

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 129**

51 Int. Cl.:
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04739943 .1**
96 Fecha de presentación: **16.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1641860**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54 Título: **POLIISOCIANATOS BLOQUEADOS.**

30 Prioridad:
27.06.2003 DE 10328994

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.02.2012

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

72 Inventor/es:
MAZANEK, Jan;
THIEBES, Christoph;
MEIXNER, Jürgen;
FLECK, Olaf y
MÜLLER, Heino

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 375 129 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

La invención se refiere a nuevos poliisocianatos bloqueados y a sistemas de secado al horno de un componente autorreticulantes y a su uso para la preparación de barnices, pinturas, adhesivos y elastómeros.

5 El uso de agentes de bloqueo para la protección temporal de grupos isocianato se conoce desde hace tiempo. Los poliisocianatos bloqueados se usan, entre otras cosas, para la preparación de sistemas de secado al horno de PUR de un componente que pueden endurecer con calor, estables en almacenamiento a temperatura ambiente. Los poliisocianatos bloqueados se mezclan a este respecto, por ejemplo, con poliésteres que contienen grupos hidroxilo, poliácridatos, otros polímeros así como otros constituyentes de barnices y pinturas, tales como pigmentos, cosolventes o aditivos. Otra forma de barnices de secado al horno estables en almacenamiento a temperatura ambiente son sistemas de secado al horno de un componente autorreticulantes que contienen polímeros como aglutinante, que contienen en una molécula tanto isocianatos bloqueados como grupos hidroxilo.

10 Se encuentran recopilaciones acerca del uso de poliisocianatos bloqueados, por ejemplo, en Wicks, Z. Progress in Organic Coatings 3 (1975) 73-99, Wicks, Z. Progress in Organic Coatings 9 (1981) 3-28, D. A. Wicks y Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings, (1999), 148-172.

Los compuestos más importantes que se usan para el bloqueo de poliisocianatos son ϵ -caprolactama, metil-etil-cetoxima (butanonoxina), dietiléster de ácido malónico, aminas secundarias así como derivados de triazol y pirazol, tal como están descritos, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 576 952, EP-A 0 566 953, EP-A 0 159 117, US-A 4 482 721, WO 97/12924 o EP-A 0 744 423.

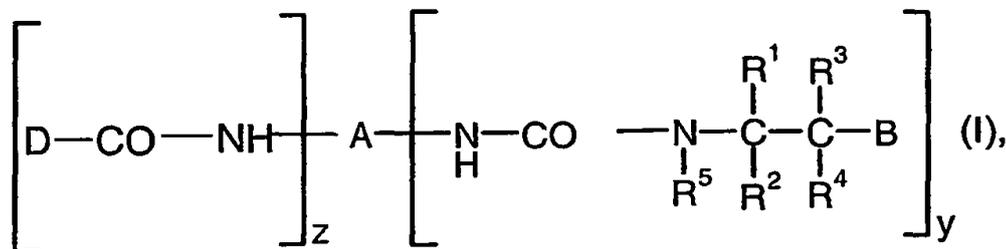
20 Se describen aminas secundarias como agentes de bloqueo en el documento EP-A 0 096 210. Sin embargo, en ese lugar se mencionan expresamente solo aminas que contienen grupos alquilo, cicloalquilo y aralquilo como agentes de bloqueo. En ese documento no se mencionan explícitamente aminas que contienen grupos funcionales con enlaces múltiples de carbono-heteroátomo o enlaces múltiples de heteroátomo-heteroátomo.

25 Los agentes de bloqueos usados con más frecuencia para isocianatos son ϵ -caprolactama y butanonoxina. Mientras que con ϵ -caprolactama se usan, por norma general, temperaturas de secado al horno de alrededor 160 °C, los barnices de secado al horno de un componente bloqueados, en los que se usó butanonoxina como agente de bloqueo, se pueden secar al horno incluso a temperaturas de 10 a 20 °C menores. Sin embargo, a estas temperaturas de secado al horno en algunos sistemas de barniz ya no se consiguen las propiedades deseadas del barniz. No obstante, incluso estas temperaturas se perciben por ahora como demasiado elevadas, de tal manera que se ha generado la necesidad de sistemas de secado al horno que contengan reticuladores completos a menores temperaturas.

Por tanto, la presente invención tenía el objetivo de proporcionar poliisocianatos bloqueados que presentasen una menor temperatura de reticulación o secado al horno que poliisocianatos bloqueados con butanonoxina.

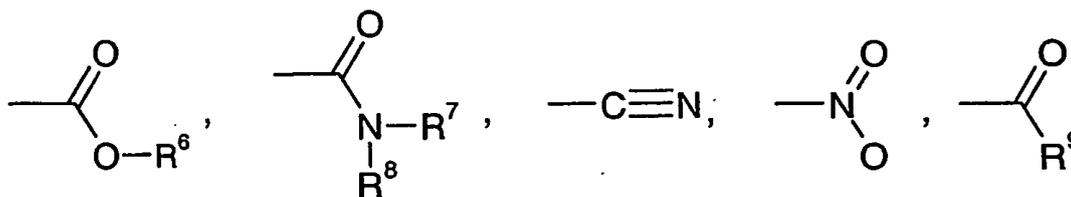
35 Este objetivo se resolvió con los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención y los sistemas de secado al horno de un componente autorreticulantes que contienen los mismos.

Son objeto de la presente invención poliisocianatos bloqueados y sistemas de secado al horno de un componente autorreticulantes basados en poliuretano de la Fórmula (I)



en la que

40 A significa el resto de un poliisocianato,
B representa



pudiendo ser R^6 - R^8 iguales o diferentes y significando independientemente entre sí alquilo C_1 - C_6 y/o cicloalquilo C_1 - C_6 , significando R^9 hidrógeno o alquilo C_3 - C_6 o cicloalquilo C_3 - C_6 ,

5 D R^1 - R^4 pueden ser iguales o diferentes y significan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 o cicloalquilo C_3 - C_6 ,

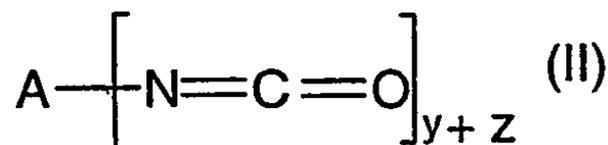
R^5 significa alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo C_3 - C_{10} ,

y significa un número de 1 a 8 y

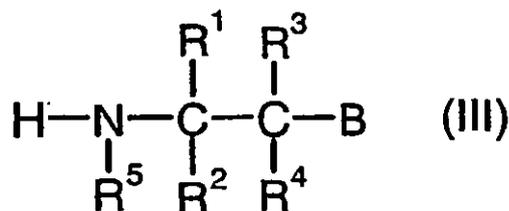
z significa un número de 0,1 a 4, preferentemente de 0,2 a 2,

10 siendo la proporción de y a z de 20:1 a 1:1, preferentemente de 10:3 a 3:1, de forma particularmente preferente de 8:1 a 4:1.

También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de los poliisocianatos bloqueados de la Fórmula (I), caracterizado porque se hacen reaccionar poliisocianatos con la Fórmula general (II),



15 en la que A, y z tienen el significado indicado en la Fórmula (I), con aminas secundarias de la Fórmula general (III),



en la que R^1 - R^5 y B tienen el significado indicado en la Fórmula (I), y agentes de hidrofiliación D-H.

20 Un objeto adicional de la invención es el uso de poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención para la producción de barnices, pinturas y otros sistemas de secado al horno, tales como, por ejemplo, adhesivos o elastómeros y como aditivo en la vulcanización de cauchos, además objetos de estos materiales y sustratos revestidos con los mismos.

25 Los agentes de bloqueo de la Fórmula (III) se pueden preparar, por ejemplo, mediante reacción de aminas primarias en compuestos con enlaces dobles carbono-carbono activados, tales como están descritos, por ejemplo, en Organikum, 19ª edición, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig, 1993, páginas 523 a 525. A este respecto, una amina primaria reacciona selectivamente con un enlace doble carbono-carbono hasta dar una amina secundaria asimétrica. Preferentemente se usan como agente de bloqueo de la Fórmula (III) sustancias que se pueden considerar productos de reacción en el sentido que se ha descrito anteriormente de alquilaminas primarias impedidas estéricamente, tales como, por ejemplo, *sec*-butilamina, *terc*-butilamina, ciclohexilamina eventualmente

30 sustituida con alquilo, *iso*-propilamina, ciclopropilamina, los isómeros ramificados o cíclicos de pentil-, hexil-, heptil-, octil- y nonilamina, bencilamina y compuestos con un enlace doble carbono-carbono activado, tales como, por ejemplo, ésteres de ácido carboxílico α , β -insaturado, dialquilamidas de ácido *N,N*-carboxílico α , β -insaturado, nitroalquenos, aldehídos y cetonas. De forma particularmente preferente se usan sustancias que se pueden considerar productos de adición de aminas primarias a alquilésteres del ácido acrílico, metacrílico y crotónico, tales

35 como metacrilato de metilo, metacrilato de *iso*-norbomilo, metacrilato de etilo, metacrilato de *n*-propilo, metacrilato de *iso*-propilo, metacrilato de *n*-butilo, metacrilato de *iso*-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de *n*-propilo, acrilato de *iso*-propilo, acrilato de *iso*-norbomilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de *terc*-butilo, acrilato de *iso*-butilo, acrilato de 2 -etilhexilo, metiléster de ácido crotónico, etiléster de ácido crotónico, propiléster de

ácido crotónico.

Preferentemente se usan sustancias que se pueden considerar el producto de adición de *tert*-butilamina, diisopropilamina y/o ciclohexilamina a acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo. Son particularmente preferentes productos que se pueden preparar mediante adición de *tert*-butilamina en metacrilato de metilo o en *tert*-butiléster del ácido acrílico o metacrílico.

La preparación de los agentes de bloqueo puede tener lugar en un disolvente adecuado, preferentemente polar. Eventualmente se pueden separar los productos deseados mediante destilación o mediante extracción del disolvente y/o productos secundarios y hacerse reaccionar a continuación con los poliisocianatos. Sin embargo, también es posible llevar a cabo la reacción en un disolvente de barniz adecuado y usar la mezcla de reacción obtenida directamente para la preparación de los poliisocianatos bloqueados.

Evidentemente, también se pueden usar agentes de bloqueo de la Fórmula (III) que se hayan preparado por otra vía que la que se ha descrito anteriormente, por ejemplo, mediante transesterificación de un éster de etilo de la Fórmula (III) hasta un éster de metilo.

Evidentemente se pueden usar agentes de bloqueo de la Fórmula (III) en mezcla discrecional entre sí. Asimismo es posible usar los agentes de bloqueo de acuerdo con la invención en mezcla discrecional con otros agentes de bloqueo que se han descrito anteriormente del estado de la técnica.

Como poliisocianatos en el sentido de la invención se pueden usar todos los poliisocianatos basados en diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos con un contenido de isocianato del 0,5 al 50, preferentemente del 3 al 30, de forma particularmente preferente del 5 al 25% en peso, por ejemplo, los basados en 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4-(3)iso-cianato-metilciclohexano (IMCI), bis-(isocianatometil)-norborano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'-y/o 4,4'- difenilmetandiisocianato (MDI) así como productos hidrogenados en el núcleo, 1,5-diisocianatonaftaleno, 2,4',4,4'-diisocianatodifenilmetano.

Son adecuados preferentemente los poliisocianatos que contienen heteroátomos en el resto que contiene los grupos isocianato. Son ejemplos de esto poliisocianatos que presentan grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos iminoxadiazintriona, grupos uretano y grupos biuret. Se pueden usar de forma particularmente buena de acuerdo con la invención los poliisocianatos conocidos que se usan principalmente durante la preparación de barnices, por ejemplo, productos de modificación que presentan grupos alofanato y/o biuret y/o isocianurato, uretdiona y/o grupos iminoxadiazintriona de los diisocianatos sencillos que se han mencionado anteriormente, particularmente del hexametildiisocianato del isoforondiisocianato, 2,4' y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano. Son adecuados adicionalmente poliisocianatos que contienen grupos uretano de bajo peso molecular, tales como se pueden obtener mediante reacción de IPDI, MDI o TDI usado en exceso con alcoholes polivalentes sencillos del intervalo de peso molecular 62 a 300, particularmente con trimetilolpropano o glicerina.

Son particularmente preferentes poliisocianatos con estructura de isocianurato, iminoxadiazindiona o biuret basados en hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano o mezclas de estos compuestos.

Son poliisocianatos adecuados además los prepolímeros conocidos que presentan grupos isocianato terminales, tales como se pueden conseguir particularmente mediante reacción de los poliisocianatos sencillos que se han mencionado anteriormente, preferentemente diisocianatos, con cantidades en defecto de compuestos orgánicos con al menos dos grupos funcionales reactivos frente a isocianatos. En estos prepolímeros conocidos, la proporción de grupos isocianato a átomos de hidrógeno reactivos frente a NCO corresponde con 1,05:1 a 20:1, preferentemente de 1,3:1 a 3:1, procediendo los átomos de hidrógeno preferentemente de grupos hidroxilo. El tipo y las proporciones de cantidades de los materiales de partida usados durante la preparación de prepolímeros de NCO se seleccionan preferentemente de tal forma que los prepolímeros de NCO presenten preferentemente una funcionalidad de NCO media de 2 a 3 y un promedio en número de la masa molar de 500 a 10000, preferentemente de 800 a 4000. Es posible retirar después de la preparación de los prepolímeros el poliisocianato que no ha reaccionado, preferentemente mediante destilación.

Evidentemente, los poliisocianatos que se han mencionado también se pueden usar como mezclas entre sí.

Además son adecuados como poliisocianatos en el sentido de la invención los polímeros que contienen grupos isocianato libres basados en poliuretano, poliéster y/o poliacrilato así como eventualmente sus mezclas, en los que se hace reaccionar solamente una parte de los grupos isocianato libres con los agentes de bloqueo de acuerdo con la invención, mientras que la parte restante se hace reaccionar con un exceso de poliésteres que contienen grupos hidroxilo, poliuretanos y/o poliacrilatos así como eventualmente sus mezclas, de tal forma que se produce un polímero que contiene grupos hidroxilo libres, que con el calentamiento hasta temperaturas de secado al horno adecuadas reticula sin adición de otros grupos con capacidad de reacción con grupos isocianato (sistemas de

secado al horno de un componente autorreticulantes).

5 La preparación de los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención puede realizarse según procedimientos en sí conocidos. Por ejemplo, se pueden disponer uno o varios poliisocianatos y se puede añadir con agitación el agente de bloqueo (por ejemplo, durante aproximadamente 10 min). Se agita hasta que ya no se pueda comprobar nada de isocianato libre. También es posible bloquear uno o varios poliisocianatos con una mezcla de dos o varios agentes de bloqueo.

10 Evidentemente también es posible una preparación en disolventes eventualmente miscibles con agua, que se vuelven a retirar eventualmente después de la preparación. Sin embargo, también es posible preparar los poliisocianatos de acuerdo con la invención en disolventes no miscibles con agua y dispersar estas mezclas a continuación en agua o diluir las mismas con disolventes miscibles en agua, tales como acetona o *N*-metilpirrolidona, hasta dar soluciones miscibles con agua. Durante la preparación de los poliisocianatos de acuerdo con la invención también se pueden usar catalizadores, cosolventes y otros coadyuvantes y aditivos.

15 Adicionalmente es posible hacer reaccionar grupos NCO libres de diisocianatos solamente de forma parcial con los agentes de bloqueo de acuerdo con la invención y hacer reaccionar a continuación una parte de los grupos NCO no bloqueados con formación de poliisocianatos estructurados a partir de al menos dos diisocianatos.

Una parte esencial de la preparación de los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención es su hidrofiliación, que conduce a que los poliisocianatos preparados de este modo permanezcan después de la adición de agua en solución o bien, formen dispersiones estables a sedimentación muy finas.

20 Como agentes de hidrofiliación se pueden usar a este respecto todos los compuestos catiónicos, aniónicos y/o no iónicos adecuados para este fin, tales como ácidos mono- y/o dihidroxicarboxílicos o etoxilatos de alquilo monofuncionales. También se pueden usar mezclas de diferentes agentes de hidrofiliación.

25 La inclusión de los agentes de hidrofiliación en los poliisocianatos de acuerdo con la invención puede realizarse según procedimientos en sí conocidos. De este modo, por ejemplo, en primer lugar se puede hacer reaccionar una parte de los grupos isocianato con los agentes de bloqueo de acuerdo con la invención y, a continuación, el resto con el agente de hidrofiliación. Sin embargo, también se puede proceder de modo inverso o incluso de tal modo que el bloqueo de los grupos isocianato se realice en dos etapas, concretamente antes y después de la hidrofiliación.

30 Evidentemente, los agentes de hidrofiliación también se pueden añadir en otro momento de la preparación de los poliisocianatos de acuerdo con la invención, tal como, por ejemplo, durante la preparación de los prepolímeros. Como agentes de hidrofiliación pueden usarse además también poliéteres, poliésteres y/o poliácridatos hidrofiliados, tal como se usan, por ejemplo, durante la preparación de barnices de secado al horno de un componente autorreticulantes. También se pueden usar mezclas de poliisocianatos hidrofiliados y no hidrofiliados.

35 Si se usan para la hidrofiliación ácidos mono- o dihidroxicarboxílicos, a continuación se realiza una neutralización completa o parcial de los grupos carboxilo. La neutralización puede realizarse con cualquier amina, tal como trietil-, dimetilciclohexil-, metildiisopropil- o dimetiletanolamina. También es adecuado el amoniaco.

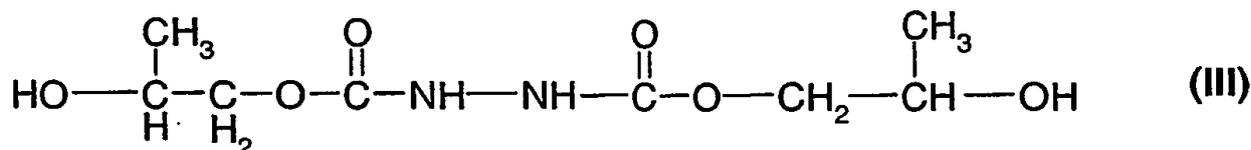
Los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención se usan como poliisocianatos bloqueados acuosos y/o diluibles en agua hidrofiliados como reticuladores preferentemente en una composición correspondiente a

- a) 100% en equivalentes de poliisocianato (II)
- b) 40-90, preferentemente 60-85% en equivalentes de agente de bloqueo de acuerdo con la invención (III)
- 40 c) 10-40, preferentemente 10-30, de forma particularmente preferente 10-25% en equivalentes de un agente de hidrofiliación D y eventualmente
- d) 0-40, preferentemente 5-25% en equivalentes de un compuesto que contiene grupos hidroxilo y/o amino preferentemente difuncionales con un peso molar medio de 62 a 3000, preferentemente 62-1500,

45 seleccionándose las proporciones de cantidades de los reactantes de tal manera que la proporción en equivalentes de grupos NCO del componente a) con respecto a grupos reactivo frente a isocianatos de los componentes b), c) y d) se encuentre en 1:0,8 a 1:1,2, así como eventualmente aditivos y coadyuvantes.

50 Como componente de prolongación de cadena difuncional c) se consideran, por ejemplo, diaminas, dioles e incluso hidroxiaminas en el intervalo de peso molecular de 32 a 300. Son ejemplos hidrazina, etilendiamina, isoforondiamina, la biscetimina de isoforondiamina y metilisobutilcetona, 1,4-dihidroxi-butano, 1,6-hexanodiol, etanolamina, *N*-metiletanolamina, hidroxietilendiamina, el producto de adición de 2 mol de carbonato de propileno y 1 mol de hidrazina de la Fórmula (III).

Los poliisocianatos bloqueados acuosos y/o diluibles en agua se encuentran como soluciones



en disolventes preferentemente miscibles con agua, tales como *N*-metilpirrolidona con una concentración del 40-95, preferentemente del 60-85% en peso o bien, como dispersiones finas con un contenido de sólidos del 25-70, preferentemente del 35-50% en peso.

5 Los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención se usan para la preparación de aglutinantes para barnices, pinturas y otros sistemas de secado al horno, tales como adhesivos y elastómeros y como reticuladores (componente) para componentes de polioliol. Estos pueden usarse para el revestimiento de sustratos de cualquier material, tal como, por ejemplo, metales, madera, sustancias minerales, productos de hormigón, plásticos, textiles, vidrio.

10 Los poliisocianatos de acuerdo con la invención son, tal como se ha descrito anteriormente, polímeros autorreticulantes y/o se pueden usar también como reticuladores para componentes de polioliol. Como componentes de polioliol que se pueden usar también como mezclas se consideran polihidroxipoliésteres, polihidroxipoliéteres o polímeros que presentan grupos hidroxilo, por ejemplo, los polihidroxipoliacrilatos en sí conocidos con un índice hidroxilo de 20 a 200, preferentemente de 50 a 130, con respecto a productos al 100% o polihidroxipolicarbonatos o polihidroxipoliuretanos.

En el caso de los polihidroxipoliacrilatos se trata de copolímeros en sí conocidos de estireno con ésteres sencillos del ácido acrílico y/o ácido metacrílico, usándose de forma conjunta con el fin de la inclusión de los grupos hidroxilo ésteres de hidroxialquilo, tales como, por ejemplo, los ésteres de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 2-, 3- o 4-hidroxibutilo de estos ácidos.

20 Son polioliésteres adecuados los productos de etoxilación y/o propoxilación en sí conocidos por la química de poliuretanos de moléculas iniciadoras adecuadas 2 a 4-valentes, tales como, por ejemplo, agua, etilenglicol, propanodiol, trimetilolpropano, glicerina y/o pentaeritrito.

25 Son ejemplos de polioliésteres adecuados particularmente los productos de reacción en sí conocidos en la química de poliuretanos de alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo, de polioles de alcano del tipo que se ha mencionado de manera ilustrativa con cantidades en exceso de ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos policarboxílicos, particularmente ácidos dicarboxílicos o anhídridos de ácido dicarboxílico. Son ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácido policarboxílico adecuados, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, sus productos de adición de Diels-Alder con ciclopentadieno, ácido fumárico o ácidos grasos diméricos o triméricos.

30 Durante la preparación de los polioles de poliéster puede usarse también cualquier mezcla de los alcoholes polivalentes mencionados de forma ilustrativa o cualquier mezcla de los ácidos o anhídridos de ácido que se han mencionado de forma ilustrativa.

35 La preparación de los polioliésteres se realiza según procedimientos conocidos, tal como están descritos, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/2, G. Thieme-Verlag, 1963, páginas 1 a 47. La modificación hidrófila eventualmente necesaria de estos compuestos polihidroxílicos se realiza según procedimientos en sí conocidos, tal como están descritos, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 157 291 o EP-A-0 427 028.

Evidentemente también pueden usarse mezclas o bien productos de reacción basados en poliésteres, poliéteres y poliácrilatos, eventualmente también modificados mediante poliuretanos del tipo conocido.

40 La preparación de los barnices, pinturas y otras formulaciones mediante el uso de los poliisocianatos de acuerdo con la invención se realiza según procedimientos en sí conocidos. Además de los poliisocianatos y polioles pueden añadirse a las formulaciones aditivos habituales y otros coadyuvantes (por ejemplo, disolventes, pigmentos, cargas, agentes de nivelación, antiespumantes, catalizadores) en cantidades a determinar de forma sencilla por el experto.

45 Asimismo pueden usarse otros compuestos reactivos con grupos reactivos con NCO como componente de reticulador adicional. Estos son, por ejemplo, resinas aminoplásticas. Como resinas aminoplásticas se tienen que considerar los productos de condensación conocidos en la tecnología de barnices de melamina y formaldehído o urea y formaldehído. Son adecuados todos los condensados de melamina-formaldehído convencionales no esterificados o esterificados con monoalcoholes saturados con 1 a 4 átomos de C. En el caso del uso conjunto de otros componentes de reticulador se tiene que adaptar correspondientemente la cantidad de aglutinante con grupos hidroxilo reactivos con NCO.

50

Los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención pueden usarse para la preparación de barnices de

5 secado al horno, por ejemplo, para el barnizado industrial y en la primera pintura de automóviles. Para esto se pueden aplicar los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención mediante aplicación con rasqueta, inmersión, aplicación mediante pulverización, tal como pulverización con aire comprimido o sin aire, así como mediante aplicación electrostática, por ejemplo, aplicación con campana de alta rotación. El espesor de capa de la película seca puede encontrarse a este respecto, por ejemplo, en 10 a 120 μm . El endurecimiento de las películas secadas se realiza mediante secado al horno en intervalos de temperaturas de 90 a 160 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente de 110 a 140 $^{\circ}\text{C}$, de forma particularmente preferente de 120 a 130 $^{\circ}\text{C}$. Los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención se pueden usar para la preparación de barnices de secado al horno para el revestimiento en cinta continuo, pudiéndose alcanzar temperaturas de secado al horno máximas, conocidos por el experto (en el revestimiento de metales) como temperaturas pico (de metal) entre 130 y 300 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente de 190 a 260 $^{\circ}\text{C}$ y espesores de capa de la película seca de, por ejemplo, 3 a 40 μm .

Los siguientes ejemplos explican con más detalle la invención, sin embargo, sin limitar la misma.

Ejemplos:

15 En el caso de las indicaciones de porcentajes se trata de porcentaje en peso a menos que se indique de otro modo. En el caso de contenido de sólidos y contenido de BNCO se trata de magnitudes calculadas, que se calculan del siguiente modo:

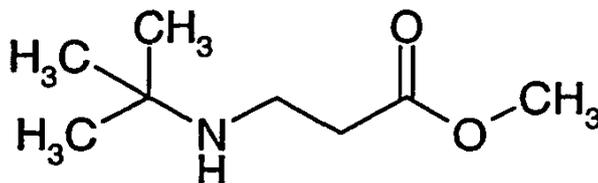
Contenido de sólidos en % = [(peso total - peso total de los disolventes) dividido por peso total] multiplicado por 100

20 Contenido de BNCO en % = [(equiv de grupos NCO bloqueados multiplicado por 42) dividido por peso total] multiplicado por 100

Los tamaños de partícula se determinaron mediante espectroscopía de correlación con láser (LCS).

Ejemplo 1: agente de bloqueo B1

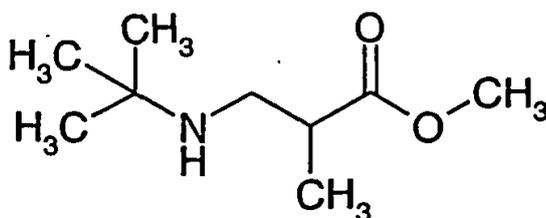
25 A 73,14 g de *tert*-butilamina disueltos en 160,0 g de metanol se añadieron con agitación a temperatura ambiente 86,09 g de acrilato de metilo y la solución clara producida se agitó durante otras 16 h a temperatura ambiente. Se retiró mediante destilación el disolvente y se obtuvieron 158,1 g de un producto de la fórmula



en una pureza suficiente para la reacción posterior hasta dar el poliisocianato bloqueado.

Ejemplo 2: agente de bloqueo B2

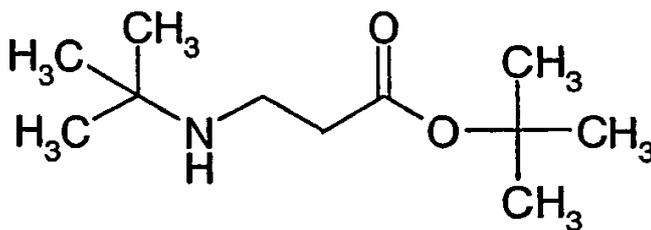
30 A 95,09 g de *tert*-butilamina disueltos en 175,0 g de etanol se añadieron con agitación a temperatura ambiente 100,1 g de metacrilato de metilo y la solución clara producida se agitó durante otras 72 h a 70 $^{\circ}\text{C}$. Se retiraron mediante destilación los constituyentes fácilmente volátiles, se filtró y se obtuvieron como filtrado 165,7 g de un producto de la fórmula



en una pureza suficiente para la reacción posterior hasta dar el poliisocianato bloqueado.

35 Ejemplo 3: agente de bloqueo B3

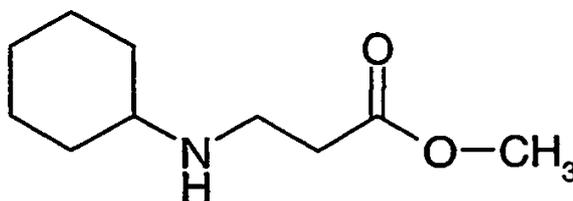
A 73,14 g de *tert*-butilamina disueltos en 200,0 g de metanol se añadieron con agitación a temperatura ambiente 128,1 g de acrilato de *tert*-butilo y la solución clara producida se agitó durante otras 16 h a temperatura ambiente. Se retiró mediante destilación el disolvente y se obtuvieron 199,1 g de un producto de la fórmula



en una pureza suficiente para la reacción posterior hasta dar el poliisocianato bloqueado.

Ejemplo 4: agente de bloqueo B4

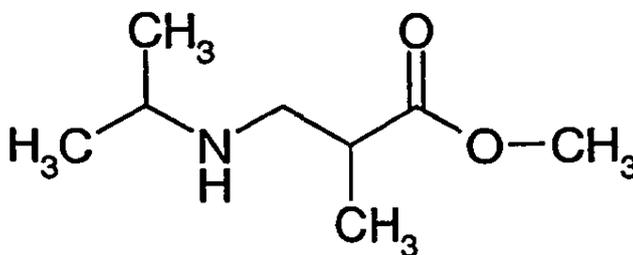
- 5 A 99,18 g de ciclohexilamina disueltos en 185,0 g de metanol se añadieron con agitación a temperatura ambiente 86,09 g de acrilato de metilo y la solución clara producida se agitó durante otras 16 h a temperatura ambiente. Se retiró mediante destilación el disolvente y se obtuvieron 184,2 g de un producto de la fórmula



en una pureza suficiente para la reacción posterior hasta dar el poliisocianato bloqueado.

Ejemplo 5: agente de bloqueo B5

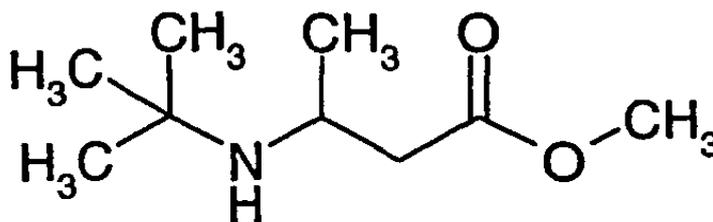
- 10 A 59,0 g de isopropilamina disueltos en 135,0 g de metanol se añadieron con agitación a temperatura ambiente 100,1 g de metacrilato de metilo y la solución clara producida se agitó durante otras 12 h a temperatura ambiente. Se retiró el disolvente mediante destilación y se obtuvieron 158,2 g de un producto de la fórmula



en una pureza suficiente para la reacción posterior hasta dar el poliisocianato bloqueado.

15 **Ejemplo 6: agente de bloqueo B6**

A 73,14 de *tert*-butilamina disueltos en 175,0 g de etanol se añadieron con agitación a temperatura ambiente 100,1 g de metiléster de ácido crotonico y la solución clara producida se agitó durante otras 72 h a 70 °C. Se retiró mediante destilación el disolvente y se obtuvieron 168,9 g de un producto de la fórmula



- 20 en una pureza suficiente para la reacción posterior hasta dar el poliisocianato bloqueado.

Ejemplo 7

(Preparación de un reticulador de poliisocianato diluible en agua)

5 58,80 g (0,297 equiv.) de un poliisocianato de barniz que contiene isocianurato disponible en el mercado basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO del 21,4% en peso, una viscosidad a 23 °C de aproximadamente 3000 mPas y una funcionalidad de aproximadamente 3,5, 7,08 g (0,06 mol) de ácido hidroxipivalínico y 56,57 g de *N*-metilpirrolidona se mezclaron con agitación y se calentaron en el intervalo de 30 minutos hasta 70 °C. A esta temperatura se agitó durante 2 horas y a continuación se aumentó la temperatura a 80 °C. Después de otras 2 horas se alcanzó un contenido de NCO del 7,60%, la mezcla de reacción se enfrió a 55 °C y después se añadieron en el intervalo de 15 minutos 35,35 g (0,222 mol) del compuesto del Ejemplo 1, ascendiendo la temperatura a 55 °C.

Se siguió agitando durante 10 minutos a 55 °C y se comprobó la completitud de la reacción mediante espectro de IR. A continuación se añadieron a 50 °C 5,35 g (0,06 mol) de dimetiletanolamina y se siguió agitando durante 10 minutos. Se produjo una solución clara del poliisocianato bloqueado con un contenido de sólidos del 66,6% y con un contenido de grupos NCO bloqueados del 5,69%.

15 Ejemplo 8

(Preparación de una dispersión acuosa de acuerdo con la invención)

A 58,80 g (0,297 equiv.) de un poliisocianato de barniz que contiene isocianurato disponible en el mercado basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO del 21,4% en peso, una viscosidad a 23 °C de aproximadamente 3000 mPas y una funcionalidad de aproximadamente 3,5 se añadieron con agitación a temperatura ambiente en el intervalo de 20 minutos 30,10 g (0,1879 mol) del compuesto del Ejemplo 1.

A este respecto ascendió la temperatura a 50 °C, el contenido de NCO de la mezcla de reacción alcanza el 5,06% (en teoría el 5,07%). La mezcla de reacción se calentó con agitación a 70 °C y después se añadieron sucesivamente en el intervalo de en total 30 minutos 1,61 g (0,0135 mol) de 1,6-hexanodiol y 6,42 g (0,054 mol) de ácido hidroxipivalínico, este último disuelto en 10,36 g de *N*-metilpirrolidona. Se siguió agitando durante 2 horas a 70 °C, el contenido de NCO alcanzó el 0,2%. Después se añadieron a 70 °C 5,34 g (0,0594 mol) de dimetiletanolamina y se siguió agitando durante 15 minutos. A continuación se añadieron 143,84 g de agua desionizada caliente a 70 °C y se dispersó durante 1 hora a 70 °C. Se produjo una dispersión blanca estable con las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	40%
Valor de pH:	8,98
Viscosidad (23 °C):	10 mPas
Tamaño de partícula medio (LCS):	138 nm

Ejemplo 9

(Preparación de una dispersión de reticulador acuosa de acuerdo con la invención)

30 343,20 g (1,76 equiv.) de un poliisocianato de barniz que contiene isocianurato disponible en el mercado basado en 1,6-diisocianatohexano (HDI) con un contenido de NCO del 21,4% en peso, una viscosidad a 23 °C de aproximadamente 3000 mPas y una funcionalidad de aproximadamente 3,5 se calentaron con agitación hasta 70 °C y se añadieron 9,45 g (0,08 mol) de 1,6-hexanodiol en el intervalo de 10 minutos. A continuación se añadió una solución de 37,76 g (0,32 equiv.) de ácido hidroxipivalínico en 60,93 g de *N*-metilpirrolidona en el intervalo de 3 horas y después se siguió agitando durante 1 hora a 70 °C. Entonces, el contenido de NCO de la mezcla de reacción era entonces del 11,56% (en teoría del 11,91%). A continuación se añadieron a 70 °C 198,73 g (1,25 mol) de agente de bloqueo del Ejemplo 1 en el intervalo de 30 minutos y se siguió agitando durante 30 minutos. Entonces ya no se podía encontrar NCO mediante espectroscopía de IR. En el intervalo de 10 minutos se añadieron a 70 °C 31,38 (0,352 mol) de dimetiletanolamina, se siguió agitando durante 10 minutos y a continuación se añadieron con agitación 869,9 g de agua desionizada caliente a 70 °C y se siguió agitando a 70 °C durante 1 hora. Después del enfriamiento con agitación a temperatura ambiente se obtuvo una dispersión con las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	40%
Valor de pH:	8,04
Viscosidad (23 °C):	30 mPas
Tamaño de partícula medio (LCS):	69 nm

Ejemplo 10

(Preparación de una dispersión de acuerdo con la invención)

45 Se trabajó tal como se ha descrito en el Ejemplo 9, sin embargo, como poliisocianato se usó una solución al 70% del trimerizado de diisocianato de isoforona en acetato de metoxipropilo/xileno (Desmodur® Z 4400 MIX, Bayer AG). La dispersión obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	40%
Valor de pH:	9,12
Viscosidad (23 °C):	60 mPas
Tamaño de partícula medio (LCS):	105 nm

Ejemplo 11

5 78,00 g (0,4 equiv.) de un poliisocianato de barniz que contiene isocianurato disponible en el mercado 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 aproximadamente 3,5 se dispusieron con agitación a 70 °C y se añadió una solución de 4,72 g (0,04 mol) de ácido hidroxipivalínico y 1,34 g (0,01 mol) de ácido dimetilolpropiónico en 11,17 g de *N*-metilpirrolidona en el intervalo de 5 minutos. Después de la adición de 4,00 g (0,008 mol) de Pluriol 500 (metiloligoetilenglicol, PM 10 500) y 1,18 g (0,02 mol) de 1,6-hexanodiol se agitó durante 90 minutos a 70 °C. Entonces, el contenido de NCO se encontraba en el 12,98% (en teoría el 13,05%). A 70 °C se añadieron 49,68 g (0,312 mol) del compuesto del Ejemplo 1 en el intervalo de 20 minutos y se siguió agitando durante 15 minutos a 70 °C. Entonces no se pudieron comprobar grupos NCO mediante espectroscopía de IR. A 70 °C se añadieron 4,46 g (0,05 mol) de dimetiletanolamina, se siguió agitando durante 10 min y después se añadieron 205,79 g de agua caliente a 50 °C. Se siguió agitando durante 1 hora a 50 °C. La dispersión producida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	40%
Valor de pH:	9,30
Viscosidad (23 °C):	1800 mPas
Tamaño de partícula medio (LCS):	73 nm

Ejemplo 11a

15 Se trabajó tal como se ha descrito en el Ejemplo 9, sin embargo, en lugar del compuesto del Ejemplo 1 se usó la misma cantidad molar del compuesto del Ejemplo 5. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	40%
Valor de pH:	8,60
Viscosidad (23 °C):	170 mPas
Tamaño de partícula medio (LCS):	148 nm

Ejemplo 12

(Ejemplo comparativo I)

20 Se trabajó tal como se ha descrito en el Ejemplo 9, sin embargo, en lugar del compuesto del Ejemplo 1 se usó butanoxina. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	38%
Valor de pH:	8,5
Viscosidad (23 °C):	4000 mPas
Tamaño de partícula medio (LCS):	42 nm

Ejemplo 13

(Preparación de un sistema de secado al horno de un componente autorreticulante)

25 A una mezcla de 337,5 g (3,055 equiv.) de diisocianato de isoforona, 18,02 g (0,2 mol) de 1,4-butanodiol, 13,42 g (0,01 mol) de trimetilolpropano, 22,5 g (0,045 mol) de etoxilato de metanol de peso molar medio de 500 y 205,80 g (0,49 equiv.) de un poliéster de ácido adípico y hexanodiol de peso molar medio de 840 se añadieron a 85 °C 53,66 g (0,4 mol) de ácido dimetilolpropiónico, disueltos en 106,80 g de *N*-metilpirrolidona con agitación y la mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante 4 horas. El contenido de NCO ascendía entonces al 4,78% (en teoría al 4,80%). En el intervalo de 20 minutos se añadieron 97,14 (0,61 equiv.) del compuesto del Ejemplo 1. A continuación se añadieron 318,18 g (1 equiv.) de un poliéster de ácido adípico, ácido isoftálico, trimetilolpropano, neopentilglicol y propilenglicol y la mezcla de reacción se agitó a 85 °C durante 10 horas. Después ya no se pudieron comprobar grupos NCO mediante espectroscopía de IR. A continuación se añadieron 35,57 g (0,4 mol) de dimetiletanolamina y se siguió agitando durante 10 minutos. Después de la adición de 1525,5 g de agua desionizada caliente a 70 °C se dispersó durante 1 h a 70 °C. La dispersión blanca obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos:	45%
Valor de pH:	8,35
Viscosidad (23 °C):	580 mPas
Tamaño de partícula medio (LCS):	40 nm

Ejemplo 14

35 Se trabajó tal como en el Ejemplo 13, sin embargo, en lugar del agente de bloqueo del Ejemplo 1 se usó la misma cantidad molar del compuesto del Ejemplo 5. La dispersión obtenida poseía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos: 45%
 Valor de pH: 8,12
 Viscosidad (23 °C): 1800 mPas
 Tamaño de partícula medio (LCS): 63 nm

Ejemplo 15 (Ejemplo comparativo):

5 Se trabajó tal como se ha descrito en el Ejemplo 13, sin embargo, en lugar del agente de bloqueo de acuerdo con la invención se usó butanonoxina. La dispersión obtenida tenía las siguientes propiedades:

Contenido de sólidos: 40%
 Valor de pH: 8,60
 Viscosidad (23 °C): 3800 mPas
 Tamaño de partícula medio (LCS): 51 nm

Ejemplos (Ejemplos de aplicación):

Los siguientes ejemplos muestran las ventajas de los poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la invención frente al estado de la técnica.

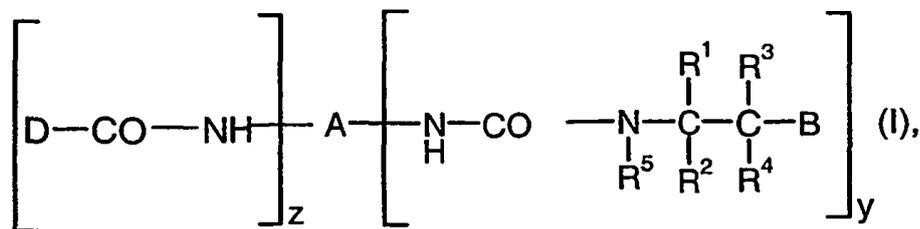
10 Se prepararon barnices incoloros con la siguiente composición. A partir de los barnices incoloros se prepararon películas, se secaron a temperatura ambiente durante 10 minutos y a continuación se secaron al horno durante 30 minutos a 140 °C. Las películas obtenidas se evaluaron en cuanto a la técnica de aplicación. Los resultados están resumidos en la Tabla 1.

Tabla 1 (NCO : OH = 1,0)

Poliisocianato del Ejemplo N°	9	11a	12	13	14	15
Producto (g)						
Bayhydrol® PT 241 ¹⁾	20,1	20,1	20,1	-	-	-
Bayhydrol® VP LS 2290	54,9	54,9	54,9	-	-	-
Additol® XW 395 fs	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Surbynol® 104, al 50% en NMP	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Agua destilada	10,0	11,0	11,0	13,5	14,0	13,5
Poliisocianato	101,8	102,5	82,3	164,5	164,5	164,5
Propiedad						
Dureza de péndulo (s)	163	122	103	118	98	82
Solubilidad (1 min)	2234	2344	3344	3444	3444	4455
1) Bayer AG, Leverkusen fs: forma de suministro						

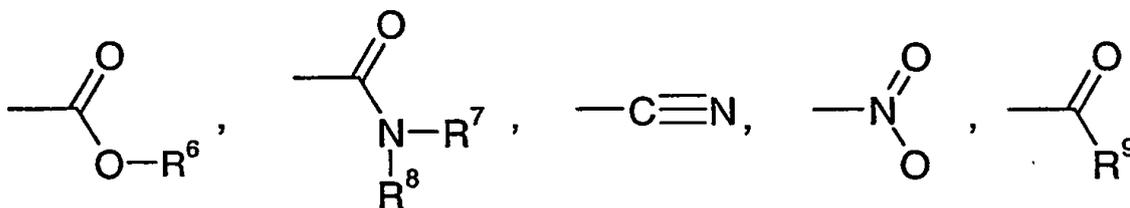
REIVINDICACIONES

1. Poliisocianatos bloqueados de la Fórmula (I)



en la que

5 A significa el resto de un poliisocianato,
B representa



10 pudiendo ser R^6 - R^8 iguales o diferentes y significando independientemente entre sí alquilo C_1 - C_6 y/o cicloalquilo C_1 - C_6 , significando R^9 hidrógeno o alquilo C_3 - C_6 o cicloalquilo C_3 - C_6 ,

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

R^1 - R^4 pueden ser iguales o diferentes y significan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 o cicloalquilo C_3 - C_6 ,

R^5 significa alquilo C_1 - C_{10} , cicloalquilo C_3 - C_{10} ,

y significa un número de 1 a 8 y

15 z significa un número de 0,1 a 4, preferentemente de 0,2 a 2,

siendo la proporción de y a z de 20:1 a 1:1, preferentemente de 10:3 a 3:1, de forma particularmente preferente de 8:1 a 4:1.

2. Poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** R^5 representa a un resto amilo, isopropilo, isobutilo o *terc*-butilo.

20 3. Poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** R^1 representa un resto metilo y R^2 , R^3 , R^4 se refieren a un átomo de hidrógeno.

4. Poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** R^3 representa un resto metilo y R^1 , R^2 , R^4 representa a un átomo de hidrógeno.

25 5. Poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representa un átomo de hidrógeno.

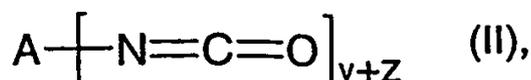
6. Poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados porque** en una molécula están presentes tanto grupos poliisocianato bloqueados como grupos hidroxilo libres.

7. Formulaciones de revestimiento que contienen poliisocianatos bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1.

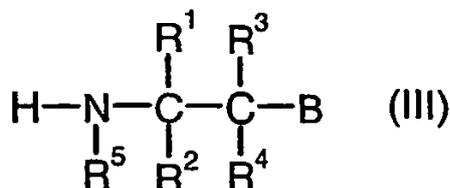
30 8. Formulaciones de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 7, que contienen adicionalmente poliisocianatos bloqueados con diisopropilamina, butanonoxina y/o dimetilpirazol.

9. Formulaciones de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizadas porque** se trata de dispersiones acuosas.

10. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos bloqueados de la Fórmula (I) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se hacen reaccionar poliisocianatos de la Fórmula general (II)



en la que A, z e y tienen el significado indicado en la Fórmula I en la reivindicación 1, con aminas secundarias de la Fórmula general (III)



5 en la que R¹-R⁵ y B tienen el significado mencionado en la Fórmula (I) en la reivindicación 1, y agentes de hidrofiliación D-H, teniendo D el significado mencionado en la Fórmula (I) en la reivindicación 1.

11. Composición hidrofiliada acuosa y/o diluible en agua que contiene poliisocyanatos bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1, obtenible mediante reacción de

- 10 a) 100% en equivalentes de poliisocianato (II)
 b) 40-90% en equivalentes de agente de bloqueo (III)
 c) 10-40% en equivalentes de agente de hidrofiliación D-H y eventualmente
 d) 0-40% en equivalentes de un compuesto que contiene grupos hidroxilo y/o amino preferentemente difuncionales con un peso molar medio de 62 a 3000, preferentemente 62-1500,

15 seleccionándose las proporciones de cantidades de los reactantes de tal manera que la proporción de equivalentes de grupos NCO del componente a) con respecto a grupos reactivos frente a isocyanatos de los componentes b), c) y d) se encuentre en 1:0,8 a 1:1,2, así como eventualmente aditivos y coadyuvantes.

12. Uso de los poliisocyanatos bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1 para la preparación de barnices, pinturas, adhesivos y elastómeros.

20 13. Uso de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** en el caso de los barnices, pinturas, adhesivos o elastómeros se trata de sistemas de secado al horno para el revestimiento de sustratos de madera, metales, sustancias minerales, productos de hormigón, textiles, vidrio o plásticos.

14. Procedimiento para el revestimiento de sustratos, **caracterizado porque** se aplican formulaciones de revestimiento que contienen poliisocyanatos bloqueados de acuerdo con la reivindicación 1 sobre un sustrato y el revestimiento se seca al horno a continuación a temperaturas de 90 a 160 °C o temperaturas pico de 130 a 300 °C.