



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 241**

51 Int. Cl.:

C08G 18/80 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C09D 5/03 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02774774 .0**

96 Fecha de presentación : **07.11.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1448652**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54

Título: **Poliisocianatos bloqueados por mezcla con ϵ -caprolactama y DIPA o 1,2,4-triazol, su preparación y uso.**

30

Prioridad: **20.11.2001 DE 101 56 897**

73

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

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.08.2011

72

Inventor/es: **König, Eberhard;
Baumbach, Beate y
Füssel, Christian**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.08.2011

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 241 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

Poliisocianatos bloqueados por mezcla con epsilon-caprolactama y DIPA o 1,2,4-triazol, su preparación y uso

5 La invención se refiere a poliisocianatos bloqueados por mezcla, a su preparación y a uso como componente reticulante para recubrimientos y revestimientos, preferiblemente para barnices de secado al horno aptos para embutición profunda y resistentes a la corrosión, especialmente para el procedimiento de recubrimiento en banda continua ("Coil Coating").

10 Es estado de la técnica la formulación de poliisocianatos bloqueados con policondensados o polímeros que contienen OH (poliésteres o poliacrilatos) para dar aglutinantes para barnices de secado al horno "de un componente". Al estado de la técnica también pertenece el uso de ϵ -caprolactama, diisopropilamina (DIPA) y 1,2,4-triazol para el bloqueo de grupos isocianato.

El documento EP-A1-600314 describe poliisocianatos para barnices bloqueados en los que están presentes al menos dos agentes de bloqueo diferentes, siendo el primero diisopropilamina y seleccionándose el segundo de ésteres ácidos en CH y 1,2,4-triazol.

15 Hoy en día es habitual deformar chapas sin recubrir, ensamblar éstas en un carrocería y proveerlas de una imprimación en un baño electroforético.

Otra ruta posible consiste en proveer las chapas de una imprimación adecuada después de la fabricación y almacenar temporalmente la banda continua ("Coil") recubierta. En la fabricación de la carrocería con las chapas previamente mencionadas, el barniz debe participar en todas las deformaciones de la chapa sin dañarse.

20 Por lo tanto, el objetivo de la invención consistió en desarrollar un barniz de recubrimiento en banda continua ("Coil Coating") con muy buena deformabilidad y buena protección contra la corrosión.

Se ha encontrado ahora que una combinación de los agentes de bloqueo ϵ -caprolactama, DIPA y 1,2,4-triazol en los barnices de secado al horno preparados con ellos conduce a un efecto especial, concretamente a la embutibilidad profunda a temperatura ambiente y a la resistencia a la rotura posterior después del envejecimiento de los revestimientos preparados con ellos.

25 Son objeto de la invención poliisocianatos bloqueados por mezcla que contienen

A1) 40 al 70 % en equivalentes de prepolímeros de NCO principalmente lineales con un contenido de NCO del 5,0 al 10,0 % en peso,

A2) 30 al 60 % en equivalentes de un poliisocianato para barnices alifático,

B1) 30 al 60 % en equivalentes de ϵ -caprolactama y

30 B2) 40 al 70 % en equivalentes de diisopropilamina o 1,2,4-triazol como agentes de bloqueo,

sumando las cantidades de los componentes de isocianato A1) y A2) el 100 % en equivalentes y las cantidades de los agentes de bloqueo B1) y B2) el 100 - 110 % en equivalentes.

35 Es esencial para la invención que en el lado de los componentes de poliisocianato esté dispuesta una mezcla de un prepolímeros de NCO de acción elastificante (A1) y un poliisocianato para barnices altamente ramificado (A2) y en el lado de los agentes de bloqueo una mezcla de ϵ -caprolactama (B1) con los agentes de bloqueo que se disocian a baja temperatura diisopropilamina o 1,2,4-triazol (B2).

40 Para la preparación del componente de prepolímero de NCO A1) se hacen reaccionar de una manera en sí conocida diisocianatos con compuestos de dihidroxilo y en baja cantidad también compuestos de trihidroxilo. En los prepolímeros de NCO aquí seleccionados se hacen reaccionar el 100 % en equivalentes de diisocianato con el 40 al 45 % en equivalentes de compuestos dihidroxílicos y el 5 al 10 % en equivalentes de compuestos trihidroxílicos. Como diisocianatos se consideran según la invención, por ejemplo, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H₁₂ MDI o Desmodur W[®]/ Bayer AG), 2,6- o 2,5-bisisocianato-norbornano o 1,4-bisisocianatometil-ciclohexano y 1,3- o 1,4-tetrametil-xililendiisocianato, pero también diisocianatos aromáticos como, por ejemplo, 2,4- y 2,6-tolulendiisocianato (TDI) o 4,4'- y 2,4'-diisocianato-difenilmetano (MDI). Se prefiere IPDI.

45 Como compuestos dihidroxílicos se consideran los poliésteres, policarbonatos y poliéteres lineales en sí conocidos en la química de los PU con un intervalo de peso molecular de 3000 a 500. Se prefieren poliésteres de ácido adipico/neopentilglicol/1,6-hexanodiol con un peso molecular de 1700 en mezcla con un poliéter de poli(óxido de propileno) iniciado con bisfenol A con un peso molecular de 550. Además, también pueden usarse conjuntamente

dioles de bajo peso molecular con pesos moleculares de 62 a 400 como, por ejemplo, neopentilglicol o trimetil-1,3-pentanodiol para aumentar el contenido de NCO del prepolímero de NCO.

5 Para mejorar la resistencia a disolventes del prepolímero de NCO también se usan, como se ha especificado anteriormente, bajas cantidades de compuestos de hidroxilo trifuncionales. Ejemplos de éstos son trimetilolpropano o poliéteres de óxido de propileno con pesos moleculares de 250 a 1000 iniciados con trimetilolpropano. Los prepolímeros de NCO A1) están diseñados de forma que presentan un contenido de NCO del 5,0 al 10,0 % en peso.

10 Para el componente A2) se consideran los grupos biuret, isocianurato, alofanato, iminooxadiazindiona (trímero asimétrico), uretano y/o uretdiona en sí conocidos que presentan poliisocianatos para barnices a base de diisocianatos (ciclo)alifáticos con un contenido de NCO del 12 al 25 % en peso. Ejemplos de diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos son 1,6-diisocianatohexano (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)-metano (H₁₂ MDI o Desmodur W[®]/Bayer AG), 2,6- o 2,5-bisisocianato-norbornano o 1,4-bisisocianatometil-ciclohexano y 1,3- o 1,4-tetrametil-xililendiisocianato. Se prefieren poliisocianatos a base de 1,6-diisocianatohexano, IPDI y Desmodur W[®] que contienen principalmente grupos isocianurato.

15 El componente de NCO total A1) + A2) está construido de forma que contiene aproximadamente el 85 % en peso de componente de prepolímero de NCO flexible A1) y aproximadamente el 15 % en peso de poliisocianato para barnices de alta funcionalidad A2). Referido al contenido de grupos NCO, esta relación se desplaza a favor del componente de poliisocianato para barnices A2). Del contenido de NCO total de A1) + A2) del 8,5 %, el prepolímero de NCO A1) sólo contribuye con aproximadamente el 62 % y el poliisocianato para barnices A2) con aproximadamente el 38 %.

20 Para el bloqueo por mezcla se consideran, por una parte, ε-caprolactama (B1) y, por otra parte, 1,2,4-triazol (B2) o diisopropilamina (B2). Se prefiere una relación de los agentes de bloqueo B1 : B2 de 0,3 a 0,5 : 0,7 a 0,5, sumando B1 y B2 1,0 mol, correspondientemente al bloqueo de 1 mol o 1 equivalente de grupos NCO.

25 La preparación de los poliisocianatos bloqueados según la invención se realiza de forma que primero se prepara el prepolímero de NCO (A1) disponiendo el diisocianato, por ejemplo, IPDI, a temperatura ambiente y añadiendo con agitación los componentes OH, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, di- y trioles, iniciándose la reacción de los grupos NCO en exceso con los componentes OH con calentamiento a 100 hasta 110 °C y, cuando se haya alcanzado el contenido de NCO calculado o esté ligeramente por debajo, la reacción se finaliza y el prepolímero de NCO preparado se diluye en la siguiente etapa con disolvente, por ejemplo, con nafta disolvente 100 o acetato de 1-
30 metoxi-propilo, y se mezcla con el poliisocianato para barnices A2), por ejemplo, un trímero de HDI, estando presente el componente de NCO total A1) + A2) y realizándose primero para el bloqueo por mezcla el bloqueo parcial con ε-caprolactama (B1) a 100 hasta 110 °C hasta que se alcance el contenido de NCO calculado y a continuación el contenido restante de grupos NCO reacciona o con 1,2,4-triazol o con diisopropilamina.

35 La reacción con 1,2,4-triazol es endotérmica y requiere una temperatura de reacción de aproximadamente 100 °C. Por el contrario, con diisopropilamina la reacción transcurre exotérmicamente de manera que aquí sólo son necesarios 40 a 80 °C para que se complete la reacción. Después del bloqueo completo de los grupos NCO, los poliisocianatos bloqueados según la invención están listos para uso y también pueden diluirse a la viscosidad de procesamiento con disolventes que contienen grupos hidroxilo, por ejemplo, isobutanol o butilglicol.

40 Los poliisocianatos bloqueados por mezcla según la invención se usan para la preparación de revestimientos sobre sustratos de madera, metal, vidrio, cerámica y plásticos. Preferiblemente se usan para la preparación de imprimaciones para recubrimientos en banda continua ("Coil Coating").

45 Las imprimaciones para recubrimiento en banda continua ("Coil Coating") que pueden prepararse, por ejemplo, con los poliisocianatos bloqueados por mezcla según la invención poseen, además de una buena resistencia a la corrosión (prueba de pulverización de sal), sobre todo la flexibilidad y la extraordinaria capacidad de adhesión, lo que se manifiesta en la capacidad de embutición profunda sin dañar las chapas recubiertas de esta forma. Como la forma de realización preferida de los poliisocianatos bloqueados según la invención tiene carácter alifático, es decir, sólo contiene poliisocianatos alifáticos, las bandas continuas ("Coils") imprimadas también pueden almacenarse al aire libre antes del procesamiento posterior sin que se descomponga la imprimación debido al llamado entizado, es decir, por la luz. Con chapas imprimadas de este tipo puede ahorrarse el barnizado catódico por inmersión (KTL), por
50 ejemplo, en la construcción de automóviles.

Ejemplos**Ejemplo 1 (según la invención)**

5 Se describe un poliisocianato bloqueado por mezcla. Éste está compuesto por el 0,625 % en equivalentes del componente de prepolímero de NCO A1), el 0,375 % en equivalentes del componente de poliisocianato para barnices A2), así como el 0,375 % en equivalentes del agente de bloqueo ϵ -caprolactama (B1) y el 0,625 % en equivalentes de 1,2,4-triazol (B2).

Formulación:**Componente A1)**

340,0 g (0,4 equiv.)	de un poliéster de ácido adípico/1,6-hexanodiol, neopentilglicol con el índice de OH 66
82,5 g (0,3 equiv.)	de un poliéter de poli(óxido de propileno) iniciado con bisfenol A con el índice de OH 204
10,4 g (0,2 equiv.)	de neopentilglicol, M 104
4,5 g (0,1 equiv.)	de trimetilpropano, M 134
222,0 g (2,0 equiv.)	de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI)
<hr/>	
659,4 g (1,0 equiv.)	de prepolímero de IPDI
	Contenido de NCO: Calc. 6,36 %, hall. 6,1 %

Componente A2)

118,0 g (0,6 equiv.)	de un poliisocianato para barnices que contiene isocianurato a base de 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO del 21,4 %, una viscosidad a 23 °C de aproximadamente 3000 mPa·s y un funcionalidad de aproximadamente 3,5
392,0 g	de nafta disolvente 100

10

Componente B1)

67,8 g (0,6 equiv.) de ϵ -caprolactama

Componente B2)

69,0 g (1,0 equiv.)	de 1,2,4-triazol
<hr/>	
1306,2 g (1,6 equiv.)	de grupos NCO bloqueados
Contenido de sólidos:	Calc. 70,0 %
Viscosidad a 23 °C:	Aproximadamente 5500 mPa·s
Contenido de NCO bloqueado:	Calc. 5,1 %
1 equiv. de grupos NCO bloqueados:	Calc. 816,0 g

15

En el siguiente ejemplo de barniz, este poliisocianato bloqueado se combina del siguiente modo con el poliéster para barnices ramificado Desmophen[®] 690 (del 70 % disuelto en acetato de 1-metoxi-2-propilo, contenido de OH de la forma de suministro 1,4 %, 1 equiv. de grupos OH = 1214 g de Desmophen[®] 690, Bayer AG) dando una imprimación de recubrimiento en banda continua ("Coil Coatings Primer") de un componente en la relación NCO:OH = 1:1:

Combinación de aglutinantes

1 equiv. de grupos NCO bloqueados = 816 g; cantidad reducida: 21,7 g

1 equiv. de OH/ Desmophen® 690 = 1214 g; cantidad reducida: 32,2 g

Realización:

5 Se dispone IPDI y los componentes OH líquidos (fundidos) se añaden a temperatura ambiente. Con agitación se lleva la temperatura interna en etapas a 110 °C. La mezcla de reacción se agita aproximadamente 4 horas a esta temperatura hasta que el contenido de NCO calculado esté escasamente por debajo del 6,3 %. Después se añaden sucesivamente el trímero de HDI, nafta disolvente 100 y ε-caprolactama. Esta mezcla se hace reaccionar aproximadamente 1 hora a 110 °C hasta que se haya alcanzado el contenido de NCO calculado del 3,3 %. Se añade 10 1,2,4-triazol y se agita durante otras 3 horas a 110 °C hasta que por espectroscopía IR no pueda detectarse más contenido de NCO. Se obtiene una solución casi incolora con las características mencionadas al principio.

Ejemplo 2 (según la invención)

15 Este poliisocianato bloqueado está constituido por el 0,625 % en equivalentes del componente de NCO flexible A1) el 0,375 % en equivalentes del componente de NCO ramificado A2), así como por el 0,5 % en equivalentes de ε-caprolactama (componente B1) y el 0,5 % en equivalentes de diisopropilamina (componente B2).

Formulación:

Componente A1)	659,4 g (1,0 equiv.)	de prepolímero de IPDI según el Ejemplo 1)
Componente A2)	118,0 g (0,6 equiv.)	de trímero de HDI según el Ejemplo 1)
	204,0 g	de nafta disolvente 100
	204,0 g	de acetato de 1-metoxi-2-propilo
Componente B1)	90,4 g (0,8 equiv.)	de ε-caprolactama
Componente B1)	80,8 g (0,8 equiv.)	de diisopropilamina
1356,6 g (1,6 equiv.)		de grupos NCO bloqueados

Contenido de sólidos:	Calc. 70,0 %
Viscosidad a 23 °C:	Aproximadamente 4000 mPa·s
Contenido de NCO bloqueado:	Calc. 4,9 %
1 equiv. de grupos NCO bloqueados:	Calc. 848,0 g

Realización:

20 El prepolímero de IPDI se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 1. Después se añaden acetato de metoxipropilo, trímero de HDI y ε-caprolactama. A 110 °C se agita aproximadamente 1 hora hasta que el contenido de NCO de la mezcla de reacción haya alcanzado el 3,1 %. Luego se deja enfriar a 70 a 80 °C y se añade en porciones la mezcla de diisopropilamina y nafta disolvente 100. Esta adición transcurre de forma ligeramente exotérmica. Se detiene la temperatura a 80 °C y aproximadamente 30 minutos después de la adición de 25 diisopropilamina ya no se encuentra ningún contenido de NCO (por espectroscopía IR). Se obtiene una solución incolora transparente con las características anteriormente especificadas.

Ejemplo 3 (comparación)

Este poliisocianato bloqueado es idéntico al Ejemplo 1 con respecto a los componentes de isocianato A1) y A2). Como agente de bloqueo sólo se usa ε-caprolactama.

La solución al 70 % de este poliisocianato bloqueado tiene un % en equivalentes de NCO de 856 g.

Ejemplo 4 (comparación)

Este poliisocianato bloqueado es idéntico al Ejemplo 1 con respecto a los componentes de poliisocianato A1) y A2). Como agente de bloqueo sólo se usa diisopropilamina.

La solución al 70 % de este poliisocianato bloqueado tiene un % en equivalentes de NCO de 839 g.

5 **Ejemplo 5 (comparación)**

Se intentó preparar un poliisocianato bloqueado exclusivamente sólo con 1,2,4-triazol con los componentes de poliisocianato A1) y A2) según el Ejemplo 1. Esta solución al 70 % del poliisocianato bloqueado era turbia. La cristalización comenzó después de un corto tiempo de almacenamiento. Por tanto, este poliisocianato bloqueado fue inservible como reticulante para barnices de recubrimiento en banda continua ("Coil Coating").

10 **Ejemplo 6 (ejemplo de aplicación)**

Se describen la síntesis del barniz y las propiedades.

A) Composición de las imprimaciones de recubrimiento en banda continua ("Coil Coating") de PU de 1C para acero y aluminio, sin cromato (datos en % en peso)

	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3 (comparación)	Barniz 4 (comparación)
Desmophen® 690, poliéster de hidroxilo ramificado, 70 % en acetato de metoxipropilo, 1 equiv. de OH = 1214 g, Bayer AG	32,2	32,2	32,2	32,2
Reticulante según:				
Ejemplo 1	21,7	-	-	-
Ejemplo 2	-	22,5	-	-
Ejemplo 3	-	-	22,7	-
Ejemplo 4	-	-	-	22,3
Aglutinante	53,9	54,7	54,9	54,5
Tronox® R-KB-2, pigmento blanco, Kerr Mc Gee, Alemania	3,1	3,1	3,1	3,1
Shieldex® C 303, pigmento anticorrosivo, Grace, EE.UU.	10,3	10,3	10,3	10,3
Micro Talc® AT-1, promotor de la adhesión, Omga, Alemania	3,1	3,1	3,1	3,1
Acronal® 4F, 50 % en nafta disolvente 200, agente nivelante, BASF	1,1	1,1	1,1	1,1
®Dibutylzinndilaurat, 10 % en Solventnaphta 200, Air Products, EE.UU.	1,8	1,8	1,8	1,8
Solventnaphta® 200	26,7	25,9	25,7	26,1
	100,0	100,0	100,0	100,0

15 Los componentes de barniz anteriormente citados se muelen en la mezcladora Scandex y se aplican con rasqueta sobre chapas de ensayo de acero fosfatado (espesor de capa seca aproximadamente 20 µm). Después, estas chapas se secan al horno en el horno Aalborg (350 °C) durante 38 s, lo que se corresponde con una temperatura pico del metal (PMT) de 232 °C.

B) Propiedades de los barnices de las imprimaciones anteriores

20 Como estas imprimaciones se deforman posteriormente con la chapa y se barnizan por encima, en la siguiente comprobación se le da una importancia especial a la adhesión, evidente en el ensayo de plegado en T, la resistencia

a la rotura posterior después del envejecimiento a 160 °C durante 30' y la capacidad de embutición profunda.

Ensayos	Resultados			
	Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3 (comparación)	Barniz 4 (comparación)
Dureza por péndulo (König) [s]	123	103	80	112
Brillo según Gardener a 60 °, análogo a ECCA-T2 ¹⁾	40	52	42	56
Prueba de frotamiento con metiletilcetona (MEC), carrera doble, ECCA-T11 ¹⁾ y DIN EN 12720	100	95	54	100
Ensayo de plegado en T (fisuras) mejor valor = 0	F 0,5	F 0,5	F 2,0	F 1,5
Ensayo de plegado en T (adhesión) mejor valor = 0	A 0	A 0,5	A 2,5	A 1,5
Resistencia a la rotura posterior después del ensayo de plegado en T (30' a 160 °C)	F 1,0 A 0	F 1,5 A 0	F 4 A 2	F 3 A 1
Embutición profunda a temperatura ambiente dando una copa	Correcta	Correcta	Incorrecta	Incorrecta
Resistencia a la rotura posterior después de la embutición profunda dando una copa (30' 160 °C)	Correcta	Correcta	-	-
¹⁾ ECCA = Asociación europea de recubrimiento en banda continua ("European Coil Coating Association")				

5 A diferencia de los barnices de comparación, los barnices 1 y 2 con los poliisocianatos bloqueados según la invención poseen la capacidad de embutición profunda a temperatura ambiente dando una copa. Incluso después del envejecimiento de estas copas a 160 °C durante 30' no puede constatarse un desprendimiento de los barnices, es decir, este ensayo decisivo para la capacidad de sobrebarnizado sólo es aprobado por las imprimaciones según la invención.

10 Además, las imprimaciones 1 y 2 todavía se sometieron a un ensayo de impacto de piedras (según la Asociación de la industria del automóvil - VDA), aplicándose también sobre las imprimaciones un relleno y barniz protector habituales en el comercio. El relleno y el barniz protector se secaron al horno por separado. El barniz resiste ambos procesos de secado al horno sin daño, es decir, desprendimiento.

Ensayos	Resultados		
	Barniz 1	Barniz 2	KTL (comparación)
Adhesión	1	1-2	1 - 2
Relleno/imprimación			
Mejor valor = 0			
Peor valor = 5			
Perforaciones	1	1	1
Aspecto	0 -1	1	1 - 2
Prueba de pulverización de sal después de 120 horas	1- 2	2	2

Los barnices 1 y 2 preparados con los poliisocianatos bloqueados según la invención puntuaron iguales en un ensayo comparativo de impacto de piedras con un KTL habitual.

REIVINDICACIONES

1.- Poliisocianatos bloqueados por mezcla que contienen

A1) 40 - 70 % en equivalentes de prepolímeros de NCO principalmente lineales con un contenido de NCO del 5,0 - 10,0 % en peso,

5 A2) 30 - 60 % en equivalentes de un poliisocianato para barnices alifático,

B1) 30 - 60 % en equivalentes de ϵ -caprolactama y

B2) 40 - 70 % en equivalentes de diisopropilamina o 1,2,4-triazol como agentes de bloqueo,

sumando las cantidades de los componentes de isocianato A1) y A2) el 100 % en equivalentes y las cantidades de los agentes de bloqueo B1) y B2) del 100 al 110 % en equivalentes.

10 2.- Procedimiento para la preparación de poliisocianatos bloqueados por mezcla según la reivindicación 1, caracterizado porque primero se prepara el prepolímero de NCO (A1) disponiendo el diisocianato a temperatura ambiente y añadiendo con agitación los componentes OH, por ejemplo, poliésteres, poliéteres, di- y trioles, iniciándose la reacción de los grupos NCO en exceso con los componentes OH con calentamiento a 100 hasta 110 °C y, cuando se haya alcanzado el contenido de NCO calculado o esté ligeramente por debajo, la reacción se finaliza
15 y el prepolímero de NCO preparado se diluye en la siguiente etapa con disolvente y se mezcla con el poliisocianato para barnices A2), estando presente el componente de NCO total A1) + A2) y realizándose primero para el bloqueo por mezcla el bloqueo parcial con ϵ -caprolactama (B1) a 100 hasta 110 °C hasta que se alcance el contenido de NCO calculado y a continuación el contenido restante de grupos NCO reacciona con 1,2,4-triazol o con diisopropilamina.

20 3.- Uso de los poliisocianatos bloqueados por mezcla según la reivindicación 1 para la preparación de revestimientos sobre sustratos de madera, metal, vidrio, cerámica y plásticos.

4.- Uso de los poliisocianatos bloqueados por mezcla según la reivindicación 1 para la preparación de imprimaciones de recubrimiento en banda continua ("Coil Coating").