglicol, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, lactonas como β -propiolactona, γ -butirolactona, ϵ -caprolactona y ϵ -metilcaprolactona, pero también solventes como N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, carbonato de 1,2-propileno, cloruro de metileno, dimetilsulfóxido, fosfato de trietilo o cualquier mezcla de dichos solventes.

- 40 En la medida en que se utilicen solventes de catalizador en el método de acuerdo con la invención, se utilizan preferentemente solventes de catalizador que tengan grupos reactivos con los isocianatos y puedan incorporarse al plástico de poliisocianurato. Ejemplos de tales solventes son los alcoholes simples monohídricos o polihídricos, como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, n-hexanol, 2-etyl-1-hexanol, etilenglicol, propilenglicol, butanodioles isoméricos, 2-etyl-1,3-hexanodiol o glicerol; éteres de alcohol, como 1-metoxi-2-propanol, 3-etyl-3-hidroximetiloxetano, alcohol tetrahidrofurílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monotílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol o también polietilenglicoles líquidos de mayor peso molecular, polipropilenglicoles, polietilenglicoles mixtos/polipropilenglicoles y sus éteres monoalquilicos; ésteres de alcohol, por ejemplo, monoacetato de etilenglicol, monolaurato de propilenglicol, mono y diacetato de glicerol, monobutirato de glicerol o monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pantanodiol; alcoholes insaturados, por ejemplo, alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico o alcohol oleico; alcoholes aralifáticos como el alcohol bencílico; amidas N-monosustituidas como la N-metilformamida, la N-metilacetamida, la cianoacetamida o la 2-pirrolidinona; o cualquier mezcla de dichos solventes.

- 55 Los plásticos de poliisocianurato obtenibles mediante el método de acuerdo con la invención se caracterizan ya como tales, es decir, sin la adición de los correspondientes auxiliares y aditivos M), por una muy buena resistencia a la luz. No obstante, en su producción, si es necesario, también pueden utilizarse los auxiliares y aditivos M) habituales, como, por ejemplo, rellenos habituales, estabilizadores UV, antioxidantes, agentes desmoldeantes, eliminadores de agua, aditivos deslizantes, antiespumantes, agentes de nivelación, aditivos reológicos, retardantes de llama y/o pigmentos.

- 60 Estos auxiliares y aditivos M), con la excepción de los rellenos y los retardantes de llama, usualmente están presentes en el plástico de poliisocianurato en una cantidad inferior al 10 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, particularmente preferente hasta el 3 % en peso, basado en la composición A). Los retardantes de llama usualmente están presentes en el plástico de poliisocianurato en cantidades no superiores al 70 % en peso, preferentemente no superiores al 50 % en peso, incluso más preferentemente no superiores al 30 % en peso, calculado como la cantidad total de los retardantes de llama utilizados basada en el peso total de la composición A).

Los rellenos adecuados M_w) son, por ejemplo, AlOH_3 , CaCO_3 , pigmentos metálicos como TiO_2 y otros rellenos convencionales conocidos. Estos rellenos M_w) se utilizan preferentemente en cantidades de como máximo 70 % en peso, preferentemente de como máximo 50 % en peso, más preferentemente de como máximo 30 % en peso, calculado como la cantidad total de rellenos utilizados en relación con el peso total de la composición A).

- 5 Los estabilizadores de UV adecuados M_x) pueden seleccionarse preferentemente del grupo que consiste en derivados de piperidina tales como 4-benzoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-benzoiloxi-1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, bis(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)-sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-1-4-piperidinil)-sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-suberato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-dodecanedioato; derivados de benzofenona, tales como, por ejemplo, 2,4-dihidroxi-, 2-hidroxi-4-metoxi-, 2-hidroxi-4-octoxi-, 2-hidroxi-4-dodeciloxy- o 2,2-dihidroxi-4-dodeciloxy-benzofenona; derivados de benzotriazol, por ejemplo 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-di-terc-pentilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-dodecil-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-6-(1-metil-1-feniletil)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol, isoctilo-3-(3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenilpropionato), 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol, 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol; oxalanilidas, tales como, por ejemplo, 2-etil-2'-etoxi- o 4-metil-4'-metoxioxalanilida; ésteres del ácido salicílico, como éster fenílico del ácido salicílico, éster 4-terc-butilfenílico de ácido salicílico, éster 4-terc-octilfenílico del ácido salicílico; derivados del éster del ácido cinámico, como éster metílico del ácido α -ciano- β -metil-4-metoxicinámico, éster butílico del ácido α -ciano- β -metil-4-metoxicinámico, éster etílico del ácido α -ciano- β -fenilcinámico, éster isoctilo del ácido α -ciano- β -fenilcinámico; y derivados del éster malónico, como, por ejemplo, éster dimetílico del ácido 4-metoxi-bencilideno malónico, éster dietílico del ácido 4-metoxi-bencilideno malónico, éster dimetílico del ácido 4-butoxi-bencilideno malónico. Estos estabilizadores de luz preferidos pueden utilizarse individualmente o combinados entre sí.
- 10 25 Los estabilizadores UV M_x) particularmente preferidos para los plásticos de poliisocianurato que pueden producirse de acuerdo con la invención son aquellos que absorben completamente la radiación de una longitud de onda <400 nm. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, los derivados del benzotriazol antes mencionados. Los estabilizadores de UV particularmente preferidos son 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-6-(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol, 2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol y/o 2-(5-cloro-2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1,1-dimetiletil)fenol.
- 15 30 En su caso, se añaden a la composición A) uno o varios de los estabilizadores UV M_x) mencionados a modo de ejemplo, preferentemente en cantidades de 0,001 a 3,0 % en peso, más preferentemente de 0,01 a 2 % en peso, calculado como la cantidad total de estabilizadores UV utilizados en relación con el peso total de la composición A).
- 20 35 Los antioxidantes adecuados M_y) son preferentemente fenoles con impedimentos estéricos, que pueden seleccionarse preferentemente del grupo formado por 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (Ionol), pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil)-propionato), octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato, trietylenglicol-bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato, 2,2'-tio-bis(4-metil-6-terc-butilfenol) y 2,2'-tioldietil-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato]. En caso necesario, pueden utilizarse por separado o combinados entre sí.
- 25 40 Estos antioxidantes M_y) se utilizan preferentemente en cantidades de 0,01 a 3,0 % en peso, más preferentemente de 0,02 a 2,0 % en peso, calculado como la cantidad total de antioxidantes utilizados en relación con el peso total de la composición A).
- 30 45 El método de acuerdo con la invención puede realizarse sin solventes, aparte de las pequeñas cantidades de solventes de catalizador que puedan utilizarse. En particular, cuando se utiliza para la producción de recubrimientos o películas de acuerdo con la invención, el componente poliisocianato también puede diluirse con solventes orgánicos para reducir la viscosidad de procesamiento. Los solventes adecuados para este fin son, por ejemplo, los solventes de catalizadores descritos anteriormente, que son inertes a los grupos isocianato.
- 35 50 En el uso de acuerdo con la invención para la producción de películas, productos semiacabados o piezas moldeadas, también pueden añadirse agentes desmoldeantes internos M_z) como auxiliares y aditivos M).
- 40 55 Se trata preferentemente de los tensioactivos no iónicos conocidos como agentes desmoldeantes que contienen unidades de perfluoroalquilo o polisiloxano, sales de alquilamonio cuaternario, tales como cloruro de trimetiletilamonio, cloruro de trimetilestearilamonio, cloruro de dimetiletilcetilamonio, cloruro de trietildodecilmamonio, cloruro de trioctilmeliamonio y cloruro de dietilciclohexildodecilmamonio, fosfatos ácidos de mono y dialquilo con 2 a 18 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como fosfato de etilo, fosfato de dietilo, fosfato de isopropilo, fosfato de diisopropilo, fosfato de butilo, fosfato de dibutilo, fosfato de octilo, fosfato de dioctilo, fosfato de isodecilo, fosfato de diisodecilo, fosfato de dodecilo, fosfato de didodecilo, fosfato de tridecanol, fosfato de bis(tridecanol), fosfato de estearilo, fosfato de distearilo y cualquier mezcla de dichos agentes desmoldeantes. Incluso más preferentemente, los agentes desmoldeantes M_z) son los fosfatos ácidos de mono y dialquilo mencionados anteriormente, con la mayor preferencia, los que tienen de 8 a 12 átomos de carbono en el grupo alquilo.

En el método de acuerdo con la invención, los agentes desmoldeantes internos M_z) se utilizan preferentemente en cantidades del 0,01 al 3,0 % en peso, más preferentemente del 0,02 al 2,0 % en peso, calculado como la cantidad total de desmoldeante interno utilizado con respecto al peso total de la composición A).

- 5 De acuerdo con una realización del método de acuerdo con la invención, se añade un catalizador de trimerización L) o una mezcla de diferentes catalizadores de trimerización L) a la composición A) descrita, opcionalmente bajo gas inerte, como nitrógeno, y opcionalmente utilizando los solventes mencionados anteriormente, así como auxiliares y aditivos M), y se mezcla homogéneamente con ayuda de una unidad de mezclado adecuada. La adición del catalizador L) y del solvente, que también puede utilizarse, así como de los auxiliares y aditivos M) puede tener lugar en cualquier orden, uno después de otro o en una mezcla, en las cantidades indicadas anteriormente, por lo general a una temperatura de 0 a 100 °C, preferentemente de 15 a 80 °C, más preferentemente de 20 a 60 °C.

10 El plástico de poliisocianurato de acuerdo con la invención que contiene grupos siloxano descrito en el presente documento es adecuado para la producción de recubrimientos, películas, productos semiacabados y piezas moldeadas. Dependiendo del uso previsto, la mezcla de reacción puede aplicarse utilizando diferentes métodos conocidos.

15 Para producir películas o recubrimientos, tales como barnices, puede aplicarse una mezcla de reacción que comprenda el catalizador L) y la composición A) en una o más capas, por ejemplo, mediante pulverización, pintura, inmersión, inundado, impresión o utilizando brochas, rodillos o rasquetas, sobre cualquier sustrato, como metal, madera, vidrio, piedra, materiales cerámicos, hormigón, plásticos duros y flexibles, textiles, cuero y papel, que también pueden estar provistos de imprimaciones convencionales antes del recubrimiento.

20 Otro objeto de la invención es un sustrato que se recubre con un recubrimiento que contiene el plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con la invención, en donde el sustrato puede seleccionarse en particular entre una carrocería de vehículo, en particular una carrocería de camión o vehículo de motor, y artículos de electrónica de consumo, como ordenadores portátiles, tabletas o teléfonos móviles. El recubrimiento del sustrato con el recubrimiento que contiene el plástico poliisocianurato de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo utilizando los métodos conocidos *per se* mencionados anteriormente. Al sustrato se le puede aplicar una mezcla de reacción que comprende el catalizador L) y la composición A), o bien el catalizador L) y la composición A) pueden aplicarse al sustrato por separado. En el primer caso, la trimerización catalítica de la composición A) puede iniciarse antes de la aplicación al sustrato calentando la mezcla de reacción a las temperaturas que se definen a continuación o calentando, por ejemplo, el sustrato después de la aplicación de la mezcla de reacción a las temperaturas que se definen a continuación. La mezcla de reacción también puede aplicarse a un sustrato que ya ha sido calentado a las temperaturas definidas a continuación antes de la aplicación.

25 Para la producción de cuerpos volumétricos, como productos semiacabados o piezas moldeadas, la mezcla de catalizador L) y composición A) puede echarse en moldes abiertos o cerrados, por ejemplo, mediante simple vertido a mano o con la ayuda de máquinas adecuadas, como las máquinas de baja o alta presión utilizadas habitualmente en la tecnología del poliuretano.

30 A continuación, puede iniciarse la reacción de trimerización calentando, por ejemplo, los sustratos recubiertos o los moldes llenos, en donde la temperatura óptima de reacción, en función del catalizador de trimerización L) se selecciona en cada caso, de 45 a 200 °C, incluso más preferentemente de 60 a 150 °C, y con la mayor preferencia de 80 a 140°C. La temperatura de reacción puede mantenerse constante en el intervalo especificado durante todo el proceso de curado para formar el poliisocianurato o, por ejemplo, puede calentarse lineal o gradualmente a lo largo de varias horas hasta alcanzar una temperatura superior a 80 °C, preferentemente superior a 100 °C, por ejemplo, hasta 130 °C. Cuando en el presente documento se hace referencia a la "temperatura de reacción", se trata de la temperatura ambiente.

35 Dependiendo del catalizador L) y de la temperatura de reacción seleccionados, la reacción de trimerización se completa mayoritariamente después de un período de menos de un minuto a varias horas o sólo después de algunos días, tal como se define a continuación. El curso de la reacción puede seguirse al inicio mediante la determinación titrimétrica del contenido de NCO, pero a medida que avanza la reacción, se produce rápidamente la gelificación y solidificación de la mezcla de reacción, lo que imposibilita los métodos de análisis químico por vía húmeda. Después, la conversión posterior de los grupos isocianato sólo puede seguirse por métodos espectroscópicos, por ejemplo, mediante espectroscopía IR basada en la intensidad de la banda de isocianato a aproximadamente 2270 cm⁻¹.

40 Los plásticos de poliisocianurato que contienen grupos siloxano de acuerdo con la invención son preferentemente poliisocianuratos que contienen grupos siloxano altamente convertidos, es decir, aquellos en los que la reacción de trimerización para formar estructuras de poliisocianurato se ha completado mayoritariamente. A efectos de la presente invención, una reacción de trimerización para formar estructuras de poliisocianurato puede considerarse "mayoritariamente completa" si han reaccionado al menos el 80 %, preferentemente al menos el 90 %, más preferentemente al menos el 95 % de los grupos isocianato libres presentes originalmente en la composición A). En otras palabras, en el plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con la invención, sólo sigue estando presente como máximo el 20 %, preferentemente como máximo el 10 %, incluso más preferentemente como

- máximo el 5 % de los grupos isocianato contenidos originalmente en la composición A). Esto puede lograrse continuando la trimerización catalítica en el método de acuerdo con la invención al menos hasta un grado de conversión en el que sólo estén presentes, por ejemplo, como máximo el 20 % de los grupos isocianato contenidos originalmente en la composición A), de modo que se obtenga un poliisocianurato altamente convertido. El porcentaje de grupos isocianato que permanecen presentes puede determinarse comparando el contenido de grupos isocianato en % en peso en la composición original A) con el contenido de grupos isocianato en % en peso en el producto de la reacción, por ejemplo, como se mencionó, a través de la comparación de la intensidad de la banda de isocianato a aproximadamente 2270 cm⁻¹ mediante espectroscopia IR.
- 5 En los plásticos de poliisocianurato que contienen grupos siloxano de acuerdo con la invención, el contenido de silicio (calculado a partir del valor de dióxido de silicio determinado gravimétricamente después de digestión oxidativa) con respecto al plástico de poliisocianurato es de 0,2 a 45 %, preferentemente de 1,0 a 25 %, en particular de 4 a 15 %.
- 10 Pueden obtenerse resultados especialmente prácticos si el plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano comprende grupos alcoxisiloxano. Dicho plástico de poliisocianurato que contiene grupos alcoxisiloxano puede obtenerse mediante el método de acuerdo con la invención, en donde los compuestos que contienen silicio C) son compuestos que contienen un grupo alcoxisiloxano C) y los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) son poliisocianatos oligoméricos D) modificados con grupos alcoxisiloxano.
- 15 20 El método de acuerdo con la invención proporciona plásticos de poliisocianurato transparentes que contienen grupos siloxano estables al amarilleamiento y que, dependiendo del tipo de poliisocianato de partida utilizado, además de estructuras de isocianurato y grupos siloxano pueden contener otras estructuras oligoméricas, como estructuras de uretdiona, alofanato, biuret, iminooxadiazinediona y/o oxadiazina triona, y se caracterizan por una excelente resistencia al calor.
- 25 30 35 40 45 50 55 60 65 El método de acuerdo con la invención permite sintetizar de forma sencilla plásticos de poliisocianurato que contienen grupos siloxano altamente convertidos con diferentes propiedades, por ejemplo, diferentes grados de dureza, propiedades mecánicas o temperaturas de transición vítrea, mediante la selección adecuada de poliisocianatos oligoméricos B) y compuestos que contienen silicio C) y/o poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D).
- A diferencia de los plásticos de poliuretano que contienen grupos siloxano, que se producen por uretanización de los grupos isocianato e hidrólisis o condensación de los grupos funcionales que contienen silicio, los poliisocianuratos que contienen grupos siloxano de acuerdo con la invención se caracterizan por una densidad de reticulación considerablemente mayor, por lo que son especialmente adecuados para la producción de recubrimientos con una elevada resistencia al rayado y a los productos químicos. El calor de reacción liberado, comparativamente bajo, también permite la producción sin problemas de piezas volumétricas moldeadas de gran volumen.

La invención se explica más detalladamente a continuación con base en los ejemplos.

40 Ejemplos

1. Métodos:

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

45 El contenido de NCO se determinó por titulación conforme a la norma DIN EN ISO 11909.

Los índices de OH se determinaron por titrimetría conforme a la norma DIN 53240-2: 2007-11, los valores de acidez se determinaron conforme a la norma DIN 3682 5. Los contenidos de OH declarados se calcularon a partir de los 50 números de OH determinados analíticamente.

El contenido residual de monómero se midió mediante cromatografía de gases con un patrón interno de acuerdo con la norma DIN EN ISO 10283.

55 Todas las mediciones de viscosidad se realizaron con un reómetro Physica MCR 51 de Anton Paar Germany GmbH (Alemania), de conformidad con la norma DIN EN ISO 3219/A3.

Amortiguación del péndulo: La amortiguación del péndulo se mide conforme a la norma DIN EN ISO 1522 en una placa de vidrio y se determina según König.

60 Resistencia a los disolventes: Se añadió una pequeña cantidad del disolvente apropiado (xileno, acetato de 1-metilpropil-2, acetato de etilo o acetona) a un tubo de ensayo y se colocó una bola de algodón en la abertura, de forma que se creara una atmósfera saturada de disolvente en el interior del tubo de ensayo. A continuación, se colocaron las probetas sobre la superficie del barniz con la bola de algodón y se dejaron allí durante 5 min. Después de limpiar el disolvente, se comprobó la destrucción/ablandamiento/pérdida de adherencia de la película.

(0= sin cambios, 5= película destruida)

5

Prueba del martillo con lana de acero (rayado en seco):

10 Un martillo (peso: 800 g sin mango), cubierto con lana de acero 00 en su lado plano, se colocó cuidadosamente sobre la superficie recubierta en ángulo recto y se dirigió sobre el recubrimiento en un solo carril sin inclinación y sin fuerza física adicional. En cada caso se realizaron 50 golpes dobles. Tras la exposición al medio de rayado, la superficie de ensayo se limpió con un paño suave y a continuación se determinó la neblina en comparación con el valor anterior al rayado de acuerdo con la norma ASTM D1003 utilizando un Haze Gard Plus de BYK-Gardner.

15

2. Materiales:

15

Ejemplo 1.

Preparación de un poliisocianato con grupos alcoxisisililo:

20 En un matraz con termómetro, agitador KPG, refrigerante de reflujo y embudo de goteo, se introducen 536,2 g de Desmodur® N 3900 [Covestro AG, D, poliisocianurato de bajo contenido de monómeros a base de diisocianato de hexametileno (HDI), contenido de NCO: 23,5 %; viscosidad (23 °C): 750 mPas, contenido de HDI monomérico ≤ 0,25 %] y 91 mg de trifluorometanosulfonato de zinc y se calentó a 100 °C. A esta temperatura, se añadieron por goteo 373,1 g de N-(3-trimetoxisisililpropil)formamida (1,8 mol, preparación de acuerdo con el ejemplo 1 del documento WO 2015/113919 A1) por 1 h. Se continuó agitando a 100 °C durante otras 3 h hasta que el contenido de grupos NCO libres descendió al 4,8 %. La mezcla se mezcló con 114 g de acetato de butilo y 114 g de solvente naphta 100 y se enfrió a temperatura ambiente.

30

Se obtuvo un líquido claro.

Contenido de NCO	4,4 %
Contenido de Si:	4,4 %
Contenido de sólidos	80 %

Viscosidad (23 °C, velocidad de cizallamiento D = 250 1/s) 1030 mPa.

35

Ejemplo 2.

Preparación de un poliisocianato con grupos alcoxisisililo

40 Según una realización de ejemplo del documento WO 2012/168079 (sistema de curado VB2-1), mediante la reacción de 100 partes en peso de Desmodur N 3300 (poliisocianurato poliisocianato de bajo contenido de monómeros a base de HDI, contenido de NCO: 21,6 %; funcionalidad media de NCO: 3,5; viscosidad (23 °C): 3200 mPa, contenido de HDI monomérico ≤ 0,25 %) con una mezcla de 30 partes en peso de bis-[3-(trimetoxisisilil)-propil]-amina y 21 partes en peso de N-[3-(trimetoxisisilil)-propil]-butilamina en 84 partes en peso de acetato de butilo a 50 °C se produjo un trimerizado de HDI parcialmente silanizado. Tras un tiempo de reacción de aproximadamente 4 h, se encontraron las siguientes características para esta solución:

45

Contenido de NCO:	6,0 %
Contenido de Si:	3,2 %
Contenido de sólidos:	64 %
Viscosidad (23 °C, velocidad de cizallamiento D = 100 1/s):	70 mPa

Ejemplo 3.

Mezcla de un diuretano con función alcoxisisililo con un poliisocianato

50

Se mezclaron 100 g de VESTANAT® EP-M 95 [Evonik Industries, D; reticulante sin disolventes que contiene grupos trimetoxisisililo, producido según las enseñanzas del documento WO 2014/180623 (Tabla 1) haciendo reaccionar 2 moles de 3-isocianatopropiltrimetoxisisilano con 1 mol de 1,9-nanonadiol] con 200 g de Desmodur® N 3600 [Covestro AG, D, poliisocianurato de bajo contenido de monómeros a base de diisocianato de hexametileno (HDI), contenido de

NCO: 23,0 %; viscosidad (23 °C): 1200 mPa, contenido de HDI monomérico □ 0,25 %] a temperatura ambiente en ausencia de humedad.

Contenido de NCO:	15,3 %
Contenido de Si:	3,3 %
Contenido de sólidos:	100 %
Viscosidad (23 °C, D= 100 1/s):	1300 mPa

5 Ejemplo 4.

Preparación de un poliisocianato con grupos alcoxisililo

10 Se cargaron 756 g (4,5 mol) de diisocianato de hexametileno (HDI) a una temperatura de 80 °C bajo nitrógeno seco y agitación y se añadieron 0,1 g de 2-etyl-1-hexanoato de zinc (II) como catalizador. Durante aproximadamente 30 min, se añadieron 294 g (1,5 mol) de mercaptopropiltrimetoxisilano, en donde la temperatura de la mezcla aumentó hasta 85 °C debido al inicio exotérmico de la reacción. La mezcla de reacción se continuó agitando a 85 °C hasta que el contenido de NCO descendió al 34,9 % después de aproximadamente 2 horas. El catalizador se desactivó añadiendo 0,1 g de ácido ortofosfórico y el HDI monomérico sin reaccionar se separó a una temperatura de 130 °C y una presión de 0,1 mbar en un evaporador de película fina. Se obtuvieron 693 g de una mezcla de poliisocianato transparente prácticamente incolora, con las siguientes características y composición:

20 Contenido de NCO: 11,8 %
 Contenido de Si: 6,1 %
 Monómeros HDI: 0,06 %
 Viscosidad (23 °C, velocidad de cizallamiento D = 100 1/s): 452 mPa
 Tiouretano: 0,0 % en mol
 Tioalfanato: 99,0 % en mol
 Grupos isocianurados: 1,0 % en mol

25 Catalizadores

Catalizador 1: Producción de una solución catalítica de ACETATO DE POTASIO DE 18-corona-6 en DIETILENGLICOL:

30 Se pesaron 1,77 g de acetato de potasio (Sigma Aldrich), 4,75 g de éter de corona 18-corona-6 de Merck KGaA y 31,15 g de dietilenglicol de Sigma Aldrich y se agitó durante varias horas hasta que se formó una solución clara.

Catalizador 2: BENZOATO DE TETRABUTILAMONIO (TBAB)

35 Se usó TBAB (benzoato de tetrabutilamonio, de Sigma Aldrich) como solución al 10 % en MPA (1-metoxi-2-propilacetato; propilenglicol-monometiléter-1-acetato-2).

40 Ejemplo de aplicación:

45 Los agentes de recubrimiento se prepararon añadiendo los poliisocianatos con grupos alcoxisililo o la mezcla según el ejemplo 3 y añadiendo a continuación las soluciones de catalizador respectivas. La agitación se realizó con un mezclador de velocidad (Hausschild Engineering, tipo DAC 150.1 FVZ) a 2750 rpm durante 1 minuto. A continuación, los barnices transparentes se aplicaron a una placa de vidrio utilizando un marco de película de 100 µm (Byk Gardner) y se secaron en un horno de convección a 140 °C durante 10 minutos. Tras el enfriamiento (10 minutos a temperatura ambiente, Ta), las películas se evaluaron visualmente y se midieron las primeras atenuaciones del péndulo según König.

	Comparación	De acuerdo con la invención	Comparación	De acuerdo con la invención
Ejemplo	5	6	7	8
Producto de acuerdo con el ejemplo 4	30,00 g	30,00 g	30,00 g	30,00 g
Catalizador 1		0,94 g		0,94 g
Catalizador 2			1,50 g	1,50 g
Cantidad total de producto + catalizador	30,00 g	30,94 g	31,50 g	32,44 g

Curado: 10 min, 140 °C					
Aspecto del recubrimiento		transparente, húmedo	transparente, seco	transparente, seco pero gomoso, se puede raspar	transparente, seco
Amortiguación del péndulo	inmediatamente	no es posible medirlo	14 s	no es posible medirlo	13 s
	después de 1 día a TA	-	17 s	-	20 s
	después de 3 días a TA	-	17 s	-	18 s
	después de 7 días a TA	-	45 s	-	22 s
	después de 14 días a TA	-	70 s	-	30 s
Resistencia a los disolventes después de 5 minutos; placas después de 14 días a TA	Xileno	-	1	-	0
	1-Metoxipropil-2-acetato	-	1	-	0
	Acetato de etilo	-	2	-	2
	Acetona	-	2	-	2

- = no medido

Para demostrar la integridad de la reacción de NCO, se analizó la disminución de NCO mediante espectroscopia de IR para las composiciones de acuerdo con los ejemplos 6 y 8.

- 5 Los agentes de recubrimiento se prepararon pesando los poliisocianatos modificados con silano con los catalizadores y sus mezclas y mezclándolos a continuación en un mezclador de velocidad (Hausschild Engeneering, tipo DAC 150.1 FVZ) a 2750 rpm durante 1 minuto.

Composición según el Ejemplo	6	8
<i>Integración NCO (2380-2170) cm⁻¹</i>		
líquido	100 %	100 %
seco, inmediatamente después del curado	1 %	1 %

- 10 Los barnices de prueba se midieron directamente (barniz húmedo) utilizando un espectrómetro FT-IR (Tensor II con unidad Platinum ATR (crystal de diamante) de Bruker). A continuación, el barniz transparente se aplicó a una placa de vidrio utilizando un marco de película de 100 µm y se curó en un horno de convección a 140 °C durante 10 minutos antes de retirarlo como película de barniz transparente inmediatamente después del proceso de curado y volver a medirlo.

- 15 Para caracterizar la reacción de isocianato, se sigue la intensidad del pico NCO (con ayuda de una integración en el intervalo de números de onda de 2380-2170 cm⁻¹), para esto la primera medición del material de barniz húmedo, después de mezclar los componentes, se fija en el 100 % como valor inicial. A continuación, todas las mediciones posteriores (tras la aplicación, el tratamiento térmico y/o el almacenamiento) se calculan con respecto al valor inicial (formación de la relación).

- 20 Al medir en un cristal por ATR, la intensidad del espectro depende de la profundidad de penetración del haz de IR en el material que se va a medir y de la ocupación de la superficie del cristal. Esta profundidad de penetración depende a su vez del índice de refracción del material. Dado que el índice de refracción del barniz húmedo difiere del índice de refracción de la película de barniz transparente calcinada y que no se puede garantizar una ocupación comparable de la superficie cristalina con diferentes mediciones (en el barniz húmedo o en el barniz transparente), se debe realizar una corrección de ambos efectos para la formación de la relación normalizando todos los espectros al pico de la oscilación de estiramiento CH (intervalo de números de onda 3000-2800 cm⁻¹).

- 30 A diferencia de los ejemplos comparativos 5 y 7, los ejemplos 6 y 8 (de acuerdo con la invención) muestran que la reacción de trimerización sólo se inicia en presencia del catalizador 1. Las mediciones IR demuestran la rotación casi completa de los grupos NCO. El poscurado posterior durante el almacenamiento puede atribuirse entonces al segundo

mecanismo de curado de los grupos alcoxisilico. Sin un catalizador (5) o sólo con un catalizador (7) que catalice la hidrólisis/condensación de los grupos alcoxisilico a la temperatura seleccionada, no se producen películas curadas.

	De acuerdo con la invención			
Ejemplo	8	9	10	11
Producto de acuerdo con el ejemplo 4	30,00 g			
Producto de acuerdo con el ejemplo 1		30,00 g		
Producto de acuerdo con el ejemplo 2			30,00 g	
Producto de acuerdo con el ejemplo 3				30,00 g
Catalizador 1	0,94 g	0,94 g	0,94 g	0,94 g
Catalizador 2	1,50 g	1,50 g	1,50 g	1,50 g
Cantidad total de producto + catalizador	<u>32,44 g</u>	<u>32,44 g</u>	<u>32,44 g</u>	<u>32,44 g</u>
Curado: 10 min, 140 °C				
Aspecto del recubrimiento	transparente, seco	transparente, seco	transparente, seco	transparente, seco
Amortiguación del péndulo	inmediatamente	13 s	24 s	24 s
	después de 1 día a TA	20 s	112 s	70 s
	después de 3 días a TA	18 s	166 s	155 s
	después de 7 días a TA	22 s	173 s	184 s
	después de 14 días a TA	30 s	180 s	195 s
Resistencia a los disolventes 5 minutos; placas después de 14 días a TA	Xileno	0	0	1
	1-Metoxipropil-2-acetato	0	0	1
	Acetato de etilo	2	1	2
	Acetona	2	2	2

- 5 Los ejemplos 8 a 11 muestran que las propiedades de los plásticos de poliisocianurato de acuerdo con la invención pueden variar en términos de dureza y resistencia a los disolventes.
- 10 Se comprobó la resistencia al rayado de las placas de vidrio recubiertas almacenadas durante 21 días de acuerdo con los ejemplos 6, 8, 9, 10 y 11 en comparación con un barniz de poliuretano de dos componentes. Como ejemplo comparativo 12, se mezclaron 49,06 g de Setalux® D A 665 BA/X al 65 % en acetato de butilo/xileno (3:1) (poliacrilato poliol de Nuplex, Alemania), 0,50 g de BYK-331 al 10 % en 1-metoxipropil-2-acetato (agente nivelador de BYK, Alemania) con 16,56 g de Desmodur® N 3300 utilizando un mezclador de velocidad (Hausschild Engineering, tipo DAC 150.1 FVZ) a 2750 rpm durante 1 minuto. A continuación, el barniz transparente se aplicó a una placa de vidrio con un marco de película de 100 µm (Byk Gardner) y se secó en un horno de convección a 140 °C durante 30 minutos. El barniz de acuerdo con el ejemplo comparativo 12 también se almacenó durante 21 días a temperatura ambiente.

La determinación de la resistencia al rayado mediante la prueba del martillo arrojó los siguientes valores:

Ejemplo	6	8	9	10	11	12
	De acuerdo con la invención	Comparación				
Delta de la neblina	122	92	60	81	139	216

ES 2 978 136 T3

Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran un menor aumento de la neblina cuando se rayan con lana de acero que la comparación.

REIVINDICACIONES

1. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano, que puede obtenerse mediante un método que comprende las etapas siguientes:

- 5 a1) Proporcionar una composición A) que
 i) contiene poliisocianatos oligoméricos B) y compuestos que contienen silicio C) o
 ii) contiene poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D); o
 iii) contiene poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) y poliisocianatos oligoméricos B); o
 iv) contiene poliisocianatos oligoméricos B), compuestos que contienen silicio C) y poliisocianatos oligoméricos modificados D); o
 v) contiene compuestos que contienen silicio C) y poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D);

10 a2) trimerización catalítica de la composición A);
 en donde la composición A) tiene un contenido de diisocianatos monoméricos de como máximo el 20 % en peso;
 en donde no se ha retenido más del 20 % de los grupos isocianato presentes originalmente en la composición A); y
 en donde los compuestos que contienen silicio C) son compuestos que contienen grupos alcoxisililo C) y los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) son poliisocianatos oligoméricos D) modificados con grupos alcoxisililo.

20 2. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** los compuestos que contienen silicio C) tienen al menos un grupo funcional reactivo con grupos isocianato.

25 3. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** los compuestos que contienen silicio C) se seleccionan del grupo que consiste en poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D), aminosilanos E), ésteres de ácido aspártico con función silano F), alquilamidas con función silano G), mercaptosilanos H), silanos de isocianato I) y mezclas de los mismos.

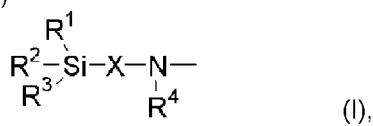
30 4. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** los compuestos que contienen silicio C) y los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) tienen al menos una unidad estructural de acuerdo con la fórmula (V)



en donde

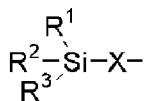
35 R¹, R² y R³ representan cada uno metilo, metoxi y/o etoxi, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹, R² y R³ represente dicho grupo metoxi o etoxi, y
 Y representa un grupo orgánico lineal o ramificado con al menos 1 átomo de carbono.

40 5. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** los compuestos que contienen silicio C) y los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) tienen al menos una unidad estructural seleccionada del grupo que consiste en
 a) una unidad estructural de la fórmula (I)



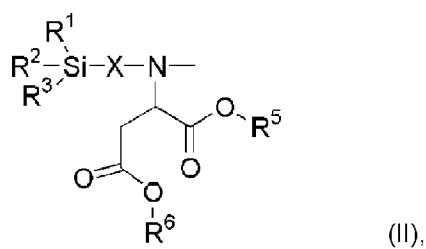
en donde

45 R¹, R² y R³ representan cada uno metilo, metoxi y/o etoxi, con la condición de que al menos uno de los grupos R¹, R² y R³ represente dicho grupo metoxi o etoxi,
 X representa un grupo propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-), y
 R⁴ representa hidrógeno, un grupo metilo o un grupo de la fórmula



50 en la que R¹, R², R³ y X tienen el significado indicado anteriormente;

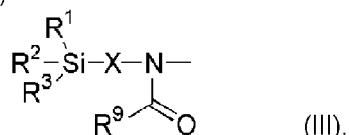
b) una unidad estructural de la fórmula (II)



en donde

R¹, R², R³ y X en donde R¹, R², R³ tienen el significado dado para la fórmula (I),
 R⁵ y R⁶ son grupos idénticos o diferentes y representan un grupo metilo, etilo, n-butilo o 2-etilhexilo;
 c) una unidad estructural de la fórmula (III)

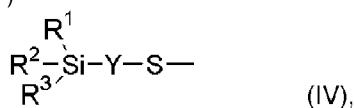
5



en donde

R¹, R², R³ y X en donde R¹, R², R³ tienen el significado dado para la fórmula (I),
 R⁹ representa hidrógeno; y
 d) una unidad estructural de la fórmula (IV)

10



en donde

R¹, R² y R³, en donde R¹, R² y R³ tienen el significado dado para la fórmula (I),
 Y representa un residuo de propileno (-CH₂-CH₂-CH₂-).

15

6. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** los poliisocianatos oligoméricos B) o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) se seleccionan de al menos un poliisocianato oligomérico que tiene una estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazinediona u oxadiazina triona o mezclas de los mismos.

20

7. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** los poliisocianatos oligoméricos B) o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) consisten en uno o más poliisocianatos oligoméricos que están compuestos de 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano, diisocianato de isoforona o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano o mezclas de los mismos.

25

8. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la trimerización catalítica tiene lugar en presencia de un catalizador de trimerización L).

30

9. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** el catalizador de trimerización L) comprende al menos una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo.

10. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, **caracterizado por que** el catalizador de trimerización L) comprende un poliéter.

35

11. Plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** la composición A) tiene un contenido de diisocianatos monoméricos como máximo del 15 % en peso, basado en el peso de la composición A).

40

12. Uso de un plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de recubrimientos, películas, productos semiacabados y piezas moldeadas.

13. Recubrimientos, películas, productos semiacabados y piezas moldeadas que contienen un plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

45

14. Sustrato recubierto con un recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el sustrato puede seleccionarse en particular entre una carrocería de vehículo y artículos de electrónica de consumo.

15. Método para la producción de un plástico de poliisocianurato que contiene grupos siloxano comprendiendo las siguientes etapas:

50

a1) Proporcionar una composición A) que

- 5 i) contiene poliisocianatos oligoméricos B) y compuestos que contienen silicio C) o
ii) contiene poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D); o
iii) contiene poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) y poliisocianatos oligoméricos B); o
iv) contiene poliisocianatos oligoméricos B), compuestos que contienen silicio C) y poliisocianatos oligoméricos
modificados D); o
v) contiene compuestos que contienen silicio C) y poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D);
a2) trimerización catalítica de la composición A);
en donde la composición A) tiene un contenido de diisocianatos monoméricos de como máximo el 20 % en peso;
10 en donde la trimerización catalítica se continúa al menos hasta un grado de conversión en el que sólo está presente
como máximo el 20 % de los grupos isocianato contenidos originalmente en la composición A), de modo que se obtiene
un plástico de poliisocianurato altamente convertido que contiene grupos siloxano; y
en donde los compuestos que contienen silicio C) son compuestos que contienen grupos alcoxisililo C) y los
15 poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) son poliisocianatos oligoméricos D) modificados con grupos
alcoxisililo.
16. Método de acuerdo con la reivindicación 15, **caracterizado por que** la trimerización catalítica tiene lugar en
presencia de un catalizador de trimerización L) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10.
- 20 17. Método de acuerdo con la reivindicación 15 o 16, **caracterizado por que** los compuestos que contienen silicio C)
y/o los poliisocianatos oligoméricos modificados con silicio D) son como se definen en las reivindicaciones 2 a 7 y/o
por que la composición A) es como se define en la reivindicación 11.