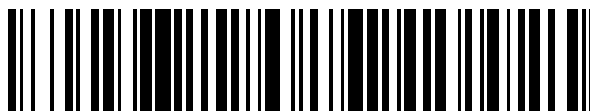


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 073**

51 Int. Cl.:

C08G 18/80 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.08.2014** **PCT/JP2014/071289**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.02.2015** **WO15025776**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.08.2014** **E 14838082 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020** **EP 3037450**

54 Título: **Isocianato bloqueado, composición de recubrimiento, composición adhesiva y artículo**

30 Prioridad:

23.08.2013 JP 2013173514
24.04.2014 JP 2014089722

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.11.2020

73 Titular/es:

MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, Higashi-Shimbashi 1-chome, Minato-ku
Tokyo 105-7122, JP

72 Inventor/es:

FUKUDA, KAZUYUKI;
KAMADA, JUN;
UCHIDA, TAKASHI;
MASUI, MASAKAZU;
TACHIBANA, SHINJI;
MIZUMA, HIROKAZU y
FUJII, KENICHI

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 796 073 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

Isocianato bloqueado, composición de recubrimiento, composición adhesiva y artículo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un isocianato bloqueado, a una composición de recubrimiento, a una composición adhesiva y a un artículo; en particular, la presente invención se refiere a un isocianato bloqueado usado como agente de curado, a una composición de recubrimiento y a una composición adhesiva que contienen el isocianato bloqueado y, además, a artículos en los que se usan la composición de recubrimiento y la composición adhesiva.

Antecedentes de la técnica

En isocianatos bloqueados, el agente de bloqueo se disocia mediante calor y se regenera el grupo isocianato, y los isocianatos bloqueados tienen un largo tiempo de empleo útil y una excelente facilidad de empleo, y por tanto se usan a menudo como agente de curado para resinas de poliuretano, tales como recubrimientos y adhesivos, producidas mediante curado de un componente de polioliol (componente principal) y un componente de isocianato (agente de curado).

El documento de patente 1 (ref.: ejemplos 1 a 5) propuso que tales isocianatos bloqueados, por ejemplo, un isocianato bloqueado producido dejando que un grupo isocianato de trimer de diisocianato de hexametileno reaccionara con del 30 al 70% en moles de metil etil cetoxima (MEKO) y del 30 al 70% en moles de 3,5-dimetilpirazol (DMP) como agentes de bloqueo. El documento de patente 2 describe una composición de isocianatos enmascarados al menos parcialmente, en la que los isocianatos se enmascaran por al menos dos agentes enmascarantes diferentes. El documento de patente 3 se refiere a una composición de isocianato bloqueado que incluye un isocianato bloqueado, en la que el 95% en moles o más de los grupos isocianato totales están bloqueados por el 30-70% en moles de agente de bloqueo a base de oxima y el 30-70% en moles de agente de bloqueo a base de pirazol, y en la que está contenida al menos un isocianato bloqueado que tiene tanto un grupo isocianato bloqueado por el agente de bloqueo a base de oxima como un grupo isocianato bloqueado por el agente de bloqueo a base de pirazol en una molécula. El documento de patente 4 divulga una composición policondensable que puede usarse en recubrimientos con reticulación retardada, en particular a temperatura ambiente. La composición comprende: a) una composición de aditivo entre un isocianato alifático y un heterociclo nitrogenado de cinco miembros de tipo aromático; y b) al menos un polioliol, en la que dicho heterociclo está sustituido con al menos una cadena hidrocarbonada que tiene de 1 a 10 átomos de carbono. El documento de patente 5 describe adhesivos curables por calor basados en polibutadieno que contienen grupos hidroxilo, que tienen un contenido de (a) polibutadieno que tiene un peso molecular promedio en número de desde 1000 hasta 3500 e índices de OH en el intervalo de desde 20 hasta 100; (b) múltiples isocianatos bloqueados; (c) azufre; y (d) aceleradores de la vulcanización convencionales, que también pueden contener cargas, pigmentos y/o auxiliares convencionales, especialmente minerales.

40 Lista de referencias

Documentos de patente

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa sin examinar n.º 2011-236388

Documento de patente 2: patente US 6 965 007 B1

Documento de patente 3: patente JP 2011-236388 A

Documento de patente 4: patente US 2006/0100361 A1

Documento de patente 5: patente US 5 149 742 A1

Sumario de la invención**Problema que va a resolverse mediante la invención**

Mientras tanto, cuando se usa el isocianato bloqueado como agente de curado, generalmente, el agente de bloqueo tiene que disociarse (desbloqueo) mediante calentamiento para curarse. En los últimos años, en vista de la disminución de energía y costes, se requiere que el agente de bloqueo se disocie a una temperatura relativamente baja, es decir, propiedades de curado a baja temperatura.

Sin embargo, el isocianato bloqueado producido mediante el uso del agente de bloqueo descrito anteriormente es desventajoso en que las propiedades de curado a baja temperatura son insuficientes.

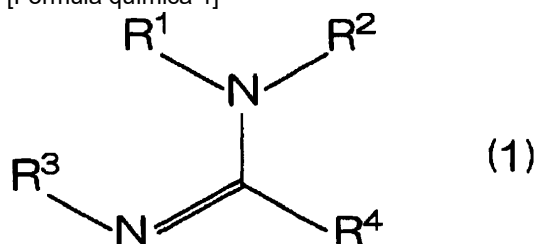
Un objeto de la presente invención es proporcionar un isocianato bloqueado con excelentes propiedades de curado a

baja temperatura, una composición de recubrimiento y una composición adhesiva que contienen el isocianato bloqueado y, además, artículos en los que se usan la composición de recubrimiento y la composición adhesiva.

Medios para resolver el problema

Un isocianato bloqueado de la presente invención contiene un grupo isocianato latente, que es un grupo isocianato bloqueado con un agente de bloqueo, en el que el isocianato bloqueado contiene un primer grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un primer agente de bloqueo y un segundo grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un segundo agente de bloqueo; el primer agente de bloqueo está representado por la fórmula general (1) a continuación, y tiene una actividad de catálisis que activa el grupo isocianato mayor que la del segundo agente de bloqueo; y el contenido del primer grupo isocianato latente con respecto a la cantidad total en moles del primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente es del 1% en moles o más y el 30% en moles o menos:

[Fórmula química 1]



(en la que R^1 a R^3 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno y al menos uno de R^1 a R^3 representa un átomo de hidrógeno, y R^1 y R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo. R^4 representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un grupo atómico representado por $-NR^5R^6$ (R^5 y R^6 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R^5 y R^1 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R^6 y R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo)).

En el isocianato bloqueado de la presente invención, es preferible que en el primer agente de bloqueo representado por la fórmula general (1), R^4 represente un grupo atómico representado por $-NR^5R^6$ (R^5 y R^6 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R^5 y R^1 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R^6 y R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo).

En el isocianato bloqueado de la presente invención, es preferible que en el primer agente de bloqueo representado por la fórmula general (1), R^1 a R^3 representen un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R^1 a R^3 representa un átomo de hidrógeno, y R^4 representa $-NR^5R^6$ (R^5 y R^6 representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono).

En el isocianato bloqueado de la presente invención, es preferible que el segundo agente de bloqueo sea al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de bloqueo incluyendo compuestos de amina, compuestos de pirazol y compuestos de imidazol.

En el isocianato bloqueado de la presente invención, el segundo agente de bloqueo tiene una temperatura de disociación de 130°C o menos.

En el isocianato bloqueado de la presente invención, es preferible que el primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente estén ambos presentes en una molécula.

Es preferible que el isocianato bloqueado de la presente invención esté modificado con un compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo. Por tanto, es preferible que el isocianato bloqueado sea un producto de reacción de un poliisocianato que contiene grupos hidrófilos con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo, en el que el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos en el que una parte del grupo isocianato se deja reaccionar con el grupo de hidrógeno activo del compuesto hidrófilo y además una parte restante del grupo isocianato está en estado libre, en el que el compuesto hidrófilo es un compuesto de polioxietileno que tiene al menos tres grupos óxido de etileno continuos, y en el que el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos tiene un contenido de grupos óxido de etileno del 7% en masa o más y el 30% en masa o menos.

Una composición de recubrimiento de la presente invención contiene el isocianato bloqueado descrito anteriormente.

Una composición adhesiva de la presente invención contiene el isocianato bloqueado descrito anteriormente.

Un artículo de la presente invención está recubierto con la composición de recubrimiento descrita anteriormente.

Un artículo de la presente invención se adhiere usando la composición de adhesiva descrita anteriormente.

Efecto de la invención

El isocianato bloqueado de la presente invención tiene excelentes propiedades de curado a baja temperatura. La composición de recubrimiento y la composición adhesiva, y además el artículo en el que se usan estas composiciones de la presente invención, pueden lograr un bajo consumo de energía y bajos costes.

Descripción de realizaciones

El isocianato bloqueado de la presente invención es un isocianato bloqueado que contiene un grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un agente de bloqueo (primer agente de bloqueo y segundo agente de bloqueo) y, por ejemplo, puede producirse dejando reaccionar un compuesto de poliisocianato con un primer agente de bloqueo y un segundo agente de bloqueo.

Los ejemplos del compuesto de poliisocianato incluyen monómeros de poliisocianato y derivados de poliisocianato.

Los ejemplos del monómero de poliisocianato incluyen poliisocianatos tales como poliisocianato aromático, aralquiliisocianato, poliisocianato alifático y poliisocianato alicíclico.

Los ejemplos del poliisocianato aromático incluyen diisocianatos aromáticos tales como tolilendiisocianatos (2,4- ó 2,6-tolilendiisocianato, o una mezcla de los mismos) (TDI), fenilendiisocianatos (m-, p-fenilendiisocianato, o una mezcla de los mismos), 4,4'-difenildiisocianato, 1,5-naftalendiisocianato (NDI), difenilmetanodiisocianato (4,4'-, 2,4'- ó 2,2'-difenilmetanodiisocianato, o una mezcla de los mismos) (MDI), 4,4'-toluidindiisocianato (TODI) y 4,4'-difenil éter diisocianato.

Los ejemplos del aralquiliisocianato incluyen aralquildiisocianatos tales como xililendiisocianato (1,3- ó 1,4-xililendiisocianato, o una mezcla de los mismos) (XDI), tetrametilxililendiisocianato (1,3- ó 1,4-tetrametilxililendiisocianato, o una mezcla de los mismos) (TMXDI) y ω,ω' -diisocianato-1,4-dietilbenceno.

Los ejemplos del poliisocianato alifático incluyen diisocianatos alifáticos tales como trimetilendiisocianato, 1,2-propilendiisocianato, butilendiisocianato (tetrametilendiisocianato, 1,2-butilendiisocianato, 2,3-butilendiisocianato, 1,3-butilendiisocianato), 1,5-pentametilendiisocianato (PDI), 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,4,4- ó 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato, metilcaproato de 2,6-diisocianato.

Los ejemplos del poliisocianato alicíclico incluyen diisocianatos alicíclicos tales como 1,3-ciclopentanodiisocianato, 1,3-ciclopentenodiisocianato, ciclohexanodiisocianato (1,4-ciclohexanodiisocianato, 1,3-ciclohexanodiisocianato), 3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexilisocianato (diisocianato de isofozona) (IPDI), metilenbis(ciclohexilisocianato) (4,4'-, 2,4'- ó 2,2'-metilenbis(ciclohexilisocianato, e isómero trans,trans, isómero trans,cis, isómero cis,cis, o una mezcla de los mismos)) (H_{12} MDI), metilciclohexanodiisocianato (metil-2,4-ciclohexanodiisocianato, metil-2,6-ciclohexanodiisocianato), norbornanodiisocianato (isómeros, o una mezcla de los mismos) (NBDI) y bis(isocianatometil)ciclohexano (1,3- ó 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano, o una mezcla de los mismos) (H_6 XDI).

Estos monómeros de poliisocianato pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Los ejemplos del derivado de poliisocianato incluyen multímeros (por ejemplo, dímeros, trímeros (por ejemplo, productos modificados con isocianurato, productos modificados con iminooxadiazindiona), pentámeros, septámeros, etc.) del monómero de poliisocianato descrito anteriormente, productos modificados con alofanato (por ejemplo, producto modificado con alofanato producido mediante reacción del monómero de poliisocianato descrito anteriormente con un poliol de bajo peso molecular que se describirá más adelante, etc.), productos modificados con poliol (por ejemplo, producto modificado con poliol (aducto de alcohol) producido mediante reacción de un monómero de poliisocianato con un poliol de bajo peso molecular que se describirá más adelante, etc.), productos modificados con Biuret (por ejemplo, producto modificado con Biuret producido mediante reacción del monómero de poliisocianato descrito anteriormente con agua o aminas, etc.), productos modificados con urea (por ejemplo, producto modificado con urea producido mediante reacción del monómero de poliisocianato descrito anteriormente con diamina, etc.), productos modificados con oxadiazintrona (por ejemplo, oxadiazintrona producida mediante reacción del monómero de poliisocianato descrito anteriormente con dióxido de carbono, etc.), productos modificados con carbodiimida (un producto modificado con carbodiimida producido mediante reacción de condensación por descarboxilación del monómero de poliisocianato descrito anteriormente, etc.), productos modificados con uretodiona y productos modificados con uretonimina.

Además, los ejemplos del derivado de poliisocianato también incluyen polimetilenpolifenilpoliisocianato (MDI en bruto y MDI polimérico).

Estos derivados de poliisocianato pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Estos compuestos de poliisocianato pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Cuando se usan dos o más compuestos de poliisocianato en combinación, por ejemplo, en la producción del isocianato bloqueado, los dos o más compuestos de poliisocianato pueden dejarse reaccionar al mismo tiempo, o pueden mezclarse isocianatos bloqueados producidos individualmente usando los compuestos de poliisocianato.

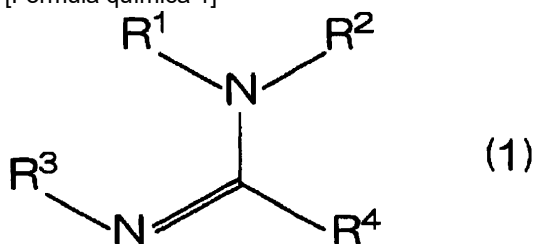
Para el compuesto de poliisocianato, preferiblemente, se usan poliisocianato alifático y un derivado del mismo, y poliisocianato alicíclico y un derivado del mismo.

El uso del compuesto de poliisocianato descrito anteriormente permite la producción de un isocianato bloqueado que tiene excelentes propiedades de curado a baja temperatura y, tal como se describirá más adelante, que tiene un tiempo de empleo útil relativamente más larga incluso si está dispersado en agua, y además, puede usarse como componente de agente de curado para una resina de poliuretano monocomponente.

El primer agente de bloqueo provoca la inactivación mediante el bloqueo del grupo isocianato, mientras que después del desbloqueo, activa el grupo isocianato. Además, el primer agente de bloqueo tiene actividad de catálisis (descrita más adelante) para activar el grupo isocianato en un estado en el que el grupo isocianato está bloqueado o desbloqueado.

Para ser específicos, el primer agente de bloqueo tiene una actividad de catálisis (descrita más adelante) que activa el grupo isocianato mayor que la del segundo agente de bloqueo descrito más adelante, y está representado por la fórmula general (1) a continuación.

[Fórmula química 1]



(en la que R^1 a R^3 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R^1 a R^3 representa un átomo de hidrógeno, y R^1 y R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo. R^4 representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un grupo atómico representado por $-NR^5R^6$ (R^5 y R^6 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R^5 y R^6 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R^6 y R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo).

En la fórmula general (1) descrita anteriormente, R^1 a R^3 pueden ser iguales o diferentes entre sí, representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R^1 a R^3 representa un átomo de hidrógeno.

Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono representado por R^1 a R^3 incluyen un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono incluyen un grupo alquilo de cadena abierta que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y un grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono.

Los ejemplos del grupo alquilo de cadena abierta que tiene de 1 a 12 átomos de carbono incluyen un grupo alquilo de cadena lineal o de cadena abierta ramificada que tiene de 1 a 12 átomos de carbono tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, terc-pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, isononilo, decilo, undecilo y dodecilo.

Los ejemplos del grupo alquilo cíclico que tiene de 3 a 12 átomos de carbono incluyen ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo y ciclododecilo.

Los ejemplos del grupo arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono incluyen fenilo, tolilo, xililo, naftilo, azuleno y bifenilo.

Estos grupos hidrocarbonados que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en R^1 a R^3 pueden ser iguales o diferentes entre sí.

Para el grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, en vista de mejorar las propiedades de curado a baja temperatura, preferiblemente, se usa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente, se usa un grupo alquilo de cadena abierta que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

5 R¹ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo.

10 El heterociclo formado por R¹ y R³ unidos entre sí es un heterociclo que contiene nitrógeno que tiene una estructura -N=C-N-, y los ejemplos del mismo incluyen, sin limitación particular, un heterociclo de anillo de 3 a 20 miembros, preferiblemente un anillo de 3 a 10 miembros, más preferiblemente un anillo de 3 a 8 miembros, aún más preferiblemente un heterociclo de anillo de 5 a 7 miembros. El heterociclo puede ser, por ejemplo, monocíclico o, por ejemplo, uno policíclico, en el que una pluralidad de monocíclicos comparte un lado. El heterociclo puede ser un heterociclo conjugado. Cuando R¹ y R³ están unidos entre sí para formar un heterociclo, R² representa un átomo de hidrógeno.

15 Los ejemplos de la estructura de heterociclo incluyen, para ser específicos, por ejemplo, una estructura de imidazol, estructura de imidazolina y estructura de pirimidina.

20 En la fórmula general (1) descrita anteriormente, R⁴ representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un grupo atómico representado por -NR⁵R⁶ (R⁵ y R⁶ representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R⁵ y R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R⁶ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo), preferiblemente, un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un grupo atómico representado por -NR⁵R⁶ (R⁵ y R⁶ representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R⁵ y R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R⁶ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo).

25 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono representado por R⁴ incluyen el grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono descrito anteriormente, y en vista de mejorar las propiedades de curado a baja temperatura, preferiblemente, se usa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente, se usa un grupo alquilo de cadena abierta que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

30 En el grupo atómico representado por -NR⁵R⁶, R⁵ y R⁶ pueden ser iguales o diferentes entre sí, y representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

35 Los ejemplos del grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono representado por R⁵ y R⁶ incluyen el grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono descrito anteriormente, y en vista de mejorar las propiedades de curado a baja temperatura, preferiblemente, se usa un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono y, más preferiblemente, se usa un grupo alquilo de cadena abierta que tiene de 1 a 12 átomos de carbono.

40 Cuando R⁴ es un grupo atómico representado por -NR⁵R⁶, R⁵ y R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R⁶ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo. El heterociclo formado a partir de R¹, R³, R⁵ y R⁶ puede ser policíclico, en el que una pluralidad de monocíclicos comparte un lado. El heterociclo formado en un caso de este tipo es un heterociclo que contiene nitrógeno que tiene una estructura -N=C-N- y, sin limitación particular, por ejemplo, un heterociclo de anillo de 6 a 20 miembros, preferiblemente un anillo de 6 a 15 miembros, más preferiblemente un anillo de 6 a 12 miembros, más preferiblemente un heterociclo de anillo de 10 a 12 miembros. El heterociclo puede ser un heterociclo conjugado. Cuando R¹, R³, R⁵ y R⁶ forman un heterociclo, R² representa un átomo de hidrógeno.

45 Los ejemplos de la estructura de heterociclo incluyen, para ser específicos, por ejemplo, una estructura cíclica de triazabicyclo.

50 Para R⁴, en vista de mejorar las propiedades de curado a baja temperatura, preferiblemente, se usa un grupo atómico representado por -NR⁵R⁶ (R⁵ y R⁶ representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R⁵ y R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R⁶ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo).

55 Para el primer agente de bloqueo, para ser específicos, se usan un compuesto de imidazol, un compuesto de imidazolina, un compuesto de pirimidina y un compuesto de guanidina.

60 Los ejemplos del compuesto de imidazol incluyen imidazol (temperatura de disociación de 100°C), bencimidazol (temperatura de disociación de 120°C), 2-metilimidazol (temperatura de disociación de 70°C), 4-metilimidazol (temperatura de disociación de 100°C), 2-etilimidazol (temperatura de disociación de 70°C), 2-isopropilimidazol, 2,4-dimetilimidazol y 2-etil-4-metilimidazol.

65 Los ejemplos del compuesto de imidazolina incluyen 2-metilimidazolina (temperatura de disociación de 110°C) y 2-fenilimidazolina.

Los ejemplos del compuesto de pirimidina incluyen 2-metil-1,4,5,6-tetrahidropirimidina.

Los ejemplos del compuesto de guanidina incluyen 3,3-dialquilguanidina tal como 3,3-dimetilguanidina, 1,1,3,3-tetraalquilguanidina tal como 1,1,3,3-tetrametilguanidina (temperatura de disociación de 120°C) y 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]deca-5-eno.

Estos primeros agentes de bloqueo pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Para el primer agente de bloqueo, preferiblemente, se usa un primer agente de bloqueo en el que R¹ a R³ representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, al menos uno de R¹ a R³ representa un átomo de hidrógeno, y R⁴ representa -NR⁵R⁶ (R⁵ y R⁶ representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono), y más preferiblemente, un compuesto de guanidina, incluso más preferiblemente, se usa 1,1,3,3-tetraalquilguanidina, y particularmente, se usa preferiblemente 1,1,3,3-tetrametilguanidina.

El uso de un primer agente de bloqueo de este tipo mejora las propiedades de curado a baja temperatura y el tiempo de empleo útil.

El primer agente de bloqueo tiene una temperatura de disociación de, por ejemplo, 60°C o más, preferiblemente 80°C o más y, por ejemplo, 150°C o menos, preferiblemente 130°C o menos.

La temperatura de disociación del agente de bloqueo puede medirse mediante el método a continuación.

Es decir, la temperatura de disociación del agente de bloqueo puede medirse aplicando el isocianato bloqueado sobre una oblea de silicio y, mientras se calienta, observando la temperatura a la que el grupo isocianato se regenera mediante medición por IR. Cuando el agente de bloqueo tiene un alto rendimiento de catalizador (descrito más adelante), y el grupo isocianato regenerado no puede observarse, la temperatura de disociación del agente de bloqueo puede medirse mezclando el isocianato bloqueado con el compuesto de poliol (descrito más adelante) usado cuando se preparan la composición de recubrimiento y la composición adhesiva descritas más adelante, aplicando la mezcla sobre la oblea de silicio y observando la temperatura a la que reacciona el grupo hidroxilo del compuesto de poliol mediante medición por IR mientras se calienta.

El segundo agente de bloqueo es un agente de bloqueo que inactiva el grupo isocianato mediante bloqueo, mientras que después del desbloqueo, regenera el grupo isocianato. Además, el segundo agente de bloqueo es un agente de bloqueo que no tiene una actividad de catálisis (descrita más adelante) hasta un punto que activa el grupo isocianato regenerado, o incluso tiene la actividad de catálisis (descrita más adelante) hasta un punto que activa el grupo isocianato regenerado, la actividad de catálisis (descrita más adelante) es menor que la del primer agente de bloqueo descrito anteriormente.

Los ejemplos del segundo agente de bloqueo incluyen, para ser específicos, un compuesto de alcohol, un compuesto de fenol, un compuesto de metileno activo, un compuesto de amina, un compuesto de imina, un compuesto de oxima, un compuesto de ácido carbámico, un compuesto de urea, un compuesto de amida ácida (lactama), un compuesto de imida ácida, un compuesto de triazol, un compuesto de pirazol, un compuesto de mercaptano y bisulfito.

Los ejemplos del compuesto de alcohol incluyen metanol, etanol, 2-propanol, n-butanol, s-butanol, alcohol 2-etilhexílico, 1- ó 2-octanol, alcohol ciclohexílico, etilenglicol, alcohol bencílico, 2,2,2-trifluoroetanol, 2,2,2-tricloroetanol, 2-(hidroximetil)furano, 2-metoxietanol, metoxipropanol, 2-etoxietanol, n-propoxietanol, 2-butoxietanol, 2-etoxietoxietanol, 2-etoxibutoxietanol, butoxietoxietanol, 2-butoxietilanol, 2-butoxietoxietanol, N,N-dibutil-2-hidroxiacetamida, N-hidroxisuccinimida, N-morfolinetanol, 2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-metanol, 3-oxazolidinetanol, 2-hidroximetilpiridina (temperatura de disociación de 140°C), alcohol furfurílico, ácido 12-hidroxiesteárico, trifeniilsilanol y metacrilato de 2-hidroxietilo.

Los ejemplos del compuesto de fenol incluyen fenol, cresol, etilfenol, n-propilfenol, isopropilfenol, n-butilfenol, s-butilfenol, t-butilfenol, n-hexilfenol, 2-etilhexilfenol, n-octilfenol, n-nonilfenol, di-n-propilfenol, diisopropilfenol, isopropilcresol, di-n-butilfenol, di-s-butilfenol, di-t-butilfenol, di-n-octilfenol, di-2-etilhexilfenol, di-n-nonilfenol, nitrofenol, bromofenol, clorofenol, fluorofenol, dimetilfenol, fenol estirenado, salicilato de metilo, éster metílico del ácido 4-hidroxibenzoico, éster bencílico del ácido 4-hidroxibenzoico, éster 2-etilhexílico del ácido hidroxibenzoico, 4-[(dimetilamino)metil]fenol, 4-[(dimetilamino)metil]nonilfenol, ácido bis(4-hidroxifenil)acético, 2-hidroxipiridina (temperatura de disociación de 80°C), 2- u 8-hidroxiquinolina, 2-cloro-3-piridinol y piridin-2-tiol (temperatura de disociación de 70°C).

Los ejemplos del compuesto de metileno activo incluyen ácido de Meldrum, malonato de dialquilo (por ejemplo, malonato de dimetilo, malonato de dietilo, malonato de di-n-butilo, malonato de di-t-butilo, malonato de di-2-etilhexilo, malonato de metilo-n-butilo, malonato de etil-n-butilo, malonato de metil-s-butilo, malonato de etil-s-butilo, malonato de metil-t-butilo, malonato de etil-t-butilo, malonato de dietilmetilo, malonato de dibencilo, malonato de difenilo, malonato de bencilmetilo, malonato de etilfenilo, malonato de t-butilfenilo, malonato de isopropilideno, etc.), acetoacetato de alquilo (por ejemplo, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, acetoacetato de n-propilo,

acetoacetato de isopropilo, acetoacetato de n-butilo, acetoacetato de t-butilo, acetoacetato de bencilo, acetoacetato de fenilo, etc.), metacrilato de 2-acetoacetoxietilo, acetilacetona y acetato de cianoetilo.

Los ejemplos del compuesto de amina incluyen dibutilamina, difenilamina, anilina, N-metilanilina, carbazol, bis(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)amina, di-n-propilamina, diisopropilamina (temperatura de disociación de 130°C), isopropiletilamina, 2,2,4- ó 2,2,5-trimetilhexametilamina, N-isopropilciclohexilamina (temperatura de disociación de 140°C), dicitlohexilamina (temperatura de disociación de 130°C), bis(3,5,5-trimetilciclohexil)amina, piperidina, 2,6-dimetilpiperidina (temperatura de disociación de 130°C), t-butilmetilamina, t-butiletilamina (temperatura de disociación de 120°C), t-butilpropilamina, t-butilbutilamina, t-butilbencilamina (temperatura de disociación de 120°C), t-butilfenilamina, 2,2,6-trimetilpiperidina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (temperatura de disociación de 80°C), (dimetilamino)-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina, 6-metil-2-piperidina y ácido 6-aminocaproico.

Los ejemplos del compuesto de imina incluyen etilenimina, polietilenimina, 1,4,5,6-tetrahidropirimidina y guanidina.

Los ejemplos del compuesto de oxima incluyen formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, metiletilcetoxima (temperatura de disociación de 130°C), ciclohexanonoxima, diacetilmonoxima, benzofenonoxima, 2,2,6,6-tetrametilciclohexanonoxima, diisopropilcetonoxima, metil-t-butilcetonoxima, diisobutilcetonoxima, metilisobutilcetonoxima, metilisopropilcetonoxima, metil-2,4-dimetilpentilcetonoxima, metil-3-etilheptilcetonoxima, metilisoamilcetonoxima, n-amilcetonoxima, 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodionamonooxima, 4,4'-dimetoxibenzofenonoxima y 2-heptanonoxima.

Los ejemplos del compuesto de ácido carbámico incluyen carbamato de N-fenilfenilo.

Los ejemplos del compuesto de urea incluyen urea, tiourea y etilenurea.

Los ejemplos del compuesto de amida ácida (lactama) incluyen acetanilida, N-metilacetamida, amida de ácido acético, ε-caprolactama, δ-valerolactama, γ-butirolactama, pirrolidona, 2,5-piperazindiona y laurolactama.

Los ejemplos del compuesto de imida ácida incluyen imida de ácido succínico, imida de ácido maleico y ftalimida.

Los ejemplos del compuesto de triazol incluyen 1,2,4-triazol y benzotriazol.

Los ejemplos del compuesto de pirazol incluyen pirazol, 3,5-dimetilpirazol (temperatura de disociación de 120°C), 3,5-diisopropilpirazol, 3,5-difenilpirazol, 3,5-di-t-butilpirazol, 3-metilpirazol, 4-bencil-3,5-dimetilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol, 4-bromo-3,5-dimetilpirazol y 3-metil-5-fenilpirazol.

Los ejemplos del compuesto de mercaptano incluyen butilmercaptano, dodecilmercaptano y hexilmercaptano.

Los ejemplos del bisulfito incluyen bisulfito de sodio.

Los ejemplos del segundo agente de bloqueo también incluyen otros agentes de bloqueo tales como benzoxazolona, anhídrido del ácido isatoico y acetato de tetrabutilfosfonio, sin limitación a los ejemplos descritos anteriormente.

Los ejemplos del segundo agente de bloqueo que tiene actividad de catálisis (descrita más adelante) que activa el grupo isocianato incluyen el agente de bloqueo representado por la fórmula general (1) descrita anteriormente, para ser específicos, por ejemplo, el compuesto de imidazol descrito anteriormente, el compuesto de imidazolina descrito anteriormente, el compuesto de pirimidina descrito anteriormente y el compuesto de guanidina descrito anteriormente.

Cuando el agente de bloqueo representado por la fórmula general (1) descrita anteriormente se usa como el segundo agente de bloqueo, se selecciona un agente de bloqueo que tiene una actividad de catálisis (descrita más adelante) que activa el grupo isocianato menor que la del primer agente de bloqueo.

Estos segundos agentes de bloqueo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Para el segundo agente de bloqueo, preferiblemente, se usan compuestos de amina (incluso más preferiblemente, diisopropilamina, 2,6-dimetilpiperidina, t-butiletilamina y t-butilbencilamina), compuestos de oxima (incluso más preferiblemente, metiletilcetoxima), compuestos de amida ácida (incluso más preferiblemente, ε-caprolactama), compuestos de pirazol (más preferiblemente 3,5-dimetilpirazol), compuestos de imidazol (incluso más preferiblemente, imidazol) y, particularmente, se usan preferiblemente t-butiletilamina, t-butilbencilamina, metiletilcetoxima, 3,5-dimetilpirazol e imidazol.

Además, para el segundo agente de bloqueo, preferiblemente, se usa un segundo agente de bloqueo que no tiene actividad de catálisis (descrita más adelante) hasta un punto que activa un grupo isocianato, para ser específicos, se usan compuestos de amina (incluso más preferiblemente, diisopropilamina, 2,6-dimetilpiperidina, t-butiletilamina y t-butilbencilamina), compuestos de oxima (incluso más preferiblemente, metiletilcetoxima), compuestos de amida ácida

(incluso más preferiblemente, ϵ -caprolactama), compuestos de pirazol (más preferiblemente 3,5-dimetilpirazol) y, particularmente, se usan preferiblemente, t-butiletilamina, t-butilbencilamina, metiletilcetoxima y 3,5-dimetilpirazol.

5 El segundo agente de bloqueo tiene una temperatura de disociación de, por ejemplo, 150°C o menos, preferiblemente 140°C o menos, más preferiblemente 130°C o menos, y habitualmente 60°C o más.

Cuando la temperatura de disociación está en el intervalo descrito anteriormente, pueden mejorarse las propiedades de curado a baja temperatura y el tiempo de empleo útil.

10 Para la combinación del primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo, en vista de propiedades de curado a baja temperatura, preferiblemente, el primer agente de bloqueo es 1,1,3,3-tetraalquilguanidina y el segundo agente de bloqueo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en diisopropilamina, 2,6-dimetilpiperidina, t-butiletilamina, t-butilbencilamina, metiletilcetoxima, ϵ -caprolactama, 3,5-dimetilpirazol e imidazol, y, particularmente, el segundo agente de bloqueo es preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en diisopropilamina, 2,6-dimetilpiperidina, t-butiletilamina, t-butilbencilamina, metiletilcetoxima, ϵ -caprolactama y 3,5-dimetilpirazol.

15 El isocianato bloqueado puede producirse dejando reaccionar el compuesto de poliisocianato descrito anteriormente con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo.

20 La secuencia de la reacción en este método no está particularmente limitada y, por ejemplo, puede realizarse lo siguiente: en primer lugar, el compuesto de poliisocianato se deja reaccionar con el primer agente de bloqueo a una razón que permita que el grupo isocianato permanezca en estado libre y, después de eso, el isocianato bloqueado que tiene el grupo isocianato en estado libre se deja reaccionar con el segundo agente de bloqueo.

25 Además, por ejemplo, también puede realizarse lo siguiente: en primer lugar, el compuesto de poliisocianato se deja reaccionar con el segundo agente de bloqueo a una razón que permita que el grupo isocianato permanezca en estado libre y, después de eso, el isocianato bloqueado que tiene el grupo isocianato en estado libre se deja reaccionar con el primer agente de bloqueo.

30 El compuesto de poliisocianato también puede dejarse reaccionar con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo simultáneamente.

Preferiblemente, en primer lugar, el compuesto de poliisocianato se deja reaccionar con el segundo agente de bloqueo a una razón que permita que permanezcan los grupos isocianato en estado libre.

35 En este caso, la razón equivalente (grupo activo/grupo isocianato) del grupo activo que reacciona con el grupo isocianato en el segundo agente de bloqueo con respecto al grupo isocianato del compuesto de poliisocianato es, por ejemplo, 0,2 o más, preferiblemente 0,5 o más y, por ejemplo, 1,5 o menos, preferiblemente 1,2 o menos, más preferiblemente 1,1 o menos.

40 Las condiciones de reacción son las siguientes: por ejemplo, a presión atmosférica, bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, gas de nitrógeno, gas de argón, etc.), la temperatura de reacción es, por ejemplo, de 0°C o más, preferiblemente 20°C o más y, por ejemplo, 80°C o menos, preferiblemente 60°C o menos. El tiempo de reacción es, por ejemplo, de 0,5 horas o más, preferiblemente 1,0 hora o más y, por ejemplo, 24 horas o menos, preferiblemente 12 horas o menos.

El isocianato bloqueado en el que los grupos isocianato permanecen en estado libre se produce de esta manera.

50 A continuación, en este método, el isocianato bloqueado que tiene el grupo isocianato en estado libre, producido tal como se describió anteriormente, se deja reaccionar con el primer agente de bloqueo.

55 En este caso, la razón equivalente (grupo activo/grupo isocianato) del grupo activo que reacciona con el grupo isocianato en el primer agente de bloqueo con respecto al grupo isocianato en estado libre del isocianato bloqueado es, por ejemplo, 0,01 o más, preferiblemente 0,05 o más y, por ejemplo, 1,3 o menos, preferiblemente 1,2 o menos, más preferiblemente 1,1 o menos.

60 Las condiciones de reacción son las siguientes: por ejemplo, a presión atmosférica y bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, gas de nitrógeno, gas de argón, etc.), la temperatura de reacción es, por ejemplo, de 0°C o más, preferiblemente 20°C o más y, por ejemplo, 80°C o menos, preferiblemente 60°C o menos. El tiempo de reacción es, por ejemplo, de 0,5 horas o más, preferiblemente 1,0 hora o más y, por ejemplo, 24 horas o menos, preferiblemente 12 horas o menos.

La finalización de la reacción puede determinarse mediante, por ejemplo, comprobación de la desaparición o disminución de los grupos isocianato usando análisis por espectroscopía de infrarrojos.

65 En esta reacción, las razones del primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo se ajustan de manera

adecuada de tal modo que el contenido del primer grupo isocianato latente (descrito más adelante) y el contenido del segundo grupo isocianato latente (descrito más adelante) en el isocianato bloqueado están en un intervalo predeterminado que se describirá más adelante.

- 5 Las reacciones descritas anteriormente pueden realizarse, por ejemplo, sin disolvente o en presencia de un disolvente.

Los ejemplos del disolvente incluyen cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona; nitrilos tales como acetinitrilo; ésteres de alquilo tales como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de isobutilo; hidrocarburos alifáticos tales como n-hexano, n-heptano y octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano y metilciclohexano; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno y etilbenceno; ésteres de glicol éter tales como acetato de metil cellosolve, acetato de etil cellosolve, acetato de metilcarbitol, acetato de etilcarbitol, acetato de etilenglicol etil éter, acetato de propilenglicol metil éter, acetato de 3-metil-3-metoxibutilo y propionato de etil-3-etoxilo; ésteres tales como dietil éter, tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-dimetoxietano, dietilenglicol dimetil éter, dietilenglicol dietil éter, dipropilenglicol dimetil éter y dipropilenglicol dietil éter; hidrocarburos alifáticos halogenados tales como cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, bromuro de metilo, yoduro de metileno y dicloroetano; disolventes apróticos polares tales como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, N,N'-dimetilacetamida, dimetilsulfóxido y hexametildifosfonilamida; y además, 2-acetato de propilenglicol 1-monometil éter.

Los ejemplos del disolvente también incluyen plastificantes.

Los ejemplos del plastificante incluyen plastificantes de ácido ftálico, plastificantes de ácidos grasos, plastificantes de ácido policarboxílico aromático, plastificantes de ácido fosfórico, plastificantes de poliol, plastificantes epoxídicos y plastificantes de poliéster.

Los ejemplos de los plastificantes de ácido ftálico incluyen plastificantes de ésteres del ácido ftálico tales como ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de diisobutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de diheptilo, ftalato de di-(2-etilhexilo), ftalato de di-n-octilo, ftalato de dinonilo, ftalato de diisononilo, ftalato de didecilo, ftalato de diisodecilo, ftalato de ditridecilo, ftalato de diundecilo, ftalato de dilaurilo, ftalato de diestearilo, ftalato de difenilo, ftalato de dibencilo, ftalato de butilbencilo, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de octildecilo, isoftalato de dimetilo, isoftalato de di-(2-etilhexilo) y isoftalato de diisooctilo; y plastificantes de ésteres del ácido tetrahidroftálico tales como tetrahidroftalato de di-(2-etilhexilo), tetrahidroftalato de di-n-octilo y tetrahidroftalato de diisodecilo.

Los ejemplos de los plastificantes de ácidos grasos incluyen plastificantes de ácido adípico tales como adipato de di-n-butilo, adipato de di-(2-etilhexilo), adipato de diisodecilo, adipato de diisononilo, adipato de di(alquilo C₆-C₁₀) y adipato de dibutildiglicol; plastificantes de ácido azelaico tales como azelato de di-n-hexilo, azelato de di-(2-etilhexilo) y azelato de diisooctilo; plastificantes de ácido sebáico tales como sebacato de di-n-butilo, sebacato de di-(2-etilhexilo) y sebacato de diisononilo; plastificantes de ácido maleico tales como malato de dimetilo, malato de dietilo, malato de di-n-butilo y malato de di-(2-etilhexilo); plastificantes de ácido fumárico tales como fumarato de di-n-butilo y fumarato de di-(2-etilhexilo); plastificantes de ácido itacónico tales como itaconato de monometilo, itaconato de monobutilo, itaconato de dimetilo, itaconato de dietilo, itaconato de dibutilo e itaconato de di-(2-etilhexilo); plastificantes de ácido esteárico tales como estearato de n-butilo, monoestearato de glicerina y diestearato de dietilenglicol; plastificantes de ácido oleico tales como oleato de butilo, monooleato de glicerilo y monooleato de dietilenglicol; plastificantes de ácido cítrico tales como citrato de trietilo, citrato de tri-n-butilo, citrato de acetiltri-etilo, citrato de acetiltributilo y citrato de acetiltri-(2-etilhexilo); plastificantes de ácido ricinoleico tales como ricinoleato de metilacetilo, ricinoleato de butilacetilo, monoricinoleato de glicerilo y monoricinoleato de dietilenglicol; plastificantes de otros ácidos grasos tales como monolaurato de dietilenglicol, dipelargonato de dietilenglicol y éster de ácido graso de pentaeritritol.

Los ejemplos de los plastificantes de ácido policarboxílico aromático incluyen plastificantes de ácido trimelítico tales como trimelitato de tri-n-hexilo, trimelitato de tri-(2-etilhexilo), trimelitato de tri-n-octilo, trimelitato de triisooctilo, trimelitato de triisononilo, trimelitato de tridecilo y trimelitato de triisodecilo; y plastificantes de ácido piromelítico tales como piromelitato de tetra-(2-etilhexilo) y piromelitato de tetra-n-octilo.

Los ejemplos de los plastificantes de ácido fosfórico incluyen fosfato de trietilo, fosfato de tributilo, fosfato de tri-(2-etilhexilo), fosfato de tributoxietilo, fosfato de trifenilo, fosfato de octildifenilo, fosfato de cresilo y difenilo, fosfato de cresilo y fenilo, fosfato de tricresilo, fosfato de trixileno, fosfato de tris(cloroetilo), fosfato de tris(cloropropilo), fosfato de tris(dicloropropilo) y fosfato de tris(isopropilfenilo).

Los ejemplos del plastificante de poliol incluyen plastificantes de glicol tales como dibenzoato de dietilenglicol, dibenzoato de dipropilenglicol, dibenzoato de trietilenglicol, di-(2-etilbutirato) de trietilenglicol, di-(2-etilhexoato) de trietilenglicol y bistioglicolato de dibutilmetileno; y plastificantes de glicerina tales como monoacetato de glicerol, triacetato de glicerol y tributirato de glicerol.

Los ejemplos de los plastificantes epoxídicos incluyen aceite de soja epoxidado, estearato de epoxibutilo, di-2-etilhexil ácido epoxihexahidroftálico, di-isodecil ácido epoxihexahidroftálico, triglicérido epoxídico, oleato de octilo epoxidado y oleato de decilo epoxidado.

Los ejemplos del plastificante de poliéster incluyen poliésteres de ácido adípico, poliésteres de ácido sebácico y poliésteres de ácido ftálico.

5 Los ejemplos de los plastificantes también incluyen, además, terfenilo parcialmente hidrogenado, plastificantes adhesivos y, además, plastificantes polimerizables tales como ftalato de dialilo, y monómero y oligómero acrílico. Estos plastificantes pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Estos disolventes pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

10 De esta manera, puede producirse un isocianato bloqueado en el que los grupos isocianato del compuesto de poliisocianato están bloqueados con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo.

15 Un isocianato bloqueado de este tipo contiene tanto un primer grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un primer agente de bloqueo como un segundo grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un segundo agente de bloqueo en una molécula.

20 El contenido del primer grupo isocianato latente y el contenido del segundo grupo isocianato latente son los siguientes: el contenido del primer grupo isocianato latente con respecto a la cantidad total en moles del primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente es del 1% en moles o más, preferiblemente el 5% en moles o más, más preferiblemente el 10% en moles o más, y el 30% en moles o menos. El contenido del segundo grupo isocianato latente con respecto a una cantidad total en moles del primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente es, por ejemplo, del 20% en moles o más, preferiblemente el 50% en moles o más, más preferiblemente el 70% en moles o más y, por ejemplo, el 98% en moles o menos, preferiblemente el 95% en moles o menos, más preferiblemente el 90% en moles o menos.

25 El contenido del primer grupo isocianato latente y el contenido del segundo grupo isocianato latente dentro del intervalo descrito anteriormente mejoran las propiedades de curado a baja temperatura y el tiempo de empleo útil.

30 Además, un isocianato bloqueado de este tipo pueden prepararse como, por ejemplo, un isocianato bloqueado no dispersado en agua y, por ejemplo, puede usarse sin disolverse en el disolvente descrito anteriormente.

35 Cuando el isocianato bloqueado se disuelve en un disolvente, la concentración de contenido de sólidos del mismo es, por ejemplo, del 1% en masa o más, preferiblemente el 20% en masa o más, más preferiblemente el 30% en masa o más y, por ejemplo, el 95% en masa o menos, preferiblemente el 90% en masa o menos.

40 Además, un isocianato bloqueado de este tipo puede dispersarse, por ejemplo, en agua, y usarse. En un caso de este tipo, en vista de la dispersividad en agua, preferiblemente, el isocianato bloqueado está modificado por un compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo. De esta manera, puede producirse un isocianato bloqueado dispersivo en agua.

Para ser más específicos, para producir un isocianato bloqueado dispersivo en agua, por ejemplo, en primer lugar, el compuesto de poliisocianato descrito anteriormente se deja reaccionar con el compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo para preparar un poliisocianato que contiene grupos hidrófilos.

45 Los ejemplos del compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo (a continuación en el presente documento, puede denominarse compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo) incluyen un compuesto hidrófilo no iónico que contiene grupos de hidrógeno activo, un compuesto hidrófilo aniónico que contiene grupos de hidrógeno activo y un compuesto hidrófilo catiónico que contiene grupos de hidrógeno activo (por ejemplo, compuesto de hidrógeno activo que contiene grupos amino cuaternario, etc.), y, preferiblemente, se usan un compuesto hidrófilo no iónico que contiene grupos de hidrógeno activo y un compuesto hidrófilo aniónico que contiene grupos de hidrógeno activo.

55 Los ejemplos del compuesto hidrófilo no iónico que contiene grupos de hidrógeno activo incluyen un compuesto de polioxietileno que tiene al menos tres grupos óxido de etileno continuos.

Los ejemplos de un compuesto de polioxietileno de este tipo incluyen un poliol que contiene grupos de polioxietileno, una poliamina que contiene grupos de polioxietileno, polioxietilenglicol con uno de los extremos ocupados y polioxietilendiamina con uno de los extremos ocupados.

60 El poliol que contiene grupos polioxietileno es un compuesto que tiene un grupo polioxietileno en su molécula y, al mismo tiempo, que tiene dos o más grupos hidroxilo, y los ejemplos del mismo incluyen polioxietilenglicol, polioxietilenotriol y un copolímero al azar y/o de bloque (por ejemplo, diol o triol de copolímero de polioxipropileno y polioxietileno, diol o triol de polímero de bloque de polioxipropileno y polioxietileno, glicol o triol de Pluronic y polipropileno en el que se polimeriza por adición óxido de etileno en el extremo terminal de polipropilenglicol, etc.) de óxidos de alquileo tales como óxido de etileno y óxido de propileno.

65

Los ejemplos del poliol que contiene grupos polioxietileno incluyen además un poliol que contiene cadenas laterales de polioxietileno que tienen dos o más grupos hidroxilo en los extremos terminales moleculares y que tiene un grupo polioxietileno en su cadena lateral.

5 El poliol que contiene cadenas laterales de polioxietileno puede producirse de la siguiente manera: por ejemplo, en primer lugar, diisocianato (el diisocianato descrito anteriormente) y polioxietilenglicol con uno de los extremos ocupados (descrito más adelante) se someten a reacción de formación de uretano en una razón tal que el grupo isocianato del diisocianato está en exceso con respecto al grupo hidroxilo del polioxietilenglicol con uno de los extremos ocupados (descrito más adelante) y, después de eso, según sea necesario, se retira el diisocianato sin reaccionar, sintetizándose de ese modo monoisocianato que contiene cadenas de polioxietileno y, a continuación, el monoisocianato que contiene cadenas de polioxietileno y dialcanolamina (dialcanolamina C₁ a C₂₀) se someten a reacción de formación de urea.

15 En la preparación del poliol que contiene cadenas laterales de polioxietileno, para el polioxietilenglicol con uno de los extremos ocupados (descrito más adelante), preferiblemente, se usa metoxietilenglicol, y para el diisocianato, preferiblemente, se usa diisocianato alifático (por ejemplo, HDI), y para la dialcanolamina, se usa dietanolamina.

Los ejemplos del poliol que contiene cadenas laterales de polioxietileno también incluyen poliol que contiene cadenas laterales de polioxietileno producido mediante la adición de polioxietilenglicol con uno de los extremos ocupados (descrito más adelante) a un grupo hidroxilo de alcohol trihidroxilado tal como trimetilolpropano.

Los ejemplos de la poliamina que contiene grupos polioxietileno incluyen polioxialquilen éter diamina tal como polioxietilen éter diamina.

25 Los ejemplos del polioxietilenglicol con uno de los extremos ocupados incluyen alcoxiutilenglicol (monoalcoxipolietilenglicol) en el que un extremo está ocupado con un grupo alquilo.

En el monoalcoxipolietilenglicol, el número de átomos de carbono del grupo alquilo para ocupar el un extremo es, por ejemplo, de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 8, más preferiblemente de 1 a 6, aún más preferiblemente de 1 a 4, en particular, preferiblemente de 1 a 2. Es decir, para que el grupo alquilo ocupe el extremo, preferiblemente, se usan un grupo metilo y un grupo etilo.

Para el monoalcoxipolietilenglicol en el que un extremo está ocupado con un alquilo grupo, para ser específicos, se usan metoxipolietilenglicol, etoxipolietilenglicol y, preferiblemente, se usa metoxipolietilenglicol.

Los ejemplos de la polioxietilendiamina con uno de los extremos ocupados incluyen, por ejemplo, polioxietilendiamina (monoaminomonoalcoxipolioxietileno) en la que un extremo está ocupado con un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

40 Estos compuestos de polioxietileno pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

Para el compuesto de polioxietileno, preferiblemente, se usan poliol que contiene cadenas laterales de polioxietileno que tienen dos o más grupos hidroxilo en los extremos terminales moleculares y que tiene un grupo polioxietileno en su cadena lateral, polioxietilenglicol, monoalcoxipolietilenglicol, monoaminomonoalcoxipolioxietilendiamina, más preferiblemente, se usan poliol que contiene cadenas laterales de polioxietileno que tienen dos o más grupos hidroxilo en los extremos terminales moleculares y que tiene un grupo polioxietileno en su cadena lateral y monoalcoxipolietilenglicol.

El uso del poliol que contiene cadenas laterales de polioxietileno que tienen dos o más grupos hidroxilo en los extremos terminales moleculares y que tiene un grupo polioxietileno en su cadena lateral aumenta el número de grupos funcionales por molécula y, por tanto, puede mejorarse la resistencia al agua de un recubrimiento curado de la composición de recubrimiento y la composición adhesiva producidas usando el isocianato bloqueado.

Además, el uso de monoalcoxipolietilenglicol permite el control de la viscosidad y la mejora de la dispersividad en agua.

El compuesto de polioxietileno puede contener grupos oxialquilen distintos del grupo óxido de etileno, para ser específicos, puede contener grupos oxipropileno y grupos oxiestireno. En un caso de este tipo, la razón molar del grupo óxido de etileno con respecto a la cantidad total del compuesto de polioxietileno es, en vista de la dispersividad en agua, por ejemplo, del 60% en moles o más, preferiblemente el 70% en moles o más, más preferiblemente el 80% en moles o más.

El compuesto de polioxietileno puede ser un producto disponible comercialmente, para ser específicos, por ejemplo, para el polioxietilenglicol, se usan PEG200, PEG300, PEG400, PEG600, PEG1000, PEG2000 (todos fabricados por NOF Corporation), y para el monometoxipolioxietilenglicol, por ejemplo, se usan metoxi-PEG#400, metoxi-PEG#550, metoxi-PEG#1000 (todos fabricados por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.), UNIOX M400, UNIOX M550, UNIOX

M1000, UNIOX M2000 (todos fabricados por NOF Corporation), MPG-081 (Nippon Nyukazai Co, Ltd.), y, además, para la polioxi-etilenoeterdiamina, se usa la serie Jeffamine (fabricada por Huntsman International LLC.).

Estos compuestos hidrófilos no iónicos que contienen grupos de hidrógeno activo pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

El compuesto hidrófilo no iónico que contiene grupos de hidrógeno activo (incluyendo compuestos de polioxi-etileno) tiene un peso molecular promedio en número de, por ejemplo, 200 o más, preferiblemente 300 o más, más preferiblemente 400 o más y, por ejemplo, 2000 o menos, preferiblemente 1500 o menos, más preferiblemente 1200 o menos, más preferiblemente 1000 o menos.

El compuesto hidrófilo no iónico que contiene grupos de hidrógeno activo que tiene un peso molecular promedio en número del límite inferior descrito anteriormente o más permite la mejora de la dispersividad en agua del isocianato bloqueado. Cuando el compuesto hidrófilo no iónico que contiene grupos de hidrógeno activo tiene un peso molecular promedio en número del límite superior descrito anteriormente o menos, puede mejorarse la solubilidad del isocianato bloqueado y, además, pueden mejorarse la resistencia al agua del recubrimiento curado de la composición de recubrimiento y la composición adhesiva producidas usando el isocianato bloqueado.

Los ejemplos del compuesto hidrófilo aniónico que contiene grupos de hidrógeno activo incluyen un compuesto de hidrógeno activo que contiene grupos ácido carboxílico y un compuesto de hidrógeno activo que contiene grupos ácido sulfónico.

Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo que contiene grupos ácido carboxílico incluyen ácido monohidroxicarboxílico y un derivado del mismo, y ácido dihidroxicarboxílico y un derivado del mismo.

Para el ácido monohidroxicarboxílico, para ser específicos, por ejemplo, se usa ácido hidroxipivalico.

Los ejemplos del ácido dihidroxicarboxílico incluyen, para ser específicos, ácido dihidroxicarboxílico tal como ácido 2,2-dimetilolacético, ácido 2,2-dimetilol-láctico, ácido 2,2-dimetilolpropiónico (a continuación en el presente documento, DMPA), ácido 2,2-dimetilolbutanoico (a continuación en el presente documento, DMBA), ácido 2,2-dimetilolbutírico y ácido 2,2-dimetilolvalérico.

Los ejemplos del derivado de ácido monohidroxicarboxílico o ácido dihidroxicarboxílico incluyen sales de metal o sales de amonio del ácido monohidroxicarboxílico o ácido dihidroxicarboxílico descrito anteriormente y, además, poli(caprolactona)diol y poliéter polioli producidos usando el ácido monohidroxicarboxílico o ácido dihidroxicarboxílico descrito anteriormente como iniciador.

Para el compuesto de hidrógeno activo que contiene grupos ácido carboxílico, preferiblemente, se usan ácido monohidroxicarboxílico y ácido dihidroxicarboxílico, y más preferiblemente, se usa ácido dihidroxicarboxílico.

Los ejemplos del compuesto de hidrógeno activo que contiene grupos ácido sulfónico incluyen ácido dihidroxibutanossulfónico y ácido dihidroxipropanossulfónico que se producen de la reacción de síntesis entre un compuesto que contiene grupos epoxi y sulfito ácido. Además, por ejemplo, se usan ácido aminoetilsulfónico, ácido etilendiamino-propil-β-etilsulfónico, ácido 1,3-propilendiamino-β-etilsulfónico, ácido N,N-bis(2-hidroxietil)-2-aminoetanossulfónico, ácido N,N-bis(2-hidroxietil)-2-aminobutanossulfónico, ácido 1,3-fenilendiamino-4,6-disulfónico, ácido diaminobutanossulfónico, ácido diaminopropanossulfónico, ácido 3,6-diamino-2-toluenossulfónico, ácido 2,4-diamino-5-toluenossulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanossulfónico, ácido 2-aminoetanossulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-2-aminobutanossulfónico, o sales de metal o sales de amonio de estos ácidos sulfónicos.

Estos compuestos hidrófilos aniónicos que contienen grupos de hidrógeno activo pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más. Para el compuesto hidrófilo aniónico que contiene grupos de hidrógeno activo, preferiblemente, en vista de facilidad de producción y compatibilidad con recubrimientos a base de agua, se usa un compuesto de hidrógeno activo que contiene grupos ácido carboxílico.

Cuando se usa el compuesto hidrófilo aniónico que contiene grupos de hidrógeno activo, después de la producción del isocianato bloqueado, preferiblemente, se neutraliza con un agente neutralizante. Los ejemplos del agente neutralizante incluyen metales alcalinos, metales alcalinotérreos, amoníaco y aminas terciarias tales como trimetilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, trietanolamina y triisopropanolamina.

Estos compuestos hidrófilos que contienen grupos de hidrógeno activo pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más. Para el compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo, preferiblemente, en vista de facilidad de producción, se usa el compuesto hidrófilo no iónico que contiene grupos de hidrógeno activo, y más preferiblemente, se usa un compuesto de polioxi-etileno.

Cuando se usa el compuesto hidrófilo no iónico que contiene grupos de hidrógeno activo como el compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo, puede mejorarse la compatibilidad cuando se mezcla con otra resina

(componente principal con respecto al isocianato bloqueado como el agente de curado, etc.), y puede mezclarse y usarse con diversas resinas.

Además, en vista de la resistencia al agua del recubrimiento curado de la composición de recubrimiento y la composición adhesiva producidas usando isocianato bloqueado como el compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo, preferiblemente, se usan ácido monohidroxicarboxílico o su derivado, y ácido dihidroxicarboxílico o su derivado, descritos anteriormente.

A continuación, dejando reaccionar estos compuestos de poliisocianato con el compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo, puede producirse un poliisocianato que contiene grupos hidrófilos.

En la preparación del poliisocianato que contiene grupos hidrófilos, la razón de mezclado del compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo con respecto al compuesto de poliisocianato es, con respecto a 100 moles del grupo isocianato del compuesto de poliisocianato, el grupo de hidrógeno activo del compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo se ajusta para ser 2 moles o más, preferiblemente de 3 moles o más, más preferiblemente 5 moles o más, y 25 moles o menos, preferiblemente 22 moles o menos, más preferiblemente 20 moles o menos.

Cuando la razón de mezclado del compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo con respecto al compuesto de poliisocianato es el límite inferior descrito anteriormente o más, puede mejorarse la dispersividad en agua, y cuando la razón de mezclado del compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo con respecto al compuesto de poliisocianato es el límite superior descrito anteriormente o menos, puede mantenerse de manera adecuada el tamaño de partícula cuando está dispersado en agua, puede obtenerse un tiempo de empleo útil larga y, además, puede usarse como componente de agente de curado para una resina de poliuretano monocomponente.

La razón de mezclado del compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo con respecto al compuesto de poliisocianato es, para ser más específicos, la siguiente: el compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo con respecto a 100 partes en masa del compuesto de poliisocianato es, por ejemplo, de 3 partes en masa o más, preferiblemente 5 partes en masa o más y, por ejemplo, 100 partes en masa o menos, preferiblemente 80 partes en masa o menos.

Las condiciones de reacción son las siguientes: por ejemplo, a presión atmosférica, la temperatura de reacción de, por ejemplo, 0°C o más, preferiblemente 30°C o más y, por ejemplo, 150°C o menos, preferiblemente 120°C o menos. El tiempo de reacción es hasta que no exista cambio en la cantidad de isocianato medida mediante volumetría a la temperatura de reacción descrita anteriormente, para ser específicos, por ejemplo, 0,5 horas o más, preferiblemente 1 hora o más y, por ejemplo, 120 horas o menos, preferiblemente 72 horas o menos.

El compuesto de poliisocianato puede dejarse reaccionar con el compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo sin disolvente, pero también puede hacerse reaccionar, por ejemplo, en presencia del disolvente conocido descrito anteriormente.

De esta manera, puede producirse un poliisocianato que contiene grupos hidrófilos en el que una parte del grupo isocianato del compuesto de poliisocianato se deja reaccionar con el grupo de hidrógeno activo del compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo, y además la parte restante del grupo isocianato está en estado libre.

El poliisocianato que contiene grupos hidrófilos tiene un contenido de grupos isocianato (cuando se contiene disolvente, basado en la resina excluyendo el disolvente) de, por ejemplo, el 5% en masa o más, preferiblemente el 7% en masa o más y, por ejemplo, el 25% en masa o menos, preferiblemente el 20% en masa o menos.

Cuando se usa el compuesto de polioxietileno como el compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo, el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos tiene un contenido de grupos óxido de etileno (es decir, el grupo óxido de etileno con respecto al total del compuesto de poliisocianato y el compuesto hidrófilo) de, por ejemplo, el 7% en masa o más, preferiblemente el 10% en masa o más y, por ejemplo, el 30% en masa o menos, preferiblemente el 25% en masa o menos.

Cuando el contenido de grupos óxido de etileno es el límite inferior descrito anteriormente o más, puede lograrse una excelente dispersividad en agua y, además, cuando el contenido de grupos óxido de etileno es el límite superior descrito anteriormente o menos, puede lograrse un tiempo de empleo útil larga y, además, puede usarse como componente de agente de curado para una resina de poliuretano monocomponente y, además, pueden mejorarse las propiedades físicas del recubrimiento obtenido de la composición de recubrimiento y la composición adhesiva curadas.

A continuación, dejando reaccionar el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos con el agente de bloqueo para bloquear el grupo isocianato del poliisocianato que contiene grupos hidrófilos producido tal como se describió anteriormente, puede producirse un isocianato bloqueado.

A continuación, puede producirse el isocianato bloqueado, por ejemplo, dejando reaccionar el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos descrito anteriormente con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo.

En esta reacción, las razones del primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo se ajustan de manera adecuada de tal modo que el contenido del primer grupo isocianato latente y el contenido del segundo grupo isocianato latente en el isocianato bloqueado están en un intervalo predeterminado descrito más adelante.

La secuencia de la reacción no está particularmente limitada y, por ejemplo, en primer lugar, el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos se deja reaccionar con el primer agente de bloqueo a una razón que permita que los grupos isocianato permanezcan en estado libre y, después de eso, el isocianato bloqueado que tiene el grupo isocianato en estado libre se deja reaccionar con el segundo agente de bloqueo.

Además, por ejemplo, en primer lugar, el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos se deja reaccionar con el segundo agente de bloqueo a una razón que permita que los grupos isocianato permanezcan en estado libre y, después de eso, se dejan reaccionar el isocianato bloqueado que tiene el grupo isocianato en estado libre y el primer agente de bloqueo.

Además, el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos puede dejarse reaccionar con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo simultáneamente.

Preferiblemente, en primer lugar, el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos se deja reaccionar con el segundo agente de bloqueo a una razón que permita que los grupos isocianato permanezcan en estado libre.

En un caso de este tipo, la razón equivalente (grupo activo/grupo isocianato) del grupo activo que reacciona con el grupo isocianato en el segundo agente de bloqueo con respecto al grupo isocianato del poliisocianato que contiene grupos hidrófilos es, por ejemplo, de 0,2 o más, preferiblemente 0,5 o más y, por ejemplo, 1,5 o menos, preferiblemente 1,2 o menos, más preferiblemente 1,1 o menos.

Las condiciones de reacción son las siguientes: por ejemplo, a presión atmosférica y bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, gas de nitrógeno, gas de argón, etc.), la temperatura de reacción es, por ejemplo, de 0°C o más, preferiblemente 20°C o más y, por ejemplo, 80°C o menos, preferiblemente 60°C o menos. El tiempo de reacción es, por ejemplo, de 0,5 horas o más, preferiblemente 1,0 hora o más y, por ejemplo, 24 horas o menos, preferiblemente 12 horas o menos.

De esta manera, se produce el isocianato bloqueado en el que los grupos isocianato permanecen en estado libre.

A continuación, en este método, el isocianato bloqueado que tiene el grupo isocianato en estado libre se deja reaccionar con el primer agente de bloqueo.

En un caso de este tipo, la razón equivalente (grupo activo/grupo isocianato) del grupo activo que reacciona con el grupo isocianato en el primer agente de bloqueo con respecto al grupo isocianato en estado libre del isocianato bloqueado es, por ejemplo, de 0,01 o más, preferiblemente 0,05 o más, por ejemplo, 1,3 o menos, preferiblemente 1,2 o menos, más preferiblemente 1,1 o menos.

Las condiciones de reacción son las siguientes: por ejemplo, a presión atmosférica y bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, gas de nitrógeno, gas de argón, etc.), la temperatura de reacción es, por ejemplo, de 0°C o más, preferiblemente 20°C o más y, por ejemplo, 80°C o menos, preferiblemente 60°C o menos. El tiempo de reacción es, por ejemplo, de 0,5 horas o más, preferiblemente 1,0 hora o más y, por ejemplo, 24 horas o menos, preferiblemente 12 horas o menos.

La finalización de la reacción puede determinarse mediante, por ejemplo, comprobación de la desaparición o disminución de los grupos isocianato usando análisis por espectroscopía de infrarrojos.

La reacción descrita anteriormente puede realizarse, por ejemplo, sin disolvente o en presencia de un disolvente.

De esta manera, puede producirse el isocianato bloqueado en el que el grupo isocianato del poliisocianato que contiene grupos hidrófilos se bloquea con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo.

En un isocianato bloqueado de este tipo, el primer grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un primer agente de bloqueo y el segundo grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un segundo agente de bloqueo están ambos presentes en una molécula.

El contenido del primer grupo isocianato latente y el contenido del segundo grupo isocianato latente son los siguientes: el contenido del primer grupo isocianato latente con respecto a la cantidad total en moles de estos es del 1% en moles o más, preferiblemente el 5% en moles o más, más preferiblemente el 10% en moles o más, y el 30% en moles o menos. El contenido del segundo grupo isocianato latente con respecto a la cantidad total en moles de estos es, por ejemplo, del 20% en moles o más, preferiblemente el 50% en moles o más, más preferiblemente el 70% en moles o más y, por ejemplo, el 98% en moles o menos, preferiblemente el 95% en moles o menos, más preferiblemente el

90% en moles o menos.

El contenido del primer grupo isocianato latente y el contenido del segundo grupo isocianato latente dentro del intervalo descrito anteriormente permiten la mejora de las propiedades de curado a baja temperatura y el tiempo de empleo útil.

En la descripción anterior, en primer lugar, el compuesto de poliisocianato se deja reaccionar con el compuesto hidrófilo que contiene un grupo de hidrógeno activo, y el grupo isocianato del poliisocianato que contiene grupos hidrófilos producido se bloquea con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo para preparar un isocianato bloqueado. Sin embargo, la secuencia de reacción para el compuesto de poliisocianato, el compuesto hidrófilo, el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo no está particularmente limitada y, por ejemplo, en primer lugar, el compuesto de poliisocianato se deja reaccionar con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo, y el isocianato bloqueado producido (incluyendo grupos isocianato sin reaccionar) se deja reaccionar con el compuesto hidrófilo para preparar un isocianato bloqueado.

En vista de la descomposición del agente de bloqueo, las reacciones secundarias y la dispersividad en agua del isocianato bloqueado, preferiblemente, el compuesto de poliisocianato se deja reaccionar, en primer lugar, con el compuesto hidrófilo que contiene un grupo de hidrógeno activo para preparar el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos, y el grupo isocianato del poliisocianato que contiene grupos hidrófilos producido se bloquea con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo.

El isocianato bloqueado producido de esta manera se obtiene como un isocianato bloqueado dispersado en agua, e incluso cuando está dispersado en agua, tiene un tiempo de empleo útil relativamente larga y, además, puede usarse como componente de agente de curado de una resina de poliuretano monocomponente, y también tiene excelentes propiedades de curado a baja temperatura.

El isocianato bloqueado puede dispersarse en agua mediante un método sin limitación y, por ejemplo, el isocianato bloqueado y el agua pueden agitarse y mezclarse usando una mezcladora, tal como una homomezcladora, un homodispersador y un agitador magnético.

Para el líquido de dispersión del isocianato bloqueado, según sea necesario, pueden añadirse aditivos tales como un agente dispersante y un agente antiespumante. La razón de mezclado del aditivo no está particularmente limitada, y puede determinarse de manera adecuada según el fin y el uso.

Después de eso, según sea necesario, cuando el líquido de dispersión del isocianato bloqueado contiene un disolvente orgánico (por ejemplo, cuando la disolución de reacción en la que el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos, el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo se dejan reaccionar en un disolvente orgánico se usa como es como el isocianato bloqueado), el líquido de dispersión del isocianato bloqueado, por ejemplo, se somete a reducción de presión, o se calienta a presión reducida, para vaporizar y eliminar el disolvente orgánico.

En el líquido de dispersión del isocianato bloqueado producido de esta manera, el isocianato bloqueado tiene un tamaño de partícula promedio en volumen de, por ejemplo, 1000 nm o menos, preferiblemente 700 nm, más preferiblemente 500 nm o menos, incluso más preferiblemente 300 nm o menos, y generalmente 10 nm o más.

Cuando el isocianato bloqueado tiene un tamaño de partícula promedio en volumen del límite superior descrito anteriormente o menos, puede garantizarse una excelente dispersividad en agua, y cuando el isocianato bloqueado tiene un tamaño de partícula promedio en volumen del límite inferior descrito anteriormente o más, puede garantizarse un tiempo de empleo útil relativamente larga, y, además, puede usarse como componente de agente de curado para la resina de poliuretano monocomponente.

En la descripción anterior, el primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente están ambos presentes en una molécula del isocianato bloqueado producido, sin embargo, por ejemplo, también es posible preparar un isocianato bloqueado que contiene sólo el primer grupo isocianato latente como el grupo isocianato latente y un isocianato bloqueado que contiene sólo el segundo grupo isocianato latente como el grupo isocianato latente, y luego mezclarlos.

Para ser más específicos, en este método, en primer lugar, el compuesto de poliisocianato descrito anteriormente se deja reaccionar con el primer agente de bloqueo descrito anteriormente, produciendo de ese modo un isocianato bloqueado (a continuación en el presente documento, denominado primer componente de isocianato bloqueado) que contiene sólo un primer grupo isocianato latente como el grupo isocianato latente.

En un caso de este tipo, la razón equivalente (grupo activo/grupo isocianato) del grupo activo que reacciona con el grupo isocianato en el primer agente de bloqueo con respecto al grupo isocianato del compuesto de poliisocianato es, por ejemplo, de 0,5 o más, preferiblemente 0,8 o más y, por ejemplo, 2,0 o menos, preferiblemente 1,5 o menos, y más preferiblemente 1,25 o menos.

Las condiciones de reacción son las siguientes: por ejemplo, a presión atmosférica y bajo una atmósfera de gas inerte

(por ejemplo, gas de nitrógeno, gas de argón, etc.), la temperatura de reacción es, por ejemplo, de 0°C o más, preferiblemente 20°C o más y, por ejemplo, 80°C o menos, preferiblemente 60°C o menos. El tiempo de reacción es, por ejemplo, de 0,5 horas o más, preferiblemente 1,0 hora o más y, por ejemplo, 24 horas o menos, preferiblemente 12 horas o menos.

La finalización de la reacción puede determinarse mediante, por ejemplo, comprobación de la desaparición o disminución de los grupos isocianato usando análisis por espectroscopía de infrarrojos.

El compuesto de poliisocianato puede dejarse reaccionar con el primer agente de bloqueo, por ejemplo, sin disolvente o en presencia de un disolvente.

De esta manera, puede producirse un isocianato bloqueado en el que el grupo isocianato del compuesto de poliisocianato está bloqueado sólo con el primer agente de bloqueo, es decir, un primer componente de isocianato bloqueado.

Además, en este método, de manera separada del primer componente de isocianato bloqueado, el compuesto de poliisocianato descrito anteriormente se deja reaccionar con el segundo agente de bloqueo descrito anteriormente, produciendo de ese modo un isocianato bloqueado (a continuación en el presente documento, denominado segundo componente de isocianato bloqueado) que contiene sólo un segundo grupo isocianato latente como el grupo isocianato latente.

En un caso de este tipo, la razón equivalente (grupo activo/grupo isocianato) del grupo activo que reacciona con el grupo isocianato en el segundo agente de bloqueo con respecto al grupo isocianato del compuesto de poliisocianato es, por ejemplo, de 0,5 o más, preferiblemente 0,8 o más y, por ejemplo, 2,0 o menos, preferiblemente 1,5 o menos, más preferiblemente 1,25 o menos.

Las condiciones de reacción son las siguientes: por ejemplo, a presión atmosférica y bajo una atmósfera de gas inerte (por ejemplo, gas de nitrógeno, gas de argón, etc.), la temperatura de reacción es, por ejemplo, de 0°C o más, preferiblemente 20°C o más y, por ejemplo, 80°C o menos, preferiblemente 60°C o menos. El tiempo de reacción es, por ejemplo, de 0,5 horas o más, preferiblemente 1,0 hora o más y, por ejemplo, 24 horas o menos, preferiblemente 12 horas o menos.

La finalización de la reacción puede determinarse mediante, por ejemplo, comprobación de la desaparición o disminución de los grupos isocianato usando análisis por espectroscopía de infrarrojos.

El compuesto de poliisocianato puede dejarse reaccionar con el segundo agente de bloqueo, por ejemplo, sin disolvente o en presencia de un disolvente.

De esta manera, puede producirse un isocianato bloqueado en el que el grupo isocianato del compuesto de poliisocianato está bloqueado sólo con el segundo agente de bloqueo, es decir, un segundo componente de isocianato bloqueado.

Después de eso, en este método, el primer componente de isocianato bloqueado se mezcla con el segundo componente de isocianato bloqueado.

La razón de mezclado del primer componente de isocianato bloqueado y el segundo componente de isocianato bloqueado se ajusta de tal modo que el contenido del primer grupo isocianato latente y el contenido del segundo grupo isocianato latente en el isocianato bloqueado están en el intervalo descrito anteriormente.

Para ser específicos, el primer componente de isocianato bloqueado es, por ejemplo, el 1% en moles o más, preferiblemente el 5% en moles o más, más preferiblemente el 10% en moles o más y, por ejemplo, el 80% en moles o menos, preferiblemente el 50% en moles o menos, más preferiblemente el 30% en moles o menos con respecto a un total en moles del primer componente de isocianato bloqueado y el segundo componente de isocianato bloqueado. El segundo componente de isocianato bloqueado es, por ejemplo, el 20% en moles o más, preferiblemente el 50% en moles o más, más preferiblemente el 70% en moles o más y, por ejemplo, el 98% en moles o menos, preferiblemente el 95% en moles o menos, más preferiblemente el 90% en moles o menos con respecto a un total en moles del primer componente de isocianato bloqueado y el segundo componente de isocianato bloqueado.

De esta manera, puede producirse un isocianato bloqueado como una mezcla del primer componente de isocianato bloqueado y el segundo componente de isocianato bloqueado.

Un isocianato bloqueado (mezcla) de este tipo contiene un primer grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un primer agente de bloqueo y un segundo grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un segundo agente de bloqueo en la proporción descrita anteriormente.

Un isocianato bloqueado de este tipo puede disolverse, por ejemplo, en el disolvente descrito anteriormente en la

proporción descrita anteriormente y usarse, y además, por ejemplo, puede dispersarse en agua en la proporción descrita anteriormente y usarse.

5 Cuando el isocianato bloqueado se dispersa en agua y se usa, según sea necesario, el primer componente de isocianato bloqueado y/o el segundo componente de isocianato bloqueado pueden modificarse con el compuesto hidrófilo descrito anteriormente con el método descrito anteriormente.

10 Tal como se describió anteriormente, el isocianato bloqueado de la presente invención puede contener o no ambos del primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente en una molécula. En vista de las propiedades de curado a baja temperatura, preferiblemente, el primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente están ambos presentes en una molécula.

15 El isocianato bloqueado descrito anteriormente puede usarse, por ejemplo, como componente de agente de curado de una resina de poliuretano de curado bicomponente o una resina de poliuretano monocomponente, para ser más específicos, por ejemplo, usarse de manera adecuada como agente de curado en, por ejemplo, una composición de recubrimiento, una composición de tinta y una composición adhesiva preparadas como una resina de poliuretano de curado bicomponente o una resina de poliuretano monocomponente.

20 La composición de recubrimiento y la composición adhesiva de la presente invención contienen el isocianato bloqueado descrito anteriormente y compuesto de poliol.

25 Una composición de recubrimiento y una composición adhesiva de este tipo se preparan, por ejemplo, como una resina de poliuretano bicomponente, es decir, se preparan por separado un agente de curado compuesto por el isocianato bloqueado descrito anteriormente y un componente principal compuesto por un compuesto de poliol y se combinan en el momento de uso, o como una resina de poliuretano monocomponente, es decir, se mezclan de antemano un agente de curado compuesto por el isocianato bloqueado descrito anteriormente y un componente principal compuesto por el compuesto de poliol.

30 Para el compuesto de poliol, por ejemplo, se usan un poliol de bajo peso molecular y un poliol de alto peso molecular.

35 El poliol de bajo peso molecular es un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo y un peso molecular promedio en número de menos de 300, preferiblemente menos de 400, y los ejemplos del mismo incluyen alcoholes dihidroxilados tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butilenglicol, 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2,2,2-trimetilpentanodiol, 3,3-dimetilolheptano, alcano(C₇ a C₂₀)diol, 1,3- ó 1,4-ciclohexanodimetanol y una mezcla de los mismos, 1,3- ó 1,4-ciclohexanodiol y una mezcla de los mismos, bisfenol A hidrogenado, 1,4-dihidroxi-2-butenol, 2,6-dimetil-1-octen-3,8-diol, bisfenol A, dietilenglicol, trietilenglicol y dipropilenglicol; alcoholes trihidroxilados tales como glicerina, trimetilolpropano y triisopropanolamina; alcoholes tetrahidroxilados tales como tetrametilolmetano (pentaeritritol) y diglicerol; alcoholes pentahidroxilados tales como xilitol; alcoholes hexahidroxilados tales como sorbitol, manitol, alitol, iditol, dulcitol, altritol, inositol y dipentaeritritol; alcoholes heptahidroxilados tales como perseitol; y alcoholes octahidroxilados tales como sacarosa.

Estos polioles de bajo peso molecular pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

45 El poliol de alto peso molecular es un compuesto que tiene dos o más grupos hidroxilo y un peso molecular promedio en número de 300 o más, preferiblemente 400 o más, más preferiblemente 500 o más, y los ejemplos del mismo incluyen poliéter poliol (por ejemplo, poliol de polioxiálquilenol, politetrametileno éter poliol, etc.), poliéster poliol (por ejemplo, poliéster poliol a base de ácido adípico, poliéster poliol a base de ácido ftálico, poliéster poliol a base de lactona, etc.), policarbonato poliol, poliuretano poliol (por ejemplo, poliol modificado con uretano en el que el poliéter poliol, el poliéster poliol o el policarbonato poliol se modifica con poliisocianato), epoxi poliol, poliol de aceite vegetal, poliolefina poliol, poliol acrílico y poliol modificado con monómeros de vinilo.

Estos polioles de alto peso molecular pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

55 Estos compuestos de poliol pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más.

Para el compuesto de poliol, preferiblemente, se usa un poliol de alto peso molecular, más preferiblemente, poliol acrílico.

60 Además, por ejemplo, cuando el poliisocianato bloqueado tiene una fuerza de cohesión alta, por ejemplo, se usa un compuesto de imidazol como el primer agente de bloqueo y/o segundo agente de bloqueo, en vista de la mejora de la dispersividad, preferiblemente, se usan en combinación un compuesto de poliol y un compuesto de monol.

65 Los ejemplos del compuesto de monol incluyen metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, s-butanol, t-butanol, alcohol 2-etilhexílico, otros alcanos (C₅ a C₃₈) y alcoholes insaturados alifáticos (C₉ a C₂₄), alquenilalcohol, 2-propen-1-ol, alcadienol (C₆ a C₈) y 3,7-dimetil-1,6-octadien-3-ol.

Estos compuestos de monol pueden usarse individualmente o en combinación de dos o más.

5 Cuando se combina el compuesto de monol, la razón de mezclado con respecto a una cantidad total de la composición de recubrimiento y la composición adhesiva es, por ejemplo, del 1% en masa o más, preferiblemente el 2% en masa o más y, por ejemplo, el 10% en masa o menos, preferiblemente el 8% en masa o menos.

10 El compuesto de polioli (según sea necesario, incluyendo el compuesto de monol; lo mismo se aplica a lo siguiente) puede usarse en un estado masivo (a granel, concentración de contenido de sólidos del 100% en masa), sin embargo, por ejemplo, puede usarse mediante disolución o dispersión en agua o un disolvente orgánico. Además, por ejemplo, pueden usarse aquellos preparados usando un método de polimerización en el que el compuesto de polioli mencionado anteriormente se dispersa en agua tal como polimerización por emulsión y polimerización por suspensión. Además, pueden usarse aquellos compuestos de polioli no dispersados en disolvente no acuoso o plastisol. El plastisol contiene, por ejemplo, resina, un plastificante y una carga, y los ejemplos de la resina incluyen resina de cloruro de vinilo, resina de copolímero de acetato de vinilo y cloruro de vinilo, y resina acrílica.

15 Cuando el compuesto de polioli se disuelve o dispersa en agua o un disolvente orgánico, la concentración de contenido de sólidos es, por ejemplo, del 1% en masa o más, preferiblemente el 5% en masa o más, más preferiblemente el 10% en masa o más.

20 En una composición de recubrimiento y una composición adhesiva de este tipo, el isocianato bloqueado (agente de curado) se combina con el compuesto de polioli (componente principal) de antemano o en el momento de utilización, y el agente de bloqueo (primer agente de bloqueo y segundo agente de bloqueo) se disocia del isocianato bloqueado.

25 En la combinación del isocianato bloqueado (agente de curado) y el compuesto de polioli (componente principal), por ejemplo, el isocianato bloqueado se dispersa o disuelve en agua o disolvente para preparar una disolución o un líquido de dispersión y, después de eso, se combina el compuesto de polioli masivo (a granel, concentración de contenido de sólidos del 100% en masa), la disolución o el líquido de dispersión del compuesto de polioli. Alternativamente, por ejemplo, el isocianato bloqueado puede dispersarse directamente en una disolución o un líquido de dispersión del compuesto de polioli mediante el método mencionado anteriormente.

30 La razón de mezclado del isocianato bloqueado (agente de curado) con respecto al compuesto de polioli (componente principal) es, por ejemplo, la siguiente: la razón equivalente (grupo isocianato/grupo de hidrógeno activo) del grupo isocianato latente (grupo isocianato bloqueado con el agente de bloqueo) del isocianato bloqueado con respecto al grupo hidroxilo del compuesto de polioli es, por ejemplo, de 0,05 o más, preferiblemente 0,1 o más, más preferiblemente 0,2 o más y, por ejemplo, 5 o menos, preferiblemente 3 o menos, y más preferiblemente 2 o menos.

35 En la preparación de la composición de recubrimiento y la composición adhesiva, cuando el isocianato bloqueado (agente de curado) es una mezcla del primer componente de isocianato bloqueado y el segundo componente de isocianato bloqueado, por ejemplo, en primer lugar, el primer componente de isocianato bloqueado y el segundo componente de isocianato bloqueado se combinan para preparar el agente de curado y, después de eso, el agente de curado puede combinarse con el compuesto de polioli (componente principal) en el momento de uso; o, por ejemplo, uno del primer componente de isocianato bloqueado y el segundo componente de isocianato bloqueado se combina con el compuesto de polioli (componente principal) y, después de eso, se combina el otro.

40 Las condiciones de disociación no están particularmente limitadas siempre que el agente de bloqueo (primer agente de bloqueo y segundo agente de bloqueo) se disocie en el isocianato bloqueado, y para ser específicos, la temperatura de disociación (es decir, la temperatura de curado de la composición de recubrimiento y la composición adhesiva) es, por ejemplo, de 60°C o más, preferiblemente 80°C o más y, por ejemplo, menos de 150°C, preferiblemente menos de 130°C.

45 De esta manera, el agente de bloqueo se disocia en el isocianato bloqueado y, al mismo tiempo, el grupo isocianato regenerado del isocianato bloqueado se deja reaccionar con el grupo hidroxilo del compuesto de polioli para curar la composición de recubrimiento y la composición adhesiva, produciendo de ese modo una película recubierta compuesta de resina de poliuretano.

50 En este momento, el primer agente de bloqueo (incluyendo el primer agente de bloqueo que bloquea el grupo isocianato y el primer agente de bloqueo que se disocia) que tiene una mayor actividad de catálisis que activa el grupo isocianato actúa como catalizador. Por tanto, usando el primer agente de bloqueo, en comparación con el caso en el que sólo se usa el segundo agente de bloqueo, la composición de recubrimiento y la composición adhesiva pueden curarse de manera más eficaz.

55 La actividad de catálisis del primer agente de bloqueo y la actividad de catálisis del segundo agente de bloqueo pueden compararse mediante el siguiente método.

60 Es decir, en primer lugar, el compuesto de poliisocianato se deja reaccionar con el segundo agente de bloqueo para

synetizar el isocianato bloqueado, y la composición de recubrimiento y la composición adhesiva se preparan usando el isocianato bloqueado producido. La temperatura de curado de la composición de recubrimiento y la composición adhesiva se denomina A (°C).

5 Además, el compuesto de poliisocianato se deja reaccionar con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo para sintetizar el isocianato bloqueado, y la composición de recubrimiento y la composición adhesiva se usando el isocianato bloqueado producido. La temperatura de curado de la composición de recubrimiento y la composición adhesiva se denomina B (°C).

10 La diferencia (°C) entre A (°C) y B (°C) en un caso de este tipo se convierte en un valor correspondiente a 1 mol del primer agente de bloqueo (°C/mol), y el valor se define como rendimiento de catalizador del primer agente de bloqueo.

Comparando el rendimiento de catalizador, puede compararse la actividad de catálisis de los agentes de bloqueo.

15 Para ser más específicos, un isocianato bloqueado se prepara dejando reaccionar el 80% en moles de metil etil cetoxima (MEKO) como el segundo agente de bloqueo y el 20% en moles del agente de bloqueo que va a compararse con el compuesto de poliisocianato. A continuación, se compara el rendimiento de catalizador entre los isocianatos bloqueados preparados, y se considera que uno con un valor más grande tiene una mejor actividad de catálisis.

20 El tiempo de reacción del grupo isocianato regenerado del isocianato bloqueado y el grupo hidroxilo del compuesto de poliol en condiciones de calentamiento es, por ejemplo, de 1 minuto o más, preferiblemente 10 minutos o más y, por ejemplo, 60 minutos o menos, preferiblemente 30 minutos o menos. Cuando el tiempo de reacción es el límite inferior descrito anteriormente o más, la reacción de curado avanza suficientemente, y cuando el tiempo de reacción es el límite superior descrito anteriormente o menos, puede disminuirse la energía de procesamiento.

25 En un método de este tipo, según sea necesario, a uno o ambos del isocianato bloqueado (agente de curado) y el compuesto de poliol (componente principal), según sea necesario, por ejemplo, se le pueden añadir de manera adecuada aditivos tales como los siguientes: un disolvente de reacción, un catalizador, una resina epoxídica, un estabilizador de aplicación, un agente de nivelación, un agente antiespumante, estabilizadores tales como un antioxidante y un absorbedor de ultravioleta, un agente espesante, un agente de prevención de la precipitación, un plastificante, un tensioactivo, un pigmento, una carga, partículas finas orgánicas o inorgánicas y un fungicida. La cantidad del aditivo añadido se determina de manera adecuada según su fin y su uso.

35 En la composición de recubrimiento y la composición adhesiva descritas anteriormente, se usa el isocianato bloqueado descrito anteriormente que tiene excelentes propiedades de curado a baja temperatura y, por tanto, puede lograr un bajo consumo de energía y bajos costes. Además, el isocianato bloqueado descrito anteriormente tiene un tiempo de empleo útil relativamente larga incluso cuando está dispersado en agua y, por tanto, puede usarse como componente de agente de curado de una resina de poliuretano monocomponente y, por tanto, tiene una excelente trabajabilidad en el momento de uso.

40 El isocianato bloqueado de la presente invención no está limitado a la resina de poliuretano descrita anteriormente y, por ejemplo, puede usarse como agente de curado de diversas resinas conocidas, tales como resina de poliolefina, resina poliacrílica y resina de poliéster.

45 Cuando el isocianato bloqueado de la presente invención se usa como agente de curado, puede usarse junto con un agente de curado conocido tal como melamina y epoxi. En un caso de este tipo, la razón de mezclado del agente de curado se ajusta de manera adecuada según el fin y la aplicación.

50 La composición de recubrimiento y la composición adhesiva de la presente invención se aplican mediante un método de recubrimiento conocido, por ejemplo, mediante recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugación, atomización rotacional y recubrimiento por cortina, y se secan, formando de ese modo una película recubierta.

55 Además, según sea necesario, puede realizarse aplicación electrostática y, además, puede realizarse secado en estufa después de la aplicación. El método de secado en estufa no está limitado y, por ejemplo, se usa un método conocido tal como calentamiento por infrarrojos, calentamiento por aire caliente y calentamiento por alta frecuencia.

60 La composición de recubrimiento y la composición adhesiva pueden aplicarse sobre un objeto, que no está particularmente limitado, y los ejemplos del mismo incluyen materia inorgánica (no metal) tal como hormigón, piedra natural y vidrio; metales tales como hierro, acero inoxidable, aluminio, cobre, latón y titanio; chapas de acero (metal) tales como chapa de acero laminado en frío, chapa de acero galvanizado, chapa de acero galvanizado con aleación de zinc, chapa de acero inoxidable y chapa de acero estañado; materia orgánica tal como plástico, caucho, adhesivo y material lignocelulósico; además, material compuesto orgánico-inorgánico tal como plástico reforzado con fibras (PRF), material compuesto de hormigón-polímero y hormigón reforzado con fibras; preferiblemente, se usa material compuesto orgánico-inorgánico.

El objeto recubierto descrito anteriormente puede someterse a tratamiento superficial. Para ser específicos, por ejemplo, pueden aplicarse tratamientos superficiales tales como tratamiento con fosfato, tratamiento con cromato, tratamiento con óxido compuesto a la chapa de acero (metal) y, por ejemplo, puede aplicarse un recubrimiento base tal como pintura para electrodeposición o película recubierta de enlucido. Además, el plástico puede tratarse previamente (por ejemplo, desengrasado, lavado con agua, tratamiento con capa de preparación, etc.).

La composición de recubrimiento y la composición adhesiva descritas anteriormente pueden usarse para productos industriales en general. Para ser específicos, los ejemplos del artículo producido aplicando la composición de recubrimiento de la presente invención sobre el objeto descrito anteriormente y el artículo producido permitiendo que el objeto descrito anteriormente se adhiera a la composición adhesiva de la presente invención incluyen cuerpos o partes de diversas maquinarias de transporte tales como automóviles, bicicletas, trenes y aviones; carcasas y partes de electrodomésticos; material de embalaje para película o papel para envolver alimentos, botellas de plástico, vasos de plástico, latas y envases; componentes de ingeniería civil tales como material de tratamiento con fibras, componentes de puentes y postes metálicos; maquinarias y materiales industriales tales como chapas, tanques y tuberías de material impermeable al agua; componentes arquitectónicos tales como exteriores arquitectónicos; componentes de pavimento; y además, instalaciones eléctricas y mobiliario eléctrico.

Ejemplos

En lo siguiente, la presente invención se describe basándose en ejemplos y ejemplos comparativos, sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos a continuación. "Partes" y "%" están basados en masa a menos que se especifique lo contrario en lo siguiente. Los valores numéricos usados en los ejemplos a continuación pueden reemplazarse por los valores numéricos correspondientes usados en las realizaciones (es decir, valor del límite superior o valor del límite inferior).

(Preparación de isocianato bloqueado)

Ejemplo 1

A un reactor de 100 ml de capacidad equipado con una mezcladora, un termómetro, un condensador y un tubo de entrada de gas de nitrógeno, se le añadieron a temperatura ambiente 307,31 g (grupo NCO: 1,00 mol) de TAKENATE 127N como compuesto de poliisocianato y 224,71 g de metilisobutilcetona (a continuación en el presente documento, puede denominarse MIBK) como disolvente, y se mezclaron.

Después de eso, se añadieron 64,68 g (0,95 moles) de imidazol (a continuación en el presente documento, puede denominarse IMZ) como segundo agente de bloqueo de manera dividida en varias veces de tal modo que la temperatura de la disolución de reacción no supera los 50°C.

A continuación, se añadieron 5,76 g (0,05 moles) de 1,1,3,3-tetrametilguanidina (a continuación en el presente documento, puede denominarse TMG) como primer agente de bloqueo de manera dividida en varias veces de la misma manera que IMZ y, después de eso, se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas.

Después de eso, se confirmó que el grupo isocianato está bloqueado mediante medición del espectro de FT-IR, produciendo de ese modo un isocianato bloqueado que tiene una concentración de contenido de sólidos del 50% en masa.

Ejemplos 2 a 14, ejemplos comparativos 1 a 9

Se produjo un isocianato bloqueado de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó la formulación de mezclado mostrada en la tabla 1.

[Tabla 1]

N.º de ejemplo N.º de ej. comp.	Compuesto de polisocianato	Primer agente de bloqueo		Segundo agente de bloqueo		Concentración de contenido de sólidos (%)
		Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	
Ejemplo 1	TAKENATE127N	TMG	0,05	IMZ	0,95	50
Ejemplo 2	TAKENATE127N	TMG	0,10	IMZ	0,90	50
Ejemplo 3	TAKENATE127N	TMG	0,20	IMZ	0,80	50
Ejemplo 4	TAKENATE127N	TMG	0,50	IMZ	0,50	50
Ejemplo 5	TAKENATE170N	TMG	0,20	DMP	0,80	70
Ejemplo 6	TAKENATE170N	TMG	0,20	DMPDI	0,80	70
Ejemplo 7	TAKENATE170N	TMG	0,20	DiPA	0,80	70
Ejemplo 8	TAKENATE170N	TMG	0,20	MEKO	0,80	70
Ejemplo 9	TAKENATE160N	TMG	0,25	DMP	0,80	70
Ejemplo 10	TAKENATE160N	TMG	0,15	DMP	0,80	70
Ejemplo 11	TAKENATE170N	IMZ	0,20	MEKO	0,80	70
Ejemplo 12	TAKENATE170N	TMG	0,20	CP	0,80	70
Ejemplo 13	TAKENATE170N	TMG	0,02	IMZ	0,98	70
Ejemplo 14	TAKENATE170N	TMG	0,80	IMZ	0,20	70
Ej. comp. 1	TAKENATE127N	-	-	IMZ	1,00	50
Ej. comp. 2	TAKENATE170N	-	-	TMG	1,00	70
Ej. comp. 3	TAKENATE170N	-	-	DMP	1,00	70
Ej. comp. 4	TAKENATE170N	-	-	DMPDI	1,00	70
Ej. comp. 5	TAKENATE170N	-	-	DiPA	1,00	70
Ej. comp. 6	TAKENATE170N	-	-	MEKO	1,00	70
Ej. comp. 7	TAKENATE170N	-	-	MEKO	0,70	70
				DMP	0,30	
Ej. comp. 8	TAKENATE170N	-	-	DMP	0,70	70
				MEKO	0,30	
Ej. comp. 9	TAKENATE170N	-	-	CP	1,00	70

Las abreviaturas en las tablas se describen a continuación. Las abreviaturas también son las mismas para las siguientes tablas.

TAKENATE 127N: trímero de bis(isocianatometil)ciclohexano, contenido de grupos isocianato del 13,5%, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.

TAKENATE 170N: trímero de hexametilendiisocianato, contenido de grupos isocianato del 20,7%, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.

TAKENATE 160N: aducto de trimetilolpropano de hexametilendiisocianato (producto modificado con poliol), contenido de grupos isocianato del 12,6%, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.

TMG: 1,1,3,3-tetrametilguanidina

DMP: 3,5-dimetilpirazol

DMPDI: 2,6-dimetilpiperidina, fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

DiPA: diisopropilamina, fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

MEKO: metil etil cetonoxima, fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

tBEA: t-butiletilamina, fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

tBBzA: t-butilbencilamina, fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

IMZ: imidazol, fabricado por The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

CP: ϵ -caprolactama, fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

2HP: 2-hidroxipiridina, fabricada por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.

(Preparación de composición de recubrimiento)

Ejemplo 15

Se ajustó la concentración de la disolución de poliol acrílico (Q182, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) mediante la adición de MIBK y t-BA como disolventes de tal modo que la concentración de contenido de sólidos final de la composición de recubrimiento era del 40% en masa, y el t-butanol (a continuación en el presente documento, puede denominarse t-BA) era del 5% en masa.

A la mezcla, se le añadió el isocianato bloqueado producido en el ejemplo 1 de tal modo que la razón molar del grupo hidroxilo del poliol acrílico con respecto al grupo isocianato latente del isocianato bloqueado era de 1, y se agitó la mezcla durante 30 minutos, preparando de ese modo una composición de recubrimiento.

La temperatura de curado, los efectos de catalizador y el rendimiento de catalizador de la composición de recubrimiento producida se evaluaron mediante los métodos a continuación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplos 16 a 18, 26 a 28, ejemplo comparativo 10

Se preparó una composición de recubrimiento de la misma manera que en el ejemplo 15, excepto que se usó la formulación de mezclado mostrada en la tabla 2.

A continuación, la temperatura de curado, los efectos de catalizador y el rendimiento de catalizador de la composición de recubrimiento producida se evaluaron mediante los métodos a continuación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Ejemplos 19 a 25, ejemplos comparativos 11 a 18

Se preparó una composición de recubrimiento de la misma manera que en el ejemplo 15, excepto que se usó la formulación de mezclado mostrada en la tabla 2, y la cantidad de combinación de t-BA se ajustó al 0% en masa.

A continuación, la temperatura de curado, los efectos de catalizador y el rendimiento de catalizador de la composición de recubrimiento producida se evaluaron mediante los métodos a continuación. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Evaluación

(Temperatura de curado)

5 Se aplicó la composición de recubrimiento en una placa de polipropileno (PP) con un aplicador de tal modo que el grosor era de 250 μm , y se curó durante 30 minutos a una temperatura predeterminada, y, a continuación, después de eso, se envejeció a temperatura ambiente durante 24 horas. Cuando la temperatura de curado fue de 150°C o más, se usó un sustrato de vidrio en lugar de la placa de PP.

10 Se sumergió el recubrimiento obtenido en una mezcla de disolventes de acetona/metanol = 1/1 (vol./vol.) a 23°C durante 24 horas.

Después de eso, se calculó la masa de la parte que no se disolvió en la mezcla de disolventes con respecto a la masa antes de la inmersión en la mezcla de disolventes como fracción de gel, y se registró la temperatura a la que la fracción de gel fue del 60% o más como temperatura de curado.

15 (Efectos de catalizador, rendimiento de catalizador)

20 Se compararon las temperaturas de curado entre la composición de recubrimiento que contiene el isocianato bloqueado preparado usando sólo el segundo agente de bloqueo y la composición de recubrimiento que contiene el isocianato bloqueado preparado usando tanto el primer agente de bloqueo como el segundo agente de bloqueo en combinación, y la diferencia entre las temperaturas de curado se determinó como los efectos de catalizador (°C). Los efectos de catalizador con respecto a 1 mol del primer agente de bloqueo se obtuvo como rendimiento de catalizador (°C/mol).

[Tabla 2]

N.º de ejemplo N.º de ej. comp.	Isocianato bloqueado	Compuesto de polisocianato	Primer agente de bloqueo		Segundo agente de bloqueo		Concentración de contenido de sólidos (%)	Temperatura de curado (°C)	Efectos de catalizador (°C)	Rendimiento de catalizador (°C/mol)
			Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)				
Ejemplo 15	Ejemplo 1	TAKENATE127N	TMG	0,05	IMZ	0,95	40	90	20	400
Ejemplo 16	Ejemplo 2	TAKENATE127N	TMG	0,10	IMZ	0,90	40	90	20	200
Ejemplo 17	Ejemplo 3	TAKENATE127N	TMG	0,20	IMZ	0,80	40	80	30	150
Ejemplo 18	Ejemplo 4	TAKENATE127N	TMG	0,50	IMZ	0,50	40	80	20	40
Ejemplo 19	Ejemplo 5	TAKENATE170N	TMG	0,20	DMP	0,80	45	100	30	150
Ejemplo 20	Ejemplo 6	TAKENATE170N	TMG	0,20	DMPDI	0,80	45	110	30	150
Ejemplo 21	Ejemplo 7	TAKENATE170N	TMG	0,20	DIPA	0,80	45	110	30	150
Ejemplo 22	Ejemplo 8	TAKENATE170N	TMG	0,20	MEKO	0,80	45	120	20	100
Ejemplo 23	Ejemplo 9	TAKENATE160N	TMG	0,25	DMP	0,80	45	100	30	120
Ejemplo 24	Ejemplo 10	TAKENATE160N	TMG	0,15	DMP	0,80	45	100	30	200
Ejemplo 25	Ejemplo 11	TAKENATE170N	IMZ	0,20	MEKO	0,80	45	130	10	50
Ejemplo 26	Ejemplo 12	TAKENATE170N	TMG	0,20	CP	0,80	45	160	10	50
Ejemplo 27	Ejemplo 13	TAKENATE170N	TMG	0,02	IMZ	0,98	40	100	10	500
Ejemplo 28	Ejemplo 14	TAKENATE170N	TMG	0,80	IMZ	0,20	40	90	20	25
Ej. comp. 10	Ej. comp. 1	TAKENATE127N	-	-	IMZ	1,00	40	110	-	-
Ej. comp. 11	Ej. comp. 2	TAKENATE170N	-	-	TMG	1,00	45	110	-	-
Ej. comp. 12	Ej. comp. 3	TAKENATE170N	-	-	DMP	1,00	45	130	-	-
Ej. comp. 13	Ej. comp. 4	TAKENATE170N	-	-	DMPDI	1,00	45	140	-	-
Ej. comp. 14	Ej. comp. 5	TAKENATE170N	-	-	DIPA	1,00	45	140	-	-
Ej. comp. 15	Ej. comp. 6	TAKENATE170N	-	-	MEKO	1,00	45	140	-	-
Ej. comp. 16	Ej. comp. 7	TAKENATE170N	-	-	MEKO	0,70	45	140	0	0
			-	-	DMP	0,30				
Ej. comp. 17	Ej. comp. 8	TAKENATE170N	-	-	DMP	0,70	45	130	0	0
			-	-	MEKO	0,30				
Ej. comp. 18	Ej. comp. 9	TAKENATE170N	-	-	CP	1,00	45	170	-	-

(Composición de recubrimiento con isocianato bloqueado mixto)

Ejemplo 29

5 Se sintetizaron dos tipos de isocianatos bloqueados de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que se usó la formulación de mezclado mostrada en la tabla 3. Después de eso, se mezclaron los isocianatos bloqueados de tal modo que la razón de grupos isocianato latentes logró la composición mostrada en la tabla 3.

10 Después de eso, se añadió el isocianato bloqueado mixto producido a una disolución de poliol acrílico (Q182, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) que tenía una concentración ajustada de tal modo que la concentración de contenido de sólidos final de la composición de recubrimiento era del 40% en masa, y el t-butanol (t-BA) era del 5% en masa mediante la adición de MIBK y t-BA como disolvente, tal que la razón molar del grupo hidroxilo del poliol acrílico con respecto al grupo isocianato latente del isocianato bloqueado mixto era de 1, y se agitó la mezcla durante 30 minutos, produciendo de ese modo una composición de recubrimiento.

15 A continuación, la temperatura de curado, los efectos de catalizador y el rendimiento de catalizador de la composición de recubrimiento producida se evaluaron mediante el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 3.

20 Ejemplo 30

25 Se preparó una composición de recubrimiento de la misma manera que en el ejemplo 29, excepto que se usó la formulación de mezclado mostrada en la tabla 3. La temperatura de curado, los efectos de catalizador y el rendimiento de catalizador de la composición de recubrimiento producida se evaluaron mediante el método descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la tabla 3.

[Tabla 3]

N.º de ejemplo N.º de ej. comp.	Isocianato bloqueado (1)			Isocianato bloqueado (2)				Razón de mezclado (1):(2)	Concentración de contenido de sólidos (%)	Temperatura de curado (°C)	Efectos de catalizador (°C)	Rendimiento de catalizador (°C/mol)
	Compuesto de polisocianato	Agente de bloqueo		Compuesto de polisocianato	Agente de bloqueo		Concentración de contenido de sólidos (%)					
		Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)		Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)						
Ejemplo 29	TAKENATE 127N	TMG	1,00	TAKENATE 127N	IMZ	1,00	70	2:8	40	80	30	30
Ejemplo 30	TAKENATE 170N	TMG	1,00	TAKENATE 170N	DMP	1,00	70	2:8	45	100	30	30

(Síntesis de diol que contiene cadenas laterales con polioxietileno)

Ejemplo de síntesis 1

Se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con una mezcladora, un termómetro, un tubo de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 1000 g de metoxi-PEG#1000 (peso molecular promedio en número de 1000: fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.) y 1682 g de 1,6-hexametilendiisocianato (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.), y se dejó reaccionar la mezcla cargada en una atmósfera de nitrógeno a 90°C durante 9 horas. La disolución de reacción producida se sometió a evaporación de película delgada para retirar el 1,6-hexametilendiisocianato sin reaccionar, produciendo de ese modo monoisocianato que contiene grupos polioxietileno (I).

A continuación, se cargó un matraz de cuatro bocas equipado con una mezcladora, un termómetro, un tubo de reflujo y un tubo de entrada de nitrógeno con 82,5 g de dietanolamina, y se hicieron gotear gradualmente en el mismo 917,5 g del monoisocianato que contiene grupos polioxietileno (I) descrito anteriormente en una atmósfera de nitrógeno mientras se enfriaba mediante enfriamiento con aire de tal modo que la temperatura de reacción no supera los 70°C. Después de que finalizara el goteo, se agitó la mezcla durante aproximadamente 1 hora en una atmósfera de nitrógeno a 70°C, se confirmó la desaparición del grupo isocianato, produciendo de ese modo diol que contiene cadenas laterales con polioxietileno (II).

(Síntesis de poliisocianato que contiene grupos hidrófilos)

Ejemplo de síntesis 2

Se cargó un reactor de 1 l de capacidad equipado con una mezcladora, un termómetro, un condensador y un tubo de entrada de gas de nitrógeno con 500,00 g (NCO: 2,504 moles) de TAKENATE 170N (trímero de hexametildiisocianato, contenido de grupos isocianato del 20,7%, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.) y 157,89 g de metoxi-PEG#550 (peso molecular promedio en número de 550: fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd., OH: 0,280 moles) como compuesto hidrófilo que contiene un grupo de hidrógeno activo (razón equivalente (OH/NCO) = 0,112), y la mezcla cargada se sometió a reacción de formación de uretano a 90°C hasta que no se produce cambio en la cantidad de isocianato restante, sintetizándose de ese modo un poliisocianato que contiene grupos hidrófilos. El contenido de grupos isocianato (NCO (%)) y el contenido de grupos óxido de etileno (OE (%)) del poliisocianato que contiene grupos hidrófilos producido se muestran en la tabla 4.

La cantidad de isocianato restante durante la reacción se determinó mediante retrovaloración usando dibutilamina. El grupo isocianato producido del contenido de poliisocianato que contiene grupos hidrófilos se determinó mediante retrovaloración usando dibutilamina, y la tabla 4 muestra los valores basados en resina excluyendo el disolvente. El contenido de grupos óxido de etileno se determinó mediante cálculo basándose en la razón cargada.

Ejemplos de síntesis 3 a 9

Se sintetizó un poliisocianato que contiene grupos hidrófilos de la misma manera que en el ejemplo de síntesis 2, excepto que las condiciones para los componentes materiales se cambiaron por las condiciones mostradas en la tabla 4. El contenido de grupos isocianato y el contenido de grupos óxido de etileno (OE (%)) del poliisocianato que contiene grupos hidrófilos producido se muestran en la tabla 4.

[Tabla 4]

N.º de ej. de síntesis	Compuesto de poliisocianato	Compuesto hidrófilo que tiene grupos de hidrógeno activo	Razón equivalente (OH/NCO)	NCO (%)	OE (%)
Ej. de síntesis 2	TAKENATE 127N	diol que contiene cadenas laterales con POE	0,134	10,2	22,0
Ej. de síntesis 3	TAKENATE 170N	metoxi-PEG#550	0,112	14,1	24,0
Ej. de síntesis 4	TAKENATE 170N	metoxi-PEG#1000	0,050	15,7	20,0
Ej. de síntesis 5	TAKENATE 170N	metoxi-PEG#400	0,056	17,7	10,0
Ej. de síntesis 6	TAKENATE 170N	metoxi-PEG#400	0,089	15,8	15,0
Ej. de síntesis 7	TAKENATE 170N	metoxi-PEG#400	0,216	11,0	30,0

Ej. de síntesis 8	TAKENATE 170N	metoxi-PEG#400	0,424	6,4	46,0
Ej. de síntesis 9	TAKENATE170N	metoxi-PEG#1000	0,010	19,5	5,0

Los detalles de las abreviaturas en las tablas se muestran a continuación. Las abreviaturas también son las mismas en las siguientes tablas.

- 5 TAKENATE 170N: trímero de hexametildiisocianato, contenido de grupos isocianato del 20,7%, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.

TAKENATE 127N: trímero de bis(isocianatometil)ciclohexano, contenido de grupos isocianato del 13,5%, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.

- 10 Diol con cadenas laterales con POE: diol que contiene cadenas laterales con polioxietileno (II) producido en el ejemplo de síntesis 1

- 15 Metoxi-PEG#550: poli(oxietilen) metil éter, peso molecular promedio en número de 550, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.

Metoxi-PEG#400: poli(oxietilen) metil éter, peso molecular promedio en número de 400, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.

- 20 Metoxi-PEG# 1000: poli(oxietilen) metil éter, peso molecular promedio en número de 1000, fabricado por TOHO Chemical Industry Co., Ltd.

(Preparación de isocianato bloqueado dispersado en agua)

25 Ejemplo 31

- Se cargó un reactor de 200 ml de capacidad equipado con una mezcladora, un termómetro, un condensador y un tubo de entrada de gas de nitrógeno con 50,616 g (grupo NCO: 0,100 moles) de poliisocianato que contiene grupos hidrófilos del ejemplo de síntesis 3 y 26,787 g de MIBK como disolvente, y se mezclaron bien los materiales cargados a temperatura ambiente.

Después de eso, se añadieron 6,468 g (0,095 moles) de imidazol (IMZ) como segundo agente de bloqueo en porciones varias veces de tal modo que la temperatura de disolución no superó los 50°C.

- 35 A continuación, se añadieron 0,576 g (0,005 moles) de 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG) como primer agente de bloqueo en porciones varias veces de la misma manera que IMZ y, después de eso, se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante 3 horas.

- 40 Después de eso, se confirmó que el isocianato estaba bloqueado mediante medición por FT-IR, produciendo de ese modo un isocianato bloqueado que tiene una concentración de contenido de sólidos del 60% en masa.

La dispersividad en agua del isocianato bloqueado producido y tiempo de empleo útil del isocianato en agua se evaluaron mediante el siguiente método. Los resultados se muestran en la tabla 5.

45 Ejemplos 32 a 53 y ejemplos comparativos 19 a 29

Se produjo el isocianato bloqueado de la misma manera que en el ejemplo 31, excepto que se usó la formulación de mezclado mostrada en la tabla 5 y la tabla 6.

50 [Tabla 5]

N.º de ejemplo N.º de ej. comp.	Poliisocianato que contiene grupos-compuestos hidrófilos			Primer agente de bloqueo		Segundo agente de bloqueo		Concentración de contenido de sólidos (%)
	N.º de ej. de síntesis	Compuesto hidrófilo que tiene grupos de hidrógeno activo	OE (%)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	

Ej. 31	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	22,0	TMG	0,05	IMZ	0,95	60
Ej. 32	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	22,0	TMG	0,10	IMZ	0,90	60
Ej. 33	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	22,0	TMG	0,20	IMZ	0,80	60
Ej. 34	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	22,0	TMG	0,50	IMZ	0,50	60
Ej. 35	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DMP	0,80	70
Ej. 36	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DMPDI	0,80	70
Ej. 37	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DiPA	0,80	70
Ej. 38	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	MEKO	0,80	70
Ej. 39	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,25	DMP	0,80	70
Ej. 40	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,15	DMP	0,80	70
Ej. 41	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DMP	0,80	70
Ej. 42	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	IMZ	0,20	MEKO	0,80	70
Ej. 43	Ej. de síntesis 4	metoxi-PEG#1000	20,0	TMG	0,20	DMP	0,80	70
Ej. 44	Ej. de síntesis 5	metoxi-PEG#400	10,0	TMG	0,20	DMP	0,80	70
Ej. 45	Ej. de síntesis 6	metoxi-PEG#400	15,0	TMG	0,20	DMP	0,80	70
Ej. 46	Ej. de síntesis 7	metoxi-PEG#400	30,0	TMG	0,20	DMP	0,80	70

Ej. 47	Ej. de síntesis 8	metoxi-PEG#400	46,0	TMG	0,20	DMP	0,80	70
Ej. 48	Ej. de síntesis 9	metoxi-PEG#1000	5,0	TMG	0,20	DMP	0,80	70
Ej. 49	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	CP	0,80	70
Ej. 50	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	24,0	TMG	0,02	IMZ	0,98	50
Ej. 51	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	24,0	TMG	0,80	IMZ	0,20	50
Ej. 52	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	tBEA	0,80	70
Ej. 53	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	tBBzA	0,80	70

[Tabla 6]

N.º de ejemplo N.º de ej. comp.	Poliisocianato que contiene grupos-compuestos hidrófilos			Primer agente de bloqueo		Segundo agente de bloqueo		Concentración de contenido de sólidos (%)
	N.º de ej. de síntesis	Compuesto hidrófilo que tiene grupos de hidrógeno activo	OE (%)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	
Ej. comp. 19	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	24,0	-	-	IMZ	1,00	50
Ej. comp. 20	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	TMG	1,00	70
Ej. comp. 21	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	DMP	1,00	70
Ej. comp. 22	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	DMPDI	1,00	70
Ej. comp. 23	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	DiPA	1,00	70
Ej. comp. 24	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	MEKO	1,00	70
Ej. comp.	Ej. de	metoxi-	24,0		-	MEKO	0,70	70

25	síntesis 3	PEG#550		-	-	DMP	0,30	
Ej. comp. 26	Ej. de síntesis 3	metoxi- PEG#550	24,0	-	-	CP	1,00	70
Ej. comp. 27	Ej. de síntesis 3	metoxi- PEG#550	24,0	-	-	2HP	1,00	70
Ej. comp. 28	Ej. de síntesis 3	metoxi- PEG#550	24,0	-	-	tBEA	1,00	70
Ej. comp. 29	Ej. de síntesis 3	metoxi- PEG#550	24,0	-	-	tBBzA	1,00	70

(Preparación de la composición de recubrimiento)

Ejemplo 54

Se añadió el isocianato bloqueado producido en el ejemplo 31 a una dispersión acuosa de polirol acrílico (nombre comercial RE4788, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.), a la que se le añadió para ajustar la concentración para que la concentración de contenido de sólidos final de la composición de recubrimiento fuera del 30% en masa, de tal modo que la razón molar del grupo hidroxilo del polirol acrílico con respecto al grupo isocianato latente del isocianato bloqueado era de 1, y se agitó la mezcla durante 30 minutos, preparando de ese modo una composición de recubrimiento.

La temperatura de curado y el tiempo de empleo útil de la composición de recubrimiento producida se evaluaron mediante el siguiente método. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Ejemplos 55 a 76 y ejemplos comparativos 30 a 40

Se preparó una composición de recubrimiento de la misma manera que en el ejemplo 54, excepto que se usó la formulación de mezclado mostrada en la tabla 7 y la tabla 8.

La temperatura de curado y el tiempo de empleo útil de la composición de recubrimiento producida se evaluaron mediante el siguiente método. Los resultados se muestran en las tablas 7 y 8.

Ejemplo comparativo 41

A 100 moles del grupo isocianato latente de la composición de recubrimiento del ejemplo comparativo 32, se le añadieron 20 moles de 1,1,3,3-tetrametilguanidina (TMG), preparando de ese modo una composición de recubrimiento. Después de 24 horas, se produjo separación y coagulación en la composición de recubrimiento.

Evaluación

(Temperatura de curado)

La composición de recubrimiento se aplicó inmediatamente después de la preparación en una placa de polipropileno (PP) que tenía un grosor de 250 μm con un aplicador, y el recubrimiento se curó durante 30 minutos a una temperatura predeterminada. El recubrimiento se sumergió en una mezcla de disolventes de acetona/metanol = 1/1 (vol./vol.) a 23°C durante 24 horas.

Después de eso, se calculó la masa de la parte que no se disolvió en la mezcla de disolventes con respecto a la masa antes de la inmersión en la mezcla de disolventes como fracción de gel, y la temperatura a la que la fracción de gel fue del 60% o más se registró como temperatura de curado.

Cuando la temperatura de curado es de 150°C o más, se usó un sustrato de vidrio en lugar de la placa de PP.

(Efectos de catalizador, rendimiento de catalizador)

Se compararon las temperaturas de curado entre la composición de recubrimiento que contiene el isocianato bloqueado preparado usando sólo el segundo agente de bloqueo y la composición de recubrimiento que contiene el isocianato bloqueado preparado usando tanto el primer agente de bloqueo como el segundo agente de bloqueo en

combinación, y la diferencia entre las temperaturas de curado se obtiene como los efectos de catalizador (°C). Los efectos de catalizador con respecto a 1 mol del primer agente de bloqueo se obtienen como rendimiento de catalizador (°C/mol).

5 (Tiempo de empleo útil)

Después de la preparación de la composición de recubrimiento, cuando la temperatura de curado de la composición de recubrimiento era de 90°C o menos, la composición de recubrimiento se almacenó a 23°C, y cuando la composición de recubrimiento era de 100°C o más, la composición de recubrimiento se almacenó a 40°C. Después del almacenamiento durante 7 días, se aplicó la composición de recubrimiento en una oblea de silicio, y se secó durante 1 hora, y, a continuación, se realizó la medición del espectro de IR. La medición del espectro de IR se realizó después del curado también a 150°C durante 30 minutos, y se calculó la cantidad de NCO que reaccionó con OH del componente principal basándose en los cambios en la intensidad de pico del pico de OH (3520 cm⁻¹) del componente principal, y cuando la cantidad de NCO calculada era del 60% o más, se evaluó el tiempo de empleo útil como excelente, cuando la cantidad de NCO calculada era del 50% o más y menos del 60%, se evaluó el tiempo de empleo útil como buena, cuando la cantidad de NCO calculada era del 30% o más y menos del 50% o cuando se observó una pequeña cantidad de precipitación, se evaluó el tiempo de empleo útil como no tan buena, y cuando la cantidad de NCO calculada era de menos del 30%, se evaluó el tiempo de empleo útil como mala.

20 (Propiedad mecánica del recubrimiento)

Se aplicó la composición de recubrimiento preparada en una placa de PP para dar un grosor de 250 µm con un aplicador, se curó a una temperatura predeterminada mostrada en la tabla 9 durante 20 minutos y, después de eso, se envejeció a temperatura ambiente durante 24 horas. Después de eso, se desprendió el recubrimiento de la placa de PP y se realizó un ensayo de tracción. Los resultados del ensayo obtenidos se muestran en la tabla 9.

(Evaluación de la resistencia al agua del recubrimiento)

Se aplicó la composición de recubrimiento preparada en un sustrato de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con un recubridor de barras n.º 5, y se curó a 120°C durante 30 minutos. A continuación, se sumergió el recubrimiento curado en agua a 40°C durante 7 días y, a continuación, después de eso, se midió el brillo con un medidor de brillo VG2000 (fabricado por Nippon Denshoku Industries Co., Ltd.). Se evaluó el brillo medido de 90 o más como excelente, se evaluó 85 o más como bueno y se evaluó menos de 85 como malo.

35 (Resistencia a disolventes del recubrimiento)

Se aplicó la composición de recubrimiento preparada en un sustrato de estaño con un aplicador de 100 µm, y se curó a 120°C durante 30 minutos. A continuación, se frotó el recubrimiento curado con un trozo de tela sumergido en acetato de etilo durante 50 veces y se observó el recubrimiento. Aquellos recubrimientos sin daño se evaluaron como excelente y aquellos recubrimientos con daño se evaluaron como malos.

[Tabla 7]

N.º de ejemplo N.º de ej. comp.	Isocianato bloqueado N.º de ejemplo	Polisocianato que contiene grupos- compuestos hidrófilos		Primer agente de bloqueo		Segundo agente de bloqueo		Tiempo de empleo útil	Temperatura de curado (°C)	Efectos de catalizador (°C)	Rendimiento de catalizador (°C/mol)
		N.º de ej. de síntesis	Compuesto hidrófilo que tiene grupos de hidrógeno activo	OE (%)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	Nombre de compuesto				
Ejemplo 54	Ejemplo 31	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	20,0	TMG	0,05	IMZ	Excelente	90	20	400
Ejemplo 55	Ejemplo 32	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	20,0	TMG	0,10	IMZ	Excelente	90	20	200
Ejemplo 56	Ejemplo 33	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	20,0	TMG	0,20	IMZ	Bueno	80	30	150
Ejemplo 57	Ejemplo 34	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	20,0	TMG	0,50	IMZ	Bueno	80	30	60
Ejemplo 58	Ejemplo 35	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DMP	Excelente	100	30	150
Ejemplo 59	Ejemplo 36	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DMPDI	Excelente	110	30	150
Ejemplo 60	Ejemplo 37	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DIPA	Excelente	110	30	150
Ejemplo 61	Ejemplo 38	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	MEKO	Excelente	120	20	100
Ejemplo 62	Ejemplo 39	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,25	DMP	Excelente	100	30	120
Ejemplo 63	Ejemplo 40	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,15	DMP	Excelente	100	30	200
Ejemplo 64	Ejemplo 41	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DMP	Excelente	100	30	150
Ejemplo 65	Ejemplo 42	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	IMZ	0,20	MEKO	Excelente	130	10	50
Ejemplo 66	Ejemplo 43	Ej. de síntesis 4	metoxi-PEG#1000	20,0	TMG	0,20	DMP	Excelente	100	30	150
Ejemplo 67	Ejemplo 44	Ej. de síntesis 5	metoxi-PEG#400	10,0	TMG	0,20	DMP	Bueno	100	30	150
Ejemplo 68	Ejemplo 45	Ej. de síntesis 6	metoxi-PEG#400	15,0	TMG	0,20	DMP	Excelente	100	30	150
Ejemplo 69	Ejemplo 46	Ej. de síntesis 7	metoxi-PEG#400	30,0	TMG	0,20	DMP	Bueno	100	30	150
Ejemplo 70	Ejemplo 47	Ej. de síntesis 8	metoxi-PEG#400	46,0	TMG	0,20	DMP	No tan bueno	100	30	150
Ejemplo 71	Ejemplo 48	Ej. de síntesis 9	metoxi-PEG#1000	5,0	TMG	0,20	DMP	No tan bueno	100	30	150
Ejemplo 72	Ejemplo 49	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	CP	Excelente	160	10	50
Ejemplo 73	Ejemplo 50	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	24,0	TMG	0,02	IMZ	Excelente	100	10	500
Ejemplo 74	Ejemplo 51	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	24,0	TMG	0,80	IMZ	No tan bueno	90	20	25
Ejemplo 75	Ejemplo 52	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	tBEA	Excelente	100	30	150
Ejemplo 76	Ejemplo 53	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	tBBzA	Excelente	100	30	150

[Tabla 8]

N.º de ejemplo N.º de ej. comp.	Isocianato bloqueado N.º de ejemplo	Polisocianato que contiene grupos- compuestos hidrófilos			Primer agente de bloqueo		Segundo agente de bloqueo		Tiempo de empleo útil	Temperatura de curado (°C)	Efectos de catalizador (°C)	Rendimiento de catalizador (°C/mol)
		N.º de ej. de síntesis	Compuesto hidrófilo que tiene grupos de hidrógeno activo	OE (%)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)				
Ej. comp. 30	Ej. comp. 19	Ej. de síntesis 2	diol que contiene cadenas laterales con POE	24,0	-	-	IMZ	1,00	Malo	110	-	-
Ej. comp. 31	Ej. comp. 20	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	TMG	1,00	-	120	-	-
Ej. comp. 32	Ej. comp. 21	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	DMP	1,00	Excelente	130	-	-
Ej. comp. 33	Ej. comp. 22	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	DMPDI	1,00	Excelente	140	-	-
Ej. comp. 34	Ej. comp. 23	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	DIPA	1,00	Excelente	140	-	-
Ej. comp. 35	Ej. comp. 24	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	MEKO	1,00	Excelente	140	-	-
Ej. comp. 36	Ej. comp. 25	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	MEKO	0,70	Excelente	140	0	0
					-	-	DMP	0,30				
Ej. comp. 37	Ej. comp. 26	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	CP	1,00	Excelente	170	-	-
Ej. comp. 38	Ej. comp. 27	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	2HP	1,00	Malo	90	-	-
Ej. comp. 39	Ej. comp. 28	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	tBEA	1,00	Excelente	140	-	-
Ej. comp. 40	Ej. comp. 29	Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	tBBzA	1,00	Excelente	140	-	-

[Tabla 9]

N.º de ejemplo N.º de ej. comp.	Isocianato bloqueado	Polisocianato que contiene grupos- compuestos hidrófilos			Primer agente de bloqueo		Segundo agente de bloqueo		Temperatura de formación de la película recubierta de 90°C		Temperatura de formación de la película recubierta de 120°C		Resistencia al agua de la película recubierta	Resistencia a disolventes de la película recubierta	
		N.º de ejemplo	N.º de ej. de síntesis	Compuesto hidrófilo que tiene grupos de hidrógeno activo	OE (%)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	Nombre de compuesto	Cantidad relativa con respecto a 1 mol de NCO (moles)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Resistencia a la tracción (MPa)			Alargamiento (%)
Ejemplo 58	Ejemplo 35		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DMP	0,80	10,1	150	45,6	5	Excelente	Excelente
Ejemplo 59	Ejemplo 36		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DMPDI	0,80	9,8	180	40,8	6	Buena	Excelente
Ejemplo 60	Ejemplo 37		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DIPA	0,80	10,8	200	38,9	8	Buena	Excelente
Ejemplo 62	Ejemplo 39		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,25	DMP	0,80	9,7	170	40,7	5	Buena	Excelente
Ejemplo 63	Ejemplo 40		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,15	DMP	0,80	9,5	250	40,8	6	Excelente	Excelente
Ejemplo 64	Ejemplo 41		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	DMP	0,80	11,5	180	38,9	8	Excelente	Excelente
Ejemplo 75	Ejemplo 52		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	tBEA	0,80	10,5	220	38,5	7	Excelente	Excelente
Ejemplo 76	Ejemplo 53		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	TMG	0,20	tBBzA	0,80	10,8	200	40,1	6	Excelente	Excelente
Ej. comp. 31	Ej. comp. 20		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	TMG	1,00	*1	*1	*1	*1	Mala	Mala
Ej. comp. 32	Ej. comp. 21		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	DMP	1,00	*1	*1	7,8	250	Mala	Mala
Ej. comp. 33	Ej. comp. 22		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	DMPDI	1,00	*1	*1	8,7	200	Mala	Mala
Ej. comp. 34	Ej. comp. 23		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	DIPA	1,00	*1	*1	6,7	250	Mala	Mala
Ej. comp. 39	Ej. comp. 28		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	tBEA	1,00	*1	*1	10,8	200	Mala	Mala
Ej. comp. 40	Ej. comp. 29		Ej. de síntesis 3	metoxi-PEG#550	24,0	-	-	tBBzA	1,00	*1	*1	11,2	160	Mala	Mala

*1: la película recubierta era blanda y no pudo evaluarse

5 Si bien las realizaciones ilustrativas de la presente invención se proporcionan en la descripción anterior, estas son con fines ilustrativos sólo y no deben interpretarse como limitativas en modo alguno. La modificación y variación de la presente invención que resultará obvia para los expertos en la técnica va a cubrirse mediante las siguientes reivindicaciones.

Aplicabilidad industrial

10 El isocianato bloqueado de la presente invención, la composición de recubrimiento de la presente invención y la composición adhesiva, y el artículo en el que se usan estas composiciones pueden usarse de manera adecuada en productos industriales en general de diversos campos industriales.

REIVINDICACIONES

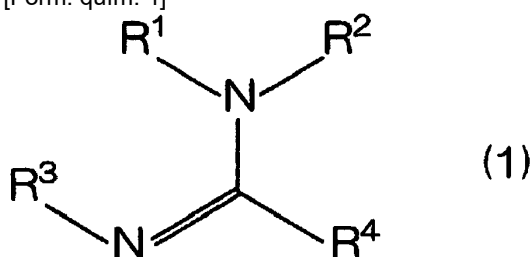
1. Isocianato bloqueado que comprende un grupo isocianato latente, que es un grupo isocianato bloqueado con un agente de bloqueo,

en el que el isocianato bloqueado comprende un primer grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un primer agente de bloqueo y un segundo grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un segundo agente de bloqueo,

el primer agente de bloqueo está representado por la fórmula general (1) a continuación, y tiene una actividad de catálisis que activa el grupo isocianato mayor que la del segundo agente de bloqueo, y

el contenido del primer grupo isocianato latente con respecto a la cantidad total en moles del primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente es del 1% en moles o más y el 30% en moles o menos,

[Form. quím. 1]



(en la que R¹ a R³ representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R¹ a R³ representa un átomo de hidrógeno, y R¹ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo; R⁴ representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un grupo atómico representado por -NR⁵R⁶ (R⁵ y R⁶ representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R⁵ y R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R⁶ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo)).

2. Isocianato bloqueado según la reivindicación 1, en el que en el primer agente de bloqueo representado por la fórmula general (1), R⁴ representa un grupo atómico representado por -NR⁵R⁶ (R⁵ y R⁶ representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R⁵ y R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R⁶ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo).

3. Isocianato bloqueado según la reivindicación 1, en el que en el primer agente de bloqueo representado por la fórmula general (1), R¹ a R³ representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R¹ a R³ representa un átomo de hidrógeno, y R⁴ representa -NR⁵R⁶ (R⁵ y R⁶ representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono).

4. Isocianato bloqueado según la reivindicación 1, en el que el segundo agente de bloqueo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de bloqueo incluyendo compuestos de amina, compuestos de pirazol y compuestos de imidazol.

5. Isocianato bloqueado según la reivindicación 1, en el que el segundo agente de bloqueo tiene una temperatura de disociación de 130°C o menos.

6. Isocianato bloqueado según la reivindicación 1, en el que el primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente están ambos presentes en una molécula.

7. Isocianato bloqueado según la reivindicación 1, en el que el isocianato bloqueado está modificado con un compuesto hidrófilo que contiene grupos de hidrógeno activo.

8. Isocianato bloqueado según la reivindicación 7, en el que el isocianato bloqueado es un producto de reacción de un poliisocianato que contiene grupos hidrófilos con el primer agente de bloqueo y el segundo agente de bloqueo, el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos en el que una parte del grupo isocianato se deja reaccionar con el grupo de hidrógeno activo del compuesto hidrófilo y además una parte restante del grupo isocianato está en estado libre,

el compuesto hidrófilo es un compuesto de polioxietileno que tiene al menos tres grupos óxido de etileno continuos, y

el poliisocianato que contiene grupos hidrófilos tiene un contenido de grupos óxido de etileno del 7% en masa o más y el 30% en masa o menos.

9. Composición de recubrimiento que comprende un isocianato bloqueado,

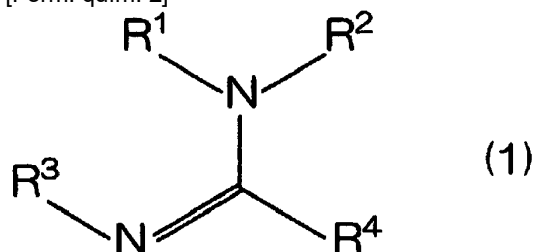
en la que el isocianato bloqueado es un isocianato bloqueado que contiene un grupo isocianato latente, que es un grupo isocianato bloqueado con un agente de bloqueo,

el isocianato bloqueado comprende un primer grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un primer agente de bloqueo y un segundo grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un segundo agente de bloqueo, y

el primer agente de bloqueo está representado por la fórmula general (1) a continuación, y tiene una actividad de catálisis que activa el grupo isocianato mayor que la del segundo agente de bloqueo, y

el contenido del primer grupo isocianato latente con respecto a la cantidad total en moles del primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente es del 1% en moles o más y el 30% en moles o menos,

[Form. quím. 2]



(en la que R^1 a R^3 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R^1 a R^3 representa un átomo de hidrógeno, y R^1 y R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo. R^4 representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un grupo atómico representado por $-NR^5R^6$ (R^5 y R^6 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R^5 y R^6 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R^5 y R^6 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo)).

10. Composición adhesiva que comprende un isocianato bloqueado,

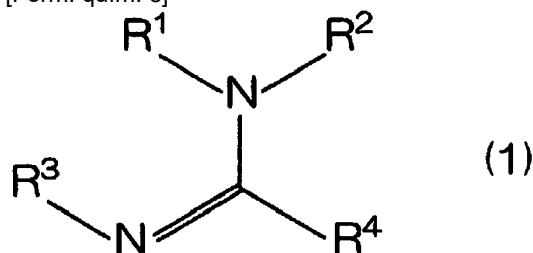
en la que el isocianato bloqueado es un isocianato bloqueado que contiene un grupo isocianato latente, que es un grupo isocianato bloqueado con un agente de bloqueo,

el isocianato bloqueado comprende un primer grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un primer agente de bloqueo y un segundo grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un segundo agente de bloqueo, y

el primer agente de bloqueo está representado por la fórmula general (1) a continuación, y tiene una actividad de catálisis que activa el grupo isocianato mayor que la del segundo agente de bloqueo, y

el contenido del primer grupo isocianato latente con respecto a la cantidad total en moles del primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente es del 1% en moles o más y el 30% en moles o menos,

[Form. quím. 3]



(en la que R^1 a R^3 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R^1 a R^3 representa un átomo de hidrógeno, y R^1 y R^3 pueden estar unidos

entre sí para formar un heterociclo. R^4 representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un grupo atómico representado por $-NR^5R^6$ (R^5 y R^6 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R^5 y R^1 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R^6 y R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo)).

11. Artículo recubierto con una composición de recubrimiento,

en el que la composición de recubrimiento comprende un isocianato bloqueado,

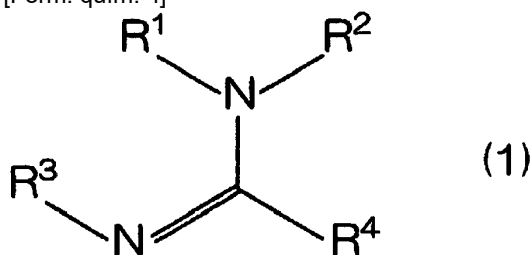
el isocianato bloqueado es un isocianato bloqueado que contiene un grupo isocianato latente, que es un grupo isocianato bloqueado con un agente de bloqueo,

el isocianato bloqueado comprende un primer grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un primer agente de bloqueo y un segundo grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un segundo agente de bloqueo, y

el primer agente de bloqueo está representado por la fórmula general (1) a continuación, y tiene una actividad de catálisis que activa el grupo isocianato mayor que la del segundo agente de bloqueo, y

el contenido del primer grupo isocianato latente con respecto a la cantidad total en moles del primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente es del 1% en moles o más y el 30% en moles o menos,

[Form. quím. 4]



(en la que R^1 a R^3 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R^1 a R^3 representa un átomo de hidrógeno, y R^1 y R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo. R^4 representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un grupo atómico representado por $-NR^5R^6$ (R^5 y R^6 representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R^5 y R^1 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R^6 y R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo)).

12. Artículo adherido usando una composición adhesiva,

en el que la composición adhesiva comprende un isocianato bloqueado,

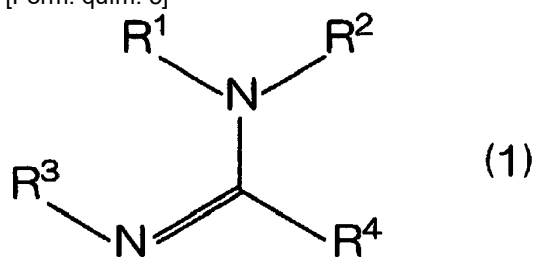
el isocianato bloqueado es un isocianato bloqueado que contiene un grupo isocianato latente, que es un grupo isocianato bloqueado con un agente de bloqueo,

el isocianato bloqueado comprende un primer grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un primer agente de bloqueo y un segundo grupo isocianato latente que es un grupo isocianato bloqueado con un segundo agente de bloqueo, y

el primer agente de bloqueo está representado por la fórmula general (1) a continuación, y tiene una actividad de catálisis que activa el grupo isocianato mayor que la del segundo agente de bloqueo, y

el contenido del primer grupo isocianato latente con respecto a la cantidad total en moles del primer grupo isocianato latente y el segundo grupo isocianato latente es del 1% en moles o más y el 30% en moles o menos,

[Form. quím. 5]



(en la que R¹ a R³ representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y al menos uno de R¹ a R³ representa un átomo de hidrógeno, y R¹ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo. R⁴ representa un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, un átomo de hidrógeno o un grupo atómico representado por -NR⁵R⁶ (R⁵ y R⁶ representan un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, y R⁵ y R¹ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo, y R⁶ y R³ pueden estar unidos entre sí para formar un heterociclo)).