



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 354 288**

⑮ Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **06818683 .2**

⑯ Fecha de presentación : **21.11.2006**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1957551**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **20.08.2008**

⑭ Título: **Preparación de una dispersión reticulante con grupos isocianato bloqueados.**

⑩ Prioridad: **01.12.2005 DE 10 2005 057 336**

⑬ Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.**
51368 Leverkusen, DE

⑮ Fecha de publicación de la mención BOP: **11.03.2011**

⑭ Inventor/es: **Blum, Harald;**
Müller, Heino y
Dorr, Sebastian

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente: **11.03.2011**

⑭ Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 354 288 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 presente invención se refiere a la preparación de dispersiones de PUR acuosas, sin codisolventes con grupos isocianato bloqueados, a pinturas de secado al horno producidas con las mismas y a su uso en recubrimientos.

5 En los últimos años aumentó la importancia de pinturas y recubrimientos al agua debido a las normativas sobre emisiones cada vez más rigurosas en lo referente a los disolventes que se liberan en la aplicación de pinturas. Si bien para muchos campos de aplicación se encuentran disponibles sistemas de pintura al agua, estos no pueden alcanzar frecuentemente el elevado nivel de calidad de pinturas que contienen disolventes convencionales en lo que 10 respecta a resistencia a disolventes y a productos químicos o también elasticidad y carga mecánica.

También sistemas de pintura al agua, por ejemplo, basados en dispersiones acuosas, contienen frecuentemente también codisolventes. En general no se logra evitar estos disolventes en las dispersiones de PUR ya que la preparación de dispersiones 15 correspondientes en prepolímeros requiere frecuentemente codisolventes. Tampoco se da frecuentemente la estabilidad al almacenamiento de dispersiones de PUR y de las formulaciones de pintura sin codisolventes. De forma particular el disolvente NMP (N-metilpirrolidona) está ampliamente distribuido en el campo de las dispersiones acuosas y pinturas. Son ejemplos las dispersiones de reticulantes de poliisocianato con grupos isocianato 20 bloqueados, que se describen en los documentos EP-A 0566953 o en EP-A 0942023. Las dispersiones reticulantes y las pinturas preparadas a partir de estas contienen todas ellas NMP como codisolvente.

El disolvente NMP es adecuado para la preparación de múltiples dispersiones de PUR, pero está catalogado por la Unión Europea como teratógeno. Por tanto este disolvente se 25 debería evitar en la medida de lo posible en el futuro.

Fue por tanto objetivo la preparación de dispersiones de poliisocianato estables al almacenamiento sin codisolventes con grupos isocianato bloqueados.

Se ha encontrado ahora que este objetivo se puede conseguir con un procedimiento de preparación especial. Es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de 30 dispersiones de poliisocianato, en las que reaccionan

- a) los grupos NCO de un componente poliisocianato con
- b) del 50 al 90 % de equivalentes, preferiblemente del 55 al 80 % de equivalentes, referido a los grupos NCO del componente a) de un agente de bloqueo que se puede escindir térmicamente,
- c) del 10 al 45 % de equivalentes, preferiblemente del 15 al 40 % de equivalentes,

referido a los grupos NCO del componente a) de un ácido hidroxicarboxílico como agente hidrofilizante y

d) del 0 al 15 % de equivalentes, preferiblemente del 3 al 12 % de equivalentes, referido a los grupos NCO del componente a) de un componente de alargamiento de cadena difuncional, referido a los grupos reactivos frente a isocianato, en donde

5 se disuelve en primer lugar los componentes c) y/o d) en el agente de bloqueo b), añadiéndose a continuación al componente isocianato a) y añadiéndose sin disolver dado el caso otro componente c) y se neutralizan antes, durante o tras la dispersión del polímero de poliuretano en agua los grupos ácido carboxílico del ácido hidroxicarboxílico con una base e).

10 Las relaciones de cantidad de los asociados de reacción se seleccionan preferiblemente de modo que la relación de equivalentes de los grupos NCO del componente isocianato a) respecto a los grupos que pueden reaccionar frente a isocianato de los componentes b), c) y d) se encuentra en 1:0,6 a 1:1,5 y con especial preferencia en 1:0,7 a 1:1,3.

15 A este respecto se puede calentar la mezcla de b), c) y d) dado el caso en un intervalo de temperatura preferido de 10 °C a 90 °C. También es posible añadir un disolvente parcialmente miscible con agua como acetona o metiletilcetona a la mezcla. Tras finalización de la reacción y dispersión se puede separar el disolvente mediante destilación.

20 Como poliisocianatos se usan a tal efecto en a) los compuestos con funcionalidad NCO conocidos de una funcionalidad preferiblemente de 2 o más. Estos son de forma típica di- o triisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos así como sus productos derivados de alto peso molecular con grupos uretano, alofanato, biuret, uretdiona y/o isocianurato, que presentan dos o más grupos NCO libres.

25 Di- o poliisocianatos preferidos son tetrametilendiisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato y ciclohexano-1,4-diisocianato, hexametilendiisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,4-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (isoforondiisocianato, IP-DI), metilen-bis-(4-isocianatociclohexano), tetrametilxilendiisocianato (TMXDI), triisocianatononano, toluilendiisocianato (TDI), di-fenilmetan-2,4'-diisocianato y/o di-fenilmetan-4,4'-diisocianato (MDI), trifenilmetano-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (nonanotriisocianato, triisocianatononano, TIN) y/o 1,6,11-undecanotriisocianato así como sus mezclas discretionales.

30 Tales poliisocianatos presentan de forma típica contenidos en isocianato del 0,5 al 55 % en peso, preferiblemente del 3 al 30 % en peso, con especial preferencia del 5 al 25 % en peso.

35 Poliisocianatos especialmente preferidos a) para la preparación de los poliisocianatos o

poliuretanos hidrofilizados de acuerdo con la invención corresponden al tipo anteriormente citado y presentan grupos biuret, isocianurato y/o uretdiona y se basan preferiblemente a este respecto en hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

5 Agentes de bloqueo adecuados b) son, por ejemplo, ϵ -caprolactama, éster dietílico de ácido malónico, éster etílico de ácido acético, oximas como butanonoxima, diisopropilamina, esteraminas como éster de alquilalanina, dimetilpirazol, triazol o sus mezclas y dado el caso también otros agentes de bloqueo. Se prefieren bencil-terc-butilamina, butanonoxima, diisopropilamina, 3,5-dimetilpirazol, triazol y/o sus mezclas.

10 Ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos c) son ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos como ácido 2-hidroxiacético, ácido 3-hidroxipropanoico, ácido 12-hidroxi-9-octadecanoico (ácido ricínico), ácido hidroxipivalínico, ácido láctico y/o ácido dimetilolpropiónico. Se prefieren ácidos hidroxipivalínico, ácido láctico y/o ácido dimetilolpropiónico, se prefiere especialmente ácido hidroxipivalínico.

15 Adicionalmente a la hidrofilización mediante al menos un ácido hidroxicarboxílico se pueden usar también compuestos de efecto hidrofilizante no iónicos adecuados. Estos son, por ejemplo, polioxialquilenéteres que contienen al menos un grupo hidroxi o amino. Estos poliéteres contienen una parte del 30 % en peso al 100 % en peso en componentes que contienen óxido de etileno. Se tienen en cuenta poliéteres de constitución lineal de una 20 funcionalidad entre 1 y 3, pero también poliéteres ramificados.

Compuestos de efecto hidrofilizante no iónicos son, por ejemplo, también alcoholes de poli(óxido de alquíleno)-poliéter monohidroxílicos que presentan en promedio estadístico de 5 a 70, preferiblemente de 7 a 55 unidades de óxido de etileno por molécula, como los obtenidos de forma conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas (por ejemplo, en 25 Ullmanns Encyclopadie der technischen Chemie, 4^a edición, tomo 19, editorial Chemie, Weinheim páginas 31-38).

Alcoholes de poli(óxido de alquíleno)-poliéter se tratan bien de poli(óxido de etileno)-poliéteres puros o de poli(óxido de alquíleno)-poliéteres mixtos, cuyas unidades de óxido de alquíleno se componen al menos del 30 % en moles, preferiblemente de al menos el 40 % en 30 moles de unidades de óxido de etileno. Compuestos no iónicos preferidos son poli(óxido de alquíleno)-poliéteres mixtos monofuncionales, que presentan al menos el 40 % en moles de óxido de etileno y como máximo el 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

Como componentes alargadores de cadena d) se tienen en cuenta, por ejemplo, di-, tri- y/o polioles. Son ejemplos etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, 35 tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, pentanodiol-

1,5, hexanodiol-1,6, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilciclohexano, octanodiol-1,8, decanodiol-1,10, dodecanodiol-1,12, trimetilolpropano, aceite de ricino, glicerina y/o mezclas de los productos citados, dado el caso con otros di- tri- y/o polioles. También di-, tri- y/o polioles etoxilados y/o propoxilados como, por ejemplo, trimetilolpropano etoxilado y/o propoxilado, glicerina y/o hexanodiol-1,6.

5 Además se pueden usar di-, tri- y/o poliaminas con grupos amino primarios y/o secundarios. Son ejemplos etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano o hidrazina.

También son posibles mezclas de aminas y alcoholes, así como compuestos con 10 funcionalidad mixta. Se pueden usar moléculas con distintos grupos reactivos frente a isocianato como, por ejemplo, N-metileanol- y N-metilisopropanolamina, 1-amino-propanol, dietanolamina, 1,2-hidroxietanotiol o 1-aminopropanotiol.

15 Son ejemplos de agentes neutralizantes usados en e) compuestos básicos como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, trietilamina, N,N-dimetiletilaminoetanol, dimetilciclohexilamina, trietanolamina, metildietanolamina, diisopropanolamina, etildiisopropilamina, diisopropilciclohexilamina, N-metilmorfolina, 2-amino-2-metil-1-propanol, amoniaco o sus mezclas discretionales. Son agentes neutralizantes preferidos terc-aminas como trietilamina, diisopropilhexilamina y n,N-dimetiletilamino, se prefiere especialmente N,N-dimetiletilamino.

20 La cantidad del agente neutralizante usado se determina por lo general de modo que el grado de neutralización de los grupos de ácido carboxílico presentes en los poliuretanos de acuerdo con la invención (relación molar de amina/hidróxido usado a grupos ácido presentes) sea al menos del 40 %, preferiblemente del 70 % al 130 %, con especial preferencia del 90 al 110 %. La neutralización se puede realizar a este respecto antes, durante o tras la etapa de 25 dispersión o solución. Se prefiere sin embargo la neutralización antes de la adición de agua.

Es también posible añadir un disolvente parcialmente miscible con agua como acetona o metiletilcetona a la mezcla de reacción. Tras finalizar la reacción se añade agua a la mezcla de reacción y se separa el disolvente por destilación. Esto se designa también como procedimiento de la acetona o en suspensión. La ventaja de esta forma de proceder se 30 encuentra en una viscosidad reducida en la preparación del prepolímero, sin que el disolvente se encuentre aún presente en la dispersión preparada.

Las dispersiones o soluciones acuosas presentan por lo general un contenido en 35 partículas sólidas del 15 al 65 % en peso, preferiblemente del 25 al 60 % en peso, con especial preferencia del 30 al 50 % en peso. El diámetro de partícula medio se encuentra por lo general en el intervalo de 5 a 200 nm, preferiblemente de 8 a 150 nm, con especial preferencia de 10 a

100 nm.

Es igualmente posible añadir a la mezcla de reacción catalizadores. Son catalizadores adecuados, por ejemplo, aminas terciarias, compuestos de estaño, cinc o bismuto o sales básicas. Se prefieren dilaurato de dibutilestaño y octoato de dibutilestaño.

5 Las dispersiones de poliisocianato bloqueadas de acuerdo con la invención se usan para la preparación de pinturas de secado al horno, para el recubrimiento de sustratos, preferiblemente de metales, sustancias minerales, madera, plásticos, por ejemplo, para el pintado industrial, y en el recubrimiento de material textil y en el pintado de automóviles. A tal efecto se pueden aplicar los recubrimientos de acuerdo con la invención mediante rasquetado, 10 inmersión, aplicación por pulverización como inyección con aire a presión o sin aire, así como mediante aplicación electroestática, por ejemplo aplicación en campana de alta rotación. El grosor de capa de película seca se puede encontrar, por ejemplo, en 10 a 120 µm. El endurecimiento de las películas secas se realiza mediante secado al horno en el intervalo de 15 temperatura de 90 a 190 °C, preferiblemente de 120 a 180 °C, con especial preferencia de 130 a 170 °C.

Para la preparación de agentes de recubrimiento, adhesivos y elastómeros se pueden mezclar las dispersiones reticulantes de poliisocianato de acuerdo con la invención con grupos isocianato bloqueados con compuestos reactivos frente a isocianato al menos difuncionales, por ejemplo, componentes poliol discretionales, preferiblemente en forma de dispersiones 20 acuosas.

Tales componentes poliol pueden ser polihidroxipoliésteres, polihidroxipoliuretanos, polihidroxipoliéteres, policarbonatodioles o polimerizados que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo, los polihidroxipoliacrilatos, poliacrilato-poliuretanos y/o poliuretano-poliacrilatos conocidos. Estos presentan por lo general un índice de hidroxilo de 20 a 200, preferiblemente 25 de 50 a 130 mg de KOH/g. La modificación hidrófila dado el caso requerida de estos compuestos polihidroxílicos se realiza según un procedimiento conocido, como se da a conocer por ejemplo en el documento EP-A-0157291 o EP-A-0427028. También es posible una mezcla con compuestos reactivos frente a alcoholes como, por ejemplo, resinas reticuladas con, por ejemplo, resinas de melamina y/o resinas de urea para la reticulación en el secado al horno 30 adicional.

La preparación de pinturas, colorantes, adhesivos y otras formulaciones de las dispersiones de acuerdo con la invención se realiza según procedimientos conocidos. Además de los poliisocianatos bloqueados y polioles se pueden añadir a las formulaciones aditivos habituales y otros coadyuvantes (por ejemplo, pigmentos, cargas, agentes de nivelación, 35 antiespumantes, catalizadores).

Ejemplos**Productos químicos****Desmodur® N 3300:**

5 Isocianurato basado en hexametilendiisocianato, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Bayhydrol® D 270

Dispersión de poliéster acuosa, que contiene grupos hidroxilo Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE.

Additol XW 395

Agentes de nivelación/antiespumante, UCB Chemicals, St. Louis, EEUU

Surfynol 104

Agentes de nivelación/antiespumante, Air Products, Hattingen, DE

Ácido hidroxipivalínico

15 Perstorp Specialty Chemicals AB, Perstorp, Suecia

En tanto no se indique otra cosa, todos los datos en porcentaje se refieren al porcentaje en peso.

En tanto no se indique otra cosa, se refiere todas las medidas analíticas a temperaturas de 23 °C.

20 Las viscosidades dadas se determinaron mediante viscosimetría de rotación según la norma DIN 53019 a 23 °C con un viscosímetro de rotación de la compañía Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, DE.

Se determinaron contenidos en NCO, en tanto no se indique expresamente otra cosa, volumétricamente según norma DIN-EN ISO 11909.

25 Los tamaños de partículas dados se determinaron mediante espectroscopía de correlación láser (equipo: Malvern Zetasizer 1000, Malver Inst. Limited).

Los contenidos de partículas sólidas se determinaron mediante calentamiento de una muestra pesada a 120 °C. La constante de equilibrio se calculó mediante nueva pesada de la muestra en contenido de partículas sólidas.

30 El control de grupos NCO libres se llevó a cabo mediante espectroscopía IR (banda a 2260 cm⁻¹).

1) Ejemplo comparativo 1: dispersión reticulante, no de acuerdo con la invención, preparación en NMP como disolvente

35 En un equipo de agitación se dispusieron 214,50 g (1,1 val) de Desmodur N 3300 en 81 g de NMP y se calentó en nitrógeno a 50 °C. A esto se añadió por goteo 60,98 g (0,7 val) de

butanonoxima en el periodo de aproximadamente una hora y se dejó agitando aproximadamente 2 horas a 80-90 °C, hasta que se alcance un valor de isocianato constante (teórico: 6,09 %, alcanzado: 6,04 %).

5 A continuación se añadieron 5,91 g (0,1 val) de 1,6-hexanodiol y 23,60 g (0,2 val) de ácido hidroxipivalílico y se agita a una temperatura de aproximadamente 90 °C, hasta que ya no se detectase por espectroscopía IR grupos isocianato (aproximadamente 15 horas).

10 Después se enfrió a 85 °C y se añadieron 19,81 g (0,220 val) de N,N-dimetiletanolamina, se agitó después de 10 minutos y se añadió con fuerte agitación 478,00 g de agua desionizada calentada a 50 °C. Se agitó finalmente durante 2 horas a 50 °C y a continuación se enfrió con agitación a temperatura ambiente (en aproximadamente 3 horas).

La dispersión obtenida presentaba las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos	aprox. 38 %
Valor pH:	aprox. 8,66
Viscosidad:	aprox. 6400 mPas (23 °C, viscosímetro de rotación)
Tamaño de partícula (LKS):	14 nm
Codisolvente:	5 % de NMP

2) **Ejemplo comparativo 2: dispersión reticulante, no de acuerdo con la invención, adición de alargador de cadena y agente hidrofilizante tras la adición del agente de bloqueo**

25 En un equipo de agitación se dispusieron 214,50 g (1,1 val) de Desmodur N 3300 y se calentó en nitrógeno a 50 °C. A esto se añadió por goteo 60,98 g (0,7 val) de butanonoxima en el periodo de aproximadamente una hora y se dejó agitando aproximadamente 2 horas a 80-90 °C, hasta que se alcance un valor de isocianato constante (teórico: 6,09 %, alcanzado: 6,04 %).

A continuación se añadieron 5,91 g (0,1 val) de 1,6-hexanodiol y 23,60 g (0,2 val) de ácido hidroxipivalílico y se agita a una temperatura de aproximadamente 90 °C, hasta que ya no se detectase por espectroscopía IR grupos isocianato (aproximadamente 15 horas).

30 Después se enfrió a 85 °C y se añadieron 19,81 g (0,220 val) de N,N-dimetiletanolamina, se agitó durante 10 minutos y se añadió con fuerte agitación 478,00 g de agua desionizada calentada a 50 °C. Se agitó finalmente durante 2 horas a 50 °C y a continuación se enfrió con agitación a temperatura ambiente (en aproximadamente 3 horas).

La dispersión obtenida presentaba las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos	aprox. 38 %
Valor pH:	aprox. 9,1

Viscosidad:	aprox. 1500 mPas (23 °C, viscosímetro de rotación)
Tamaño de partícula (LKS):	68 nm

La dispersión obtenida no era estable al almacenamiento, en el periodo de pocos días 5 apareció un poso tanto en el almacenamiento a temperatura ambiente como también en el almacenamiento en armario climatizado a 40 °C. Por tanto el producto no se pudo usar para recubrimientos.

3) Ejemplo comparativo 3: dispersión reticulante, no de acuerdo con la invención, adición de alargador de cadena y agente hidrofilizante antes de la adición del agente de 10 bloqueo

En un equipo de agitación se dispusieron 214,50 g (1,1 val) de Desmodur N 3300 y se calentó en nitrógeno a 50 °C. A esto se añadió por goteo 5,91 g (0,1 val) de 1,6-hexanodiol y 23,60 g (0,2 val) de ácido hidroxipivalínico y se dejó agitando aproximadamente 2 horas a 80-90 °C, hasta que se alcanzase un valor de isocianato constante (teórico: 6,09 %). A este 15 respecto ya no se añadió el preparado de reacción muy viscoso y ya no se generó en el agitador una entremezcla.

Debido a la elevada viscosidad ya no se pudo seguir procesando, por tanto se interrumpió.

4) Ejemplo comparativo 4: dispersión reticulante, no de acuerdo con la invención, 20 adición de alargador de cadena y agente hidrofilizante antes de la adición del agente de bloqueo, preparación en el procedimiento de la acetona

Se procesó como se describe en el ejemplo comparativo 2, sin embargo se disolvió el Desmodur N3300 en 100 g de acetona. El control de temperatura se realizó mediante el reflujo de la acetona a presión atmosférica, se dispuso una temperatura a penas de 70 °C. Tras 25 adición de 1,6-hexanodiol y 23,60 g (0,2 val) de ácido hidroxipivalínico se desarrolló el prepolímero tras aprox. 2 horas con el agitador. Otra adición de 100 g acetona no pudo disolver el prepolímero por lo que se interrumpió el ensayo.

Se puso de manifiesto que tampoco una variante con acetona como codisolvente conduce a la dispersión reticulante deseada,

30 5) Dispersión reticulante, de acuerdo con la invención, adición de una solución de alargador de cadena y de agente hidrofilizante en el agente de bloqueo

En un equipo de agitación se dispusieron 214,50 g (1,1 val) de Desmodur N 3300 y se calentó en nitrógeno a 50 °C. A esto se añadió una solución de 5,91 g (0,1 vol) de 1,6-hexanodiol y 23,60 g (0,2 val) de ácido hidroxipivalínico en 60,98 g (0,7 val) de butanonoxima 35 de aproximadamente una hora, de modo que no se superase una temperatura de 90 °C. A

continuación se agitó adicionalmente a 90 °C, hasta que ya no se detectase por espectroscopía IR grupos isocianato (aproximadamente 12 horas).

Después se enfrió a 85 °C y se añadieron 19,81 g (0,220 val) de N,N-dimetil-etanolamina, se agitó durante 10 minutos y se añadió con fuerte agitación 478,00 g de agua desionizada calentada a 50 °C. Se agitó finalmente durante 2 horas a 50 °C y a continuación se enfrió con agitación a temperatura ambiente (en aproximadamente 3 horas).

La dispersión amarilla, de partícula muy fina obtenida presentaba las siguientes propiedades:

10	Contenido en sólidos	aprox. 38 %
	Valor pH:	aprox. 9,1
	Viscosidad:	aprox. 1600 mPas (23 °C, viscosímetro de rotación)
	Tamaño de partícula (LKS):	17 nm

La dispersión obtenida era estable al almacenamiento, no se podía reconocer en el periodo de 3 meses poso alguno, tanto en el almacenamiento a temperatura ambiente como también en el almacenamiento en armario climatizado a 40 °C.

Parte de aplicación industrial

Se preparó una pintura transparente de la siguiente composición. A partir de las pinturas transparentes se prepararon películas, se secó durante 10 minutos a temperatura ambiente y a continuación se secó al horno durante 30 minutos a 165 °C. Se valoraron las pinturas obtenidas para la aplicación industrial. Los resultados se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 1: ensayo de aplicación industrial

(Datos de cantidad en gramos)			
Ejemplo nº	5	6 (comparativo)	7 (comparativo, que contiene NMP)
Dispersión del ejemplo	4	2	1
Cantidad de dispersión	91,1	91,1	91,1
Desmophen® D 270	50,0	50,0	50,0
Additol XW 395	1,1	1,1	1,1
Surfynol 104	1,1	1,1	1,1
Agua destilada	66,3	66,3	66,3
Partículas sólidas en pintura, teórico	31,9	31,9	31,9
Tiempo de nivelación de	38	[5]	39

la formulación de pintura [s] ^[3]			
Condiciones de secado al horno (datos de cantidad en gramos)	10'RT+20'165 °C	10'RT+20'165 °C	10'RT+20'165 °C
Óptica de la película (ensayo visual)	conforme	Grumos, alteración de la nivelación	conforme
Dureza al péndulo [s] ^[2]	103	[5]	101
Ensayo de pulverización con sal 144 h; Infiltración en mm ^[4]	20	[5]	28
Resistencia a disolventes ^[1]	a	2/2/4/4	[5]
<p>[1] 1 minuto, secuencia de disolventes: xileno / acetato de metoxipropilo / acetato de etilo /acetona. Valoración: de 0 muy buena a 5 mala</p> <p>[2] La medida de las durezas al péndulo se realizó según el procedimiento de König en correspondencia con la norma DIN 53157</p> <p>[3] El tiempo de vertido se determinó en un recipiente según la norma DIN 53211</p> <p>[4] Para el ensayo de pulverización de sal se pulverizaron las pinturas mediante pistola con recipiente de flujo sobre recipientes de acero y se secaron al horno. El ensayo de pulverización de sal se realizó según norma DIN 53167.</p> <p>[5] Realización no posible, ya que la dispersión ya contenía al comienzo del ensayo un poso considerable. Este poso impedía una posible aplicación industrial de la pintura mediante ensayos de aplicación industrial.</p>			

Se demostró en el ensayo de aplicación industrial que la pintura 5) preparada a partir de la dispersión 4) de acuerdo con la invención cumplía los requerimientos en relación a nivelación, dureza y resistencia a disolventes y ensayo de pulverización de sal. En la formulación de pintura no se añadió disolvente alguno.

En el ejemplo 6) se pudo reconocer que con un sistema de composición comparable sin codisolvente no se podía conseguir una formulación de pintura aceptable, cuando la dispersión no se preparaba según el procedimiento de acuerdo con la invención.

El ejemplo 7) muestra una dispersión comparable, que contiene NMP. Las propiedades

técnicas de la pintura son comparables a las del ejemplo 5 de acuerdo con la invención, pero la infiltración en el ensayo de pulverización con sal es peor.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de dispersiones de poliisocianato, en el que reaccionan
 - 5 a) los grupos NCO de un componente poliisocianato con
 - b) del 50 al 90 % de equivalentes referido a los grupos NCO del componente a) de un agente de bloqueo que se puede escindir térmicamente,
 - c) del 10 al 45 % de equivalentes referido a los grupos NCO del componente a) de un ácido hidrocarboxílico como agente hidrofilizante y dado el caso
 - 10 d) del 0 al 15 % de equivalentes referido a los grupos NCO del componente a) de un componente de alargamiento de cadena al menos difuncional, referido a los grupos isocianato, en donde se disuelven en primer lugar los componentes c) y/o d) en el agente de bloqueo b), añadiéndose a continuación al componente isocianato a) y añadiéndose sin disolver dado el
 - 15 caso otro componente c) y se neutralizan antes, durante o tras la dispersión del polímero de poliuretano en agua los grupos ácido carboxílico del ácido hidroxicarboxílico con una base e).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación de equivalentes de grupos NCO del componente isocianato respecto a los grupos que pueden reaccionar frente a grupos isocianato de los otros componentes es de 1:0,6 a 1:1,5.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque se usan en a) poliisocianatos con grupos biuret, isocianurato y/o uretdiona, que se basan en hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.
- 25 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente de bloqueo es bencil-terc-butilamina, butanonoxima, diisopropilamina, 3,5-dimetilpirazol, triazol y/o una mezcla de estos compuestos.
- 30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el agente hidrofilizante es ácido hidroxipivalínico, ácido láctico y/o ácido dimetilolpropiónico.
6. Dispersiones que se pueden obtener según uno de los procedimientos según una de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Recubrimientos que se pueden obtener con dispersiones según la reivindicación 6.
8. Sustratos recubiertos con recubrimientos según la reivindicación 7.
- 5 9. Combinaciones aglutinantes que contienen dispersiones de poliisocianato según la reivindicación 6.