



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 355 070**

51 Int. Cl.:
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/70 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03012669 .2**
96 Fecha de presentación : **04.06.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1375552**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2004**

54 Título: **Poliisocianatos acuosos y/o diluibles con agua bloqueados con bencilaminas secundarias.**

30 Prioridad: **17.06.2002 DE 102 26 927**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.03.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.03.2011

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Gürtler, Christoph;**
Mazanek, Jan;
Petzoldt, Joachim y
Müller, Heino

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 355 070 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).

DESCRIPCION

La invención se refiere a poliisocianatos acuosos y/o diluibles con agua bloqueados con bencilaminas secundarias, a su preparación y a su uso en barnices de secado al horno autorreticulantes de un componente.

5 El uso de agentes de bloqueo para la protección temporal de grupos isocianato es conocida desde hace largo tiempo. Los poliisocianatos bloqueados se usan para la fabricación de sistemas de secado al horno de PUR de 1C endurecibles con calor estables al almacenamiento a temperatura ambiente. Los poliisocianatos bloqueados se mezclan aquí p.ej. con poliésteres que contienen grupos hidroxilo, poliacrilatos, otros polímeros así como otros
10 componentes de barnices y pinturas como pigmentos, codisolventes o aditivos. Otra posibilidad de obtener barnices de secado al horno estables al almacenamiento a temperatura ambiente es el bloqueo parcial de los grupos isocianato de polímeros, que contienen tanto isocianatos bloqueados como también grupos hidroxilo.

Los compuestos más importantes que se usan para el bloqueo de poliisocianatos son la
15 ϵ -caprolactama, la metil-etil-cetoxima, el éster malónico, aminas secundarias así como derivados de triazol y pirazol, como p.ej. los descritos en los documentos EP-A 576 952, EP-A 566 953, EP-A 159117, US-A 4482 721, WO 97/12924 o EP-A 744 423.

En la publicación de patente EP-A 96 210 se describen aminas secundarias como agentes de bloqueo. Ahí se reivindican concretamente también aminas aralquil sustituidas
20 como agentes de bloqueo, pero su uso no se expone en los ejemplos. El uso de tales aminas en sistemas acuosos es conocido por el documento EP-A 96 210.

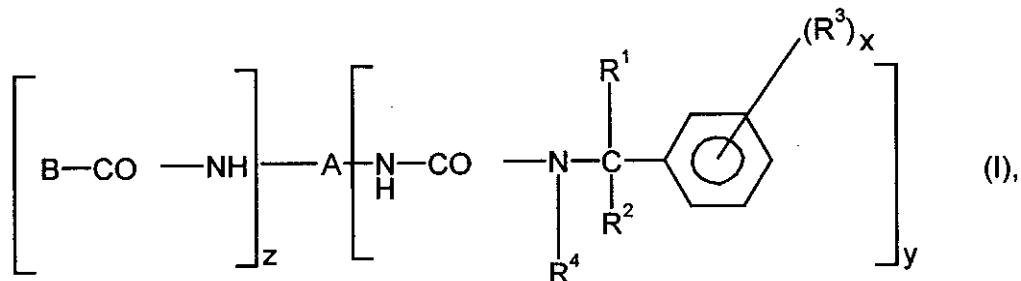
Los agentes de bloqueo para isocianatos técnicos más frecuentemente usados son la ϵ -caprolactama y la butanonaoxima. Mientras que con la ϵ -caprolactama se usan por regla general temperaturas de horneado en torno a 160 °C, pueden hornearse barnices de secado al
25 horno de 1C bloqueadas en las que se ha usado butanonaoxima como agente de bloqueo ya a temperaturas de 10 a 20 °C más bajas. Sin embargo a estas temperaturas de horneado en algunos sistemas de barnices ya no se consigue el nivel de propiedades deseado. Pero también estas temperaturas se consideran por el momento demasiado elevadas, de modo que existe la necesidad de sistemas de secado al horno que reticulen totalmente ya a temperaturas
30 más bajas.

Es por consiguiente cometido de la presente invención encontrar poliisocianatos bloqueados que presenten una temperatura de reticulación o secado al horno inferior a la de los poliisocianatos bloqueados con butanonaoxima.

Este cometido se ha resuelto con los poliisocianatos bloqueados conforme a la
35 invención y los sistemas de secado al horno autorreticulantes de un componente que los

contienen.

Son objeto de la presente invención poliisocianatos acuosos y/o diluibles con agua bloqueados de fórmula (I)



5

en la que

A significa el resto de un poliisocianato,

B significa el resto de un agente de hidrofiliación catiónico, aniónico y/o no iónico,

10 R^1 , R^2 , R^3 pueden ser iguales o distintos y significan hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$, siendo preferiblemente hidrógeno,

R^4 significa alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, cicloalquilo $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ o aralquilo $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, preferiblemente metilo, etilo, isopropilo y terc-butilo, con especial preferencia terc-butilo,

x representa el número 1, 2, 3, 4 ó 5 e

y significa un número de 1 a 8, preferiblemente de 2 a 6, con especial preferencia de 2,5 a 4,0 y

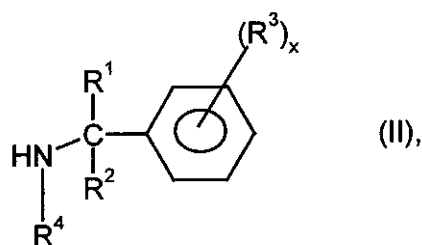
15

z significa un número de 0,1 a 4, preferiblemente de 0,2 a 2;

ascendiendo la relación de equivalentes de y a z a 20:1 hasta 1:1, preferiblemente a 10:3 hasta 3:1, con especial preferencia a 8:1 hasta 4:1.

20

Es también objeto de la invención un procedimiento para la preparación de los poliisocianatos bloqueados de fórmula general (I) caracterizado porque se hacen reaccionar poliisocianatos con aminas secundarias de fórmula (II)



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 y x tienen el significado indicado en la fórmula (I).

25

Con especial preferencia son aminas secundarias sustituidas asimétricas, es decir

aminas secundarias con dos sustituyentes distintos.

Es otro objeto de la invención el uso de los poliisocianatos bloqueados conforme a la invención para la fabricación de barnices, pinturas y otros sistemas de secado al horno como adhesivos o elastómeros.

5 Como ejemplos de aminas secundarias conforme a la invención son de mencionar: N-metil-, N-etil-, N-(iso)propil-, N-n-butil-, N-iso-butil-, N-terc-butil-bencil ó 1,1-dimetilbencilamina, N-alquil-N-1,1-dimetilmetilfenilamina, aductos de bencilaminas con compuestos con dobles enlaces activados como éster malónico, N,N-dimetilaminopropilbencilamina y otras bencilaminas y/o dibencilamina dado el caso sustituidas que contienen grupos amino terciarios.
10 Obviamente también pueden usarse mezclas de estas aminas entre sí y/o con otros agentes de bloqueo.

Como poliisocianatos en el sentido de la invención pueden usarse todos los poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos hidrofílicos conocidos de por sí con un contenido de isocianato del 0,5 al 50, preferiblemente del 3 al 30, con especial preferencia del 5
15 al 25 % en peso, como tetrametilen-diisocianato, ciclohexano-1,3- y 1,4-diisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), metilen-bis-(4-isocianatociclohexano), tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), triisocianatononano.

En principio son también adecuados poliisocianatos aromáticos como
20 tolulendiisocianato (TDI), difenilmetano-2,4'- y/o 4,4'-diisocianato (MDI), trifenilmetano-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato.

Son preferiblemente adecuados poliisocianatos que contienen heteroátomos en el resto que contiene grupos isocianato. Son ejemplos de éstos poliisocianatos que presentan grupos carbodiimido, alofanato, isocianurato, uretano y biuret.

25 Son adecuados con especial preferencia para la invención los poliisocianatos conocidos que se usan principalmente en la fabricación de barnices, p.ej. productos de modificación que presentan grupos biuret, isocianurato o uretodiona de los poliisocianatos sencillos anteriormente indicados, en especial del hexametilendiisocianato o del isoforondiisocianato.

Además, son adecuados poliisocianatos de bajo peso molecular que contienen grupos
30 uretano, como los que pueden obtenerse por reacción de IPDI o TDI usado en exceso con alcoholes polihidroxílicos sencillos con un peso molecular en el intervalo de 62-300, en especial con trimetilolpropano o glicerina.

Son además poliisocianatos adecuados los prepolímeros que presentan grupos isocianato terminales conocidos, como los especialmente accesibles por reacción de los
35 poliisocianatos sencillos anteriormente indicados, ante todo diisocianatos, con cantidades en

defecto de compuestos orgánicos con al menos dos grupos funcionales reactivos frente a isocianatos. En estos prepolímeros conocidos la relación de grupos isocianato a átomos de hidrógeno reactivos frente a NCO corresponde a 1,05:1 a 10:1, preferiblemente 1,1:1 a 3:1, procediendo los átomos de hidrógeno preferiblemente de grupos hidroxilo. El tipo y relaciones cuantitativas de los materiales de partida usados en la preparación de los prepolímeros de NCO se eligen por lo demás preferiblemente de modo que los prepolímeros de NCO presenten preferiblemente una funcionalidad NCO media de 2 a 3 y una masa molecular numérica media de 500 a 10000, preferiblemente de 800 a 4000.

Además son adecuados como poliisocianatos en el sentido de la invención aquellos polímeros basados en poliuretano, poliéster y/o poliacrilato que contienen grupos isocianato libres así como dado el caso sus mezclas, en los que solamente una parte de los grupos isocianato libres se hace reaccionar con los agentes de bloqueo conforme a la invención, mientras que la parte restante se hace reaccionar con un exceso de poliésteres, poliuretanos y/o poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo así como dado el caso sus mezclas, de modo que se forma un polímero que contiene grupos hidroxilo libres que en el calentamiento a temperaturas de horneado adecuadas se retícula sin adición de otros grupos reactivos frente a grupos isocianato (sistemas de secado al horno autorreticulantes de un componente).

Obviamente los poliisocianatos indicados pueden usarse también como mezclas entre sí o también con otros reticulantes como con resinas de melamina para la fabricación de barnices, pinturas y otras formulaciones.

La preparación de los poliisocianatos bloqueados conforme a la invención puede llevarse a cabo conforme a procedimientos conocidos de por sí. Por ejemplo pueden disponerse uno o más poliisocianatos y dosificar agitando el agente de bloqueo (por ejemplo durante aproximadamente 10 min). Se agita hasta que no sea detectable isocianato libre alguno. También es posible bloquear uno o más poliisocianatos con una mezcla de dos o más agentes de bloqueo. Obviamente también es posible una preparación en disolventes dado el caso miscibles con agua que dado el caso se eliminan nuevamente tras la preparación. Pero también es posible preparar los poliisocianatos conforme a la invención en disolventes no miscibles con agua y a continuación dispersar estas mezclas en agua o diluirlas con disolventes miscibles con agua como acetona o N-metilpirrolidona formando soluciones miscibles con agua. En la preparación de los poliisocianatos conforme a la invención también pueden usarse catalizadores, codisolventes y otros coadyuvantes y aditivos.

Una parte esencial de la preparación de los poliisocianatos bloqueados conforme a la invención es su hidrofiliación, que además conduce a que los poliisocianatos así preparados, tras adición de agua, permanezcan en disolución o formen dispersiones de partículas finas

estables a la sedimentación.

Como agentes de hidrofiliación pueden usarse aquí para este fin compuestos catiónicos, aniónicos y/o no iónicos como ácidos mono- y/o dihidroxicarboxílicos o etoxilatos de alquilo monofuncionales. Obviamente, también pueden usarse mezclas de distintos agentes de hidrofiliación.

La introducción del agente de hidrofiliación en los poliisocianatos conforme a la invención puede llevarse a cabo por procedimientos conocidos de por sí. Así, puede p.ej. hacerse reaccionar primeramente una parte de los grupos isocianato con los agentes de bloqueo conforme a la invención y a continuación el resto con el agente de hidrofiliación. Pero también puede procederse a la inversa o de modo que el bloqueo de los grupos isocianato se realice en dos pasos, a saber, antes y después de la hidrofiliación.

Obviamente, los agentes de hidrofiliación pueden añadirse también en otro momento a la preparación de los poliisocianatos conforme a la invención, como p.ej. en la preparación de los prepolímeros. Como agentes de hidrofiliación pueden usarse además también poliéteres, poliésteres y/o poliacrilatos hidrofiliados, como p.ej. los usados en la fabricación de barnices de secado al horno autorreticulantes de un componente.

Si para la hidrofiliación se usan ácidos mono- o dihidroxicarboxílicos, entonces se lleva a cabo a continuación una neutralización total o parcial de los grupos carboxilo. La neutralización puede realizarse con aminas discretionales como trietil-, dimetilciclohexil-, metildiisopropil- o dimetiletanolamina. También es adecuado el amoníaco.

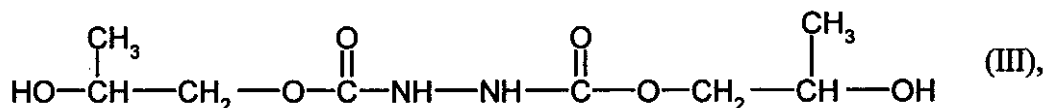
Los poliisocianatos bloqueados conformes a la invención se usan como poliisocianatos bloqueados hidrofiliados acuosos y/o diluibles con agua como reticulantes preferiblemente en una composición:

- a) 100 % en equivalentes de poliisocianato
- b) 40-90, preferiblemente el 60-85 % en equivalentes de bencilamina secundaria
- c) 10-40, preferiblemente el 10-30, con especial preferencia el 10-25 % en equivalentes de un agente de hidrofiliación y dado el caso
- d) 0-40, preferiblemente el 5-25 % en equivalentes de un compuesto que contiene grupos hidroxilo y/o amino, preferiblemente difuncional de un peso molecular medio de 62 a 3000, preferiblemente de 62 a 1500,

escogiéndose las relaciones cuantitativas de los reactantes de modo que la relación de equivalentes entre los grupos NCO del componente a) y los grupos reactivos frente a isocianatos de los componentes b), c) y d) se encuentre entre 1:0,8 a 1:1,2, así como dado el caso aditivos y coadyuvantes.

Como agentes alargadores de cadena difuncionales c) se consideran por ejemplo

diaminas, dioles y también hidroxiaminas de un peso molecular en el intervalo de 32 a 300. Son ejemplos la hidracina, etilendiamina, isoforondiamina, la biscetimina de isoforondiamina y metilisobutilcetona, 1,4-dihidroxibutano, 1,6-hexanodiol, etanolamina, N-metiletanolamina, hidroxietilendiamina, el aducto de 2 mol de carbonato de propileno y 1 mol de hidracina de fórmula (III)



Los poliisocianatos bloqueados acuosos y/o diluibles con agua se presentan o bien como soluciones en disolventes preferiblemente miscibles con agua como N-metilpirrolidona con una concentración del 40-95, preferiblemente del 60-85 % en peso o también como dispersiones de partículas finas con un contenido de materia sólida del 25-70, preferiblemente del 35-50 % en peso.

Los poliisocianatos conforme a la invención son, como se ha descrito anteriormente, o bien polímeros autorreticulantes o también reticulantes para componentes de polioliol. Como componentes de polioliol que también pueden usarse como mezclas se consideran:

Polihidroxipoliésteres, polihidroxipoliéteres o polimerizados que contienen grupos hidroxilo, p.ej. los polihidroxipoliacrilatos conocidos de por sí. Los compuestos presentan en general un índice de hidroxilo de 20 a 200, preferiblemente de 50 a 130, referido a producto al 100 %.

En el caso de los polihidroxipoliacrilatos se trata de copolimerizados conocidos de por sí de estireno con ésteres sencillos del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico, usándose conjuntamente con el fin de la introducción de los grupos hidroxilo hidroxialquilésteres, como por ejemplo los ésteres de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-, 3- ó 4-hidroxibutilo.

Son polioliéteres adecuados los productos de etoxilación y/o propoxilación adecuados conocidos de por sí en la química de los poliuretanos de moléculas iniciadoras 2- a 4- funcionales, como p.ej. agua, etilenglicol, propanodiol, trimetilolpropano, glicerina y/o pentaeritrita.

Son ejemplos de polioliésteres adecuados en especial los productos de reacción conocidos de por sí en la química de los poliuretanos de alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo de alcanopolioliol del tipo justamente indicado a modo de ejemplo con cantidades en exceso de ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos policarboxílicos, en especial ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Son ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos policarboxílicos adecuados por ejemplo el ácido adípico, ácido ftálico, ácido

isoftálico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido maleico, anhídrido maleico, sus aductos de Diels-Alder con ciclopentadieno, ácido fumárico o ácidos grasos dímeros o trímeros. En la preparación de los poliésteres obviamente pueden usarse mezclas de los alcoholes polihidroxílicos indicados a modo de ejemplo o mezclas de los ácidos o anhídridos de ácidos indicados a modo de ejemplo.

La preparación de los poliésteres se lleva a cabo conforme a procedimientos conocidos, como p.ej. los descritos en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, vol. XIV/2, G. Thieme Verlag, 1963, páginas 1 a 47. La modificación hidrófila dado el caso precisa de estos compuestos polihidroxílicos se lleva a cabo conforme a procedimientos conocidos de por sí, como por ejemplo los descritos en los documentos EP-A-0 157 291 o EP-A-0 427 028.

Obviamente también pueden usarse mezclas o productos de reacción basados en poliésteres, poliéteres y poliacrilatos, dado el caso también modificados por poliuretanos del tipo conocido.

Los poliisocianatos bloqueados conforme a la invención se usan para la fabricación de barnices de secado al horno, para el recubrimiento de sustratos, preferiblemente de metales, sustancias minerales, madera, plásticos, p.ej. para el barnizado industrial y en el barnizado de fábrica de automóviles. Para esto los recubrimientos conforme a la invención pueden aplicarse mediante rasquetas, inmersión, aplicación por pulverización, como pulverización con aire a presión o sin aire, así como mediante aplicación electrostática, por ejemplo aplicación con campana rotativa a alta velocidad. El espesor de capa como película seca puede encontrarse por ejemplo entre 10 y 120 μm . El endurecimiento de la película seca se lleva a cabo por secado al horno a temperaturas en el intervalo de 90 a 160 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 110 a 140 $^{\circ}\text{C}$, con especial preferencia de 120 a 130 $^{\circ}\text{C}$.

La fabricación de las barnices, pinturas y otras formulaciones a partir de los poliisocianatos conforme a la invención se lleva a cabo conforme a procedimientos conocidos de por sí.

Además de los poliisocianatos y polioles pueden añadirse a las formulaciones aditivos y otros coadyuvantes habituales (p.ej. pigmentos, cargas, agentes de nivelación, antiespumantes, catalizadores) en cantidades fácilmente determinables para el técnico en la materia.

Ejemplos

Los tamaños de partícula se determinaron por espectroscopia de correlación con láser (LSC).

Ejemplo 1: (Preparación de un reticulante de poliisocianato diluible con agua)

Se mezclaron agitando 58,80 g (0,297 equiv.) de un poliisocianato de barniz que

5 contenía isocianurato comercial basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO del 21,4 % en peso, una viscosidad a 23 °C de aprox. 3000 mPas y una funcionalidad de aprox. 3,5, 7,08 g (0,06 mol) de ácido hidroxipiválico y 56,57 g de N-metilpirrolidona y se calentó en el transcurso de 30 min a 70 °C. A esta temperatura se agitó durante 2 horas y a continuación se elevó la temperatura a 80 °C. Tras otras 2 horas se alcanzó un contenido de NCO del 7,60 %, la mezcla de reacción se enfrió a 55 °C y entonces en el transcurso de 15 min. se añadieron 36,24 g (0,222 mol) de bencil-terc-butilamina, con lo que la temperatura subió a 60 °C.

10 Se siguió agitando durante 10 min a 60 °C y se comprobó que la reacción se había completado mediante un espectro de IR. A continuación se añadieron a 60 °C 5,35 g (0,06 mol) de dimetiletanolamina y se siguió agitando durante 10 min. Se formó una solución transparente del poliisocianato bloqueado con un contenido de materia sólida del 66,6 % y con un contenido de grupos NCO bloqueados del 5,69 %.

Ejemplo 2: (Preparación de una dispersión acuosa conforme a la invención)

15 A 58,80 g (0,297 equiv.) de un poliisocianato de barniz que contenía isocianurato comercial basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO del 21,4 % en peso, una viscosidad a 23 °C de aprox. 3000 mPas y una funcionalidad de aprox. 3,5, se le añadieron agitando a temperatura ambiente en el transcurso de 20 min 31,09 g (0,189 mol) de bencil-terc-butilamina. De este modo la temperatura se elevó a 43 °C, el contenido de NCO de la mezcla de reacción alcanzó el 5,04 % (teór. 5,07 %). La mezcla de reacción se calentó a 70 °C agitando y entonces se añadieron sucesivamente en el transcurso de un total de 30 min. 1,61 g (0,0135 mol) de 1,6-hexanodiol y 6,42 g (0,054 mol) de ácido hidroxipiválico, este último disuelto en 10,36 g de N-metilpirrolidona. Se siguió agitando otras 2 horas a 70 °C, el contenido de NCO alcanzó el 0,5 %. Entonces se añadieron a 70 °C 5,34 g (0,0594 mol) de dimetiletanolamina y se siguió agitando durante 15 min. A continuación se añadieron 143,84 g de agua desionizada calentada a 70 °C y se dispersó durante 1 h a 70 °C. Se formó una dispersión blanca estable con las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	40 %
Valor del pH:	9,22
30 Viscosidad (23 °C):	200 mPas
Tamaño medio de partícula (LCS):	201 nm

Ejemplo 3: (Preparación de una dispersión conforme a la invención)

35 Se calentaron a 70 °C agitando 343,20 g (1,76 equiv.) de un poliisocianato de barniz que contenía isocianurato comercial basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO del 21,4 % en peso, una viscosidad a 23 °C de aprox. 3000 mPas y una funcionalidad

de aprox. 3,5, y se añadieron en el transcurso de 10 minutos 9,45 g (0,08 mol) de 1,6-hexanodiol. Tras añadir una solución de 37,76 g (0,32 equiv.) de ácido hidroxipiválico en 60,93 g de N-metilpirrolidona (en el transcurso de 10 min) se agitó durante 4 horas a 70 °C. El contenido de NCO de la mezcla de reacción ascendió al 11,02 %. A continuación se añadieron a 70 °C en el transcurso de 60 min 193,30 g (1,184 mol) de N-bencil-terc-butilamina y se siguió agitando durante 20 min. Por espectroscopía de IR no pudo entonces encontrarse NCO alguno. En el transcurso de 10 min se añadieron a 70 °C 31,8 g (0,352 mol) de dimetiletanolamina, se siguió agitando durante 10 min y a continuación se añadieron agitando 861,7 g de agua desionizada calentada a 70 °C y se siguió agitando durante 1 h a 70 °C. Tras enfriar agitando a temperatura ambiente se obtuvo una dispersión con las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	40 %
Valor del pH:	9,41
% de NCO bloqueado:	3,23 %
Viscosidad:	300 mPas
Tamaño de partícula (LCS):	19 nm

Ejemplo 3a:

Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3, pero se añadió gota a gota en el transcurso de 3 horas ácido hidroxipiválico y como poliisocianato se usó una solución al 70 % del trimerizado de isoforondiisocianato en acetato de metoxipropilo/xileno (Desmodur® Z 4400 M/X, Bayer AG). La dispersión obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	35 %
Valor del pH:	9,28
Viscosidad (23 °C):	60 mPas
Tamaño de partícula (LCS):	85 nm

Ejemplo 3b:

Se procedió como se ha descrito en el ejemplo 3, pero como poliisocianato se usó una mezcla de trimerizado de IPDI y 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (Desmodur® Z 4460 TIN, Bayer AG). La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	40 %
Valor del pH:	9,5
Viscosidad (23 °C):	45 mPas
Tamaño de partícula (LCS):	255 nm

Ejemplo 4:

Se dispusieron a 70 °C agitando 78,00 g (0,4 equiv.) de un poliisocianato de barniz que contenía isocianurato comercial basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de

NCO del 21,4 % en peso, una viscosidad a 23 °C de 3000 mPas y una funcionalidad de aprox. 3,5, y se añadió en el transcurso de 5 minutos una solución de 4,72 g (0,04 mol) de ácido hidroxipiválico y 1,34 g (0,01 mol) de ácido dimetilpropiónico en 11,17 g de N-metilpirrolidona. Tras añadir 4,00 g (0,008 mol) de Pluriol 500 (metiloligoetilenglicol, PM 500) y 1,18 g (0,02 mol) de 1,6-hexanodiol se agitó durante 90 min a 70 °C. El contenido de NCO se encontró entonces en 13,01 % (teór. 13,05 %). A 70 °C se añadieron 50,94 g (0,312 mol) de N-bencil-terc-butilamina en el transcurso de 20 min, y se siguió agitando durante 15 min a 70 °C. Por espectroscopía de IR no pudo entonces detectarse grupo NCO alguno. Se añadieron a 70 °C 4,46 g (0,05 mol) de dimetiletanolamina, se siguió agitando durante 10 min y entonces se añadieron 205,79 g de agua calentada a 50 °C. Se siguió agitando durante 1 h a 50 °C. La dispersión azulada formada tenía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	40 %
Valor del pH:	9,7
Viscosidad (23 °C):	2000 mPas
Tamaño de partícula (LCS):	37 nm

Ejemplo 5: (Preparación de una dispersión)

Se procedió como en el ejemplo 3, pero en lugar de N-bencil-terc-butilamina se usó una mezcla de diisopropilamina y N-bencil-terc-butilamina en una relación molar de 2:1. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	40 %
Valor del pH:	9,3
Viscosidad (23 °C):	330 mPas
Tamaño de partícula (LCS):	24 nm

Ejemplo 6: (Preparación de una dispersión conforme a la invención)

Se procedió como en el ejemplo 4, pero en lugar de N-bencil-terc-butilamina se usó una mezcla de diisopropilamina y N-bencil-terc-butilamina en una relación molar de 2:1. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	40 %
Valor del pH:	9,75
Viscosidad (23 °C):	850 mPas
Tamaño de partícula (LCS):	23 nm

Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo I)

Se procedió como en el ejemplo 2, pero en lugar de N-bencil-terc-butilamina se usó butanonaóxima. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de materia sólida:	38 %
------------------------------	------

Valor del pH: 8,5
 Viscosidad (23 °C): 4000 mPas
 Tamaño de partícula (LCS): 42 nm

Ejemplos (Ejemplos de aplicación)

5 Los ejemplos siguientes muestran las ventajas de los poliisocianatos bloqueados conforme a la invención respecto al estado de la técnica.

Se prepararon barnices transparentes de la siguiente composición. A partir de los barnices transparentes se elaboraron películas, se secaron durante 10 min a temperatura ambiente y a continuación se secaron al horno durante 30 min a 130 °C. Las películas
 10 obtenidas se evaluaron técnicamente. Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1 (NCO : OH = 1,0)

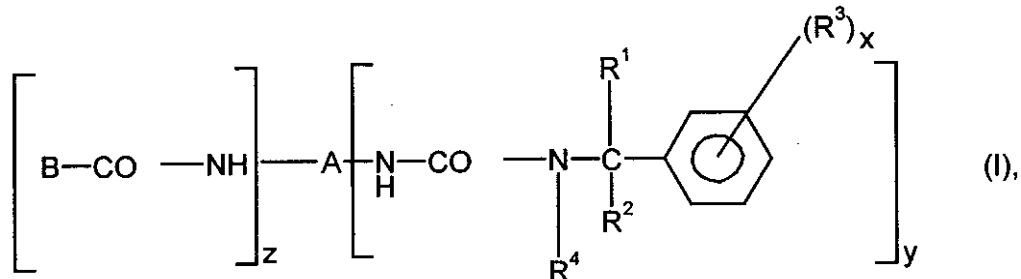
Poliisocianato del Ejemplo nº	1	2	3	4	5	6	7
Producto (g)							
Bayhydrol® PT 241 ¹⁾	20,1	20,1	20,1	20,1	20,1	20,1	20,1
Bayhydrol® VP LS 2290	54,9	54,9	54,9	54,9	54,9	54,9	54,9
Additol® XW 395 Lff	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1
Surbydol® 104, al 50 % en NMP	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,1	1,1
Agua dest.	66,0	7,0	17,0	13,0	18,0	15,0	17,0
Poliisocianato	56,4	103,8	100,3	54,9	90,9	80,2	82,3
<u>Propiedad</u>							
Dureza pendular (s)	198	200	198	199	194	175	103
Disolubilidad (1 min)	1134	2234	2234	2244	3244	3244	3344
Ensayo de impacto	>80/>80	60/60	>80/>80	>80/>80	<20/<20	<20/<20	<20/<20
Ensayo del NaCl 144h (Acero)	5mm	6mm	9 mm	8mm	14mm	16 mm	22 mm

1) Bayer AG, Leverkusen

Lff: Forma del proveedor

REIVINDICACIONES

1. Poliisocianatos acuosos y/o diluibles con agua bloqueados de la fórmula general



5 en la que

A significa el resto de un poliisocianato,

B significa el resto de un agente de hidrofiliación catiónico, aniónico y/o no iónico,

R¹, R², R³ pueden ser iguales o distintos y significan hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₆-C₁₀,

10 R⁴ significa alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₆-C₁₀ o aralquilo C₁-C₁₄, y

x representa el número 1, 2, 3, 4 ó 5 e

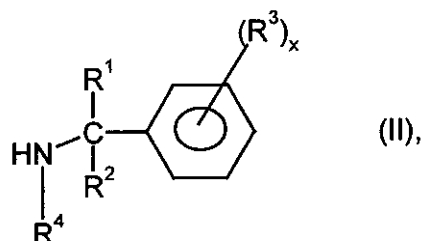
y significa un número de 1 a 8, y

z significa un número de 0,1 a 4,

ascendiendo la relación de equivalentes de y a z a 20:1 hasta 1:1.

15

2. Procedimiento para la preparación de los poliisocianatos bloqueados conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar poliisocianatos con aminas secundarias de fórmula general (II)



20 en la que R¹, R², R³ y R⁴ y x tienen el significado indicado en la reivindicación 1 en la fórmula (I).

3. Poliisocianatos bloqueados acuosos y/o diluibles con agua conformes a la reivindicación 1, caracterizados porque como amina secundaria se usa N-bencil-terc-butilamina.

25

4. Uso de los poliisocianatos bloqueados conforme a la reivindicación 1 para la fabricación de barnices, pinturas y otros sistemas de secado al horno.

5 5. Uso conforme a la reivindicación 4, tratándose en el caso de los sistemas de secado al horno de adhesivos o elastómeros.

6. Uso de los poliisocianatos conformes a la reivindicación 1 para la preparación de sistemas de secado al horno autorreticulantes de un componente basados en poliuretano.

10 7. Uso de los poliisocianatos bloqueados conformes a la reivindicación 1 como poliisocianatos bloqueados hidrofílicos acuosos y/o diluibles con agua en una composición:

a) 100 % en equivalentes de poliisocianato

b) 40-90 % en equivalentes de bencilamina secundaria

c) 10-40 % en equivalentes de un agente de hidrofílicación y

15 d) 0-40 % en equivalentes de un compuesto que contiene grupos hidroxilo y/o amino de un peso molecular medio de 62 a 3000,

escogiéndose las relaciones cuantitativas de los reactantes de modo que la relación de equivalentes entre los grupos NCO del componente a) y los grupos reactivos frente a isocianatos de los componentes b), c) y d) se encuentre entre 1:0,8 a 1:1,2, así como dado el caso aditivos y coadyuvantes.

8. Uso conforme a la reivindicación 7, ascendiendo la proporción de bencilamina secundaria al 60 al 85 % en equivalentes.

25 9. Uso conforme a la reivindicación 7 u 8, ascendiendo la proporción del agente de hidrofílicación (c) al 10 al 25 % en equivalentes.

10. Uso conforme a la reivindicación 7, 8 ó 9, ascendiendo la proporción de compuestos (d) que contienen grupos hidroxilo y/o amino difuncionales al 5 al 25 % en equivalentes.

30 11. Uso de los poliisocianatos bloqueados conforme a las reivindicaciones 4 a 6 en barnices de secado al horno para el recubrimiento de sustancias de madera, metales, sustancias minerales y plásticos.