

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 170**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/08** (2006.01)

**C08G 18/32** (2006.01)

**C08G 18/80** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

**C09D 175/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2013 PCT/EP2013/060445**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.11.2013 WO13174830**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2013 E 13726142 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2855548**

54 Título: **Dispersión acuosa de poliuretano urea bloqueada**

30 Prioridad:

**24.05.2012 EP 12169302**

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

**14.03.2018**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Kaiser-Wilhelm-Allee 60  
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**GRABLOWITZ, HANS-GEORG;  
FELLER, THOMAS;  
MICHAELIS, THOMAS;  
HEBESTREIT, TANJA y  
GIPPERICH, INGO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 659 170 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

Dispersión acuosa de poliuretano de bloqueada

5 La presente invención se refiere a una dispersión acuosa de poliuretano de bloqueada, a una composición de recubrimiento que comprende la dispersión acuosa de poliuretano de bloqueada, al uso de la dispersión acuosa de poliuretano de bloqueada o de la composición de recubrimiento para producir un recubrimiento, a un recubrimiento que puede obtenerse usando la dispersión acuosa de poliuretano de bloqueada o la composición de recubrimiento y a un procedimiento para producir la dispersión acuosa de poliuretano de bloqueada.

10 Se conocen en la técnica anterior dispersiones de poliuretano de bloqueadas que pueden obtenerse mediante reacción de poliols, poliisocianatos, agentes hidrofílicos, agentes de bloqueo para grupos isocianato, extendedores de cadena y agua. Por ejemplo, en el documento DE 199 14 885 A1 y en el documento WO 97/12924 se describen sistemas de esta clase. Los usos de estos sistemas incluyen la producción de recubrimientos. Los recubrimientos conocidos, no obstante, carecen frecuentemente de la estabilidad deseada con respecto a bases acuosas.

15 Los agentes de bloqueo adecuados incluyen, en principio, diversos compuestos reactivos con isocianatos tales como, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactama, butanona-oxima, triazol o ésteres malónicos que experimentan un desbloqueo a diferentes temperaturas. En muchas operaciones de recubrimiento, las temperaturas de operación bajas tienen un papel importante en la minimización de los costes de energía. Por esta razón, existe la necesidad de productos que tengan una temperatura de desbloqueo relativamente baja. Además, por motivos de seguridad en el trabajo, los agentes de bloqueo que son menos cuestionables toxicológicamente son, asimismo, preferentes.

20 Por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar una dispersión acuosa de poliuretano de bloqueada que pueda usarse para producir recubrimientos con una resistencia particular a bases acuosas y que al mismo tiempo experimenten un desbloqueo a temperaturas relativamente bajas. El desbloqueo tiene lugar preferentemente a temperaturas inferiores a 130 °C.

25 Este objeto se logra según la presente invención mediante una dispersión acuosa de poliuretano de bloqueada que puede obtenerse mediante la reacción de al menos

- a) un poliisocianato,
- b) un agente de bloqueo para grupos isocianato,
- c) una poliamina que tenga al menos un grupo carboxilo y/o carboxilato,
- d) agua,

30 comprendiendo el agente de bloqueo b), o consistiendo en, 3,5-dimetilpirazol y empleándose en una fracción de > 70 % en moles con respecto a los grupos isocianato del componente a).

Los poliisocianatos que se consideran en la presente invención son compuestos que tienen grupos NCO.

El poliisocianato a) puede tener un peso molecular promedio en número de 140 a 1.500 g/mol y preferentemente de 168 a 700 g/mol.

35 Según una realización preferente de la invención, el poliisocianato a) tiene una funcionalidad de isocianato  $\geq 2$  y  $\leq 6$ , preferentemente  $\geq 3$  y  $\leq 5$  y más preferentemente  $\geq 3$  y  $\leq 4$ .

El poliisocianato a) puede tener un contenido de grupos NCO del 15 al 30, preferentemente del 18 al 25 y más preferentemente del 20 al 24 % en peso, basado en el peso molecular promedio en número del poliisocianato.

40 Poliisocianatos adecuados son, por ejemplo, hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (Hi2MDI), butano-1,4-diisocianato, hexahidrodiisocianatotolueno, 1,3-bis(hidroxi)metilciclohexano, hexahidrodiisocianatoxileno, nonano-triisocianato. Es particularmente preferente el uso de isoforondiisocianato, hexametilendiisocianato y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

Igualmente adecuados, aunque menos preferentes, son isocianatos aromáticos tales como 2,4- o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), xililendiisocianato y 4,4'-diisocianatodifenilmetano.

45 También pueden usarse poliisocianatos basados en los isocianatos anteriores con unidades estructurales de uretdiona, biuret, alofanato, isocianurato, iminoxadiazindiona o uretano.

El poliisocianato a) comprende preferentemente poliisocianatos alifáticos, preferentemente hexametilendiisocianato y más preferentemente trimeros de hexametilendiisocianato.

En el presente documento se entiende que un agente de bloqueo comprende compuestos que reaccionan con un grupo isocianato y que pueden eliminarse de ese grupo de nuevo en condiciones definidas.

El agente de bloqueo b) se usa con una fracción > 70 % en moles, preferentemente  $\geq 75$  % en moles, en base a los grupos isocianato de componente a).

- 5 También es ventajoso si la relación de grupos isocianato bloqueados con respecto a los no bloqueados en la dispersión acuosa de poliuretano bloqueada es de 2,2:1 a 6,5:1, preferentemente de 2,5:1 a 6:1 y más preferentemente de 3,0:1 a 5,5:1.

Las poliaminas que se consideran en el sentido de la invención son compuestos que tienen grupos amina.

- 10 Las poliaminas pueden tener preferentemente un peso molecular de 50 a 400 g/mol y más preferentemente de 100 a 200 g/mol.

La poliamina c) puede tener preferentemente una funcionalidad en términos de grupos amina primarios y/o secundarios  $\geq 2$  y  $\leq 6$ , más preferentemente  $\geq 2$  y  $\leq 5$  y muy preferentemente  $\geq 2$  y  $\leq 3$ .

Según otra realización de la invención, la poliamina c) puede tener una funcionalidad carboxilo y/o carboxilato  $\geq 1$  y  $\leq 3$ , preferentemente  $\geq 1$  y  $\leq 2$  y más preferentemente de 1.

- 15 Se obtienen resultados particularmente buenos, además, si el grupo carboxilato es un grupo carboxilato de metal alcalino y preferentemente un grupo carboxilato de sodio.

Ejemplos de poliaminas c) son ácido piperazin-2-carboxílico, N-(2-aminoetil)- $\beta$ -alanina, N-(aminoacetil)-aspartato, triptófano, glutamina, lisina e histidina.

- 20 Una realización preferente de la invención, cuando se prepara la dispersión acuosa de poliuretano bloqueada, usa exclusivamente poliaminas que portan grupos carboxilo y/o carboxilato.

Otra realización preferente de la invención, cuando se prepara la dispersión acuosa de poliuretano bloqueada, usa exclusivamente poliaminas que tienen un peso molecular < 1000 g/mol, preferentemente  $\leq 750$  g/mol y más preferentemente  $\leq 500$  g/mol.

- 25 También es ventajoso si la dispersión acuosa de poliuretano bloqueada está hidrofílica exclusivamente de forma aniónica. Esto significa que la dispersión de poliuretano bloqueada no está hidrofílica ni catiónicamente y/o ni iónicamente, es decir, no tiene ninguno de dichos grupos.

- 30 Adicionalmente, cuando se prepara la dispersión acuosa de poliuretano bloqueada de la invención, también es posible que además reaccionen los componentes adicionales siguientes: Polioles con una funcionalidad  $\geq 2$  y  $\leq 6$  y un peso molecular promedio en número de 500 – 6000 g/mol; esto incluye el poliéter, el poliéster y los policarbonatopolioles usados habitualmente y mezclas de los mismos. Polioles con una funcionalidad  $\geq 2$  y  $\leq 6$  y un peso molecular promedio en número < 300 g/mol tales como, por ejemplo, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, etc. Poliaminas y/o polihidrazidas y/o hidrazina sin función carboxilo y con una funcionalidad  $\geq 2$  y  $\leq 6$  y una masa molecular < 250 g/mol tales como, por ejemplo, etilendiamina, 1,6-diaminohexano, isoforondiamina, hidrato de hidrazina, dihidrazida adípica, etc.

- 35 La invención también proporciona una composición de recubrimiento que comprende al menos una dispersión acuosa de poliuretano bloqueada de la invención y una dispersión de poliuretano no reactiva e) y/o un compuesto reactivo con isocianato f).

- 40 Una dispersión de poliuretano no reactiva e) en el presente contexto significa un poliuretano o una poliuretano que está preferentemente en dispersión en agua y que tiene exclusivamente grupos que reaccionan de forma lenta con grupos isocianato. Los grupos que reaccionan de forma lenta con grupos isocianato son preferentemente grupos uretano y/o urea y/o carboxilato y/o sulfonato. De forma concomitante a la operación de producción, es posible que dichas dispersiones tengan cantidades pequeñas de grupos amina terminales.

- 45 Ejemplos de dispersión de poliuretano no reactiva e) son los productos comercializados por Bayer MaterialScience AG siguientes: Impranil, Baybond y Bayhydrol productos de la serie UH, tales como, por ejemplo, Impranil DLS, Impranil DLN, Impranil DLC/F, Baybond PU 406, Baybond PU 330, Bayhydrol UH 340/1, etc.

Compuestos reactivos con isocianato f) para los fines de la invención son compuestos que tienen grupos reactivos con isocianato.

El compuesto reactivo con isocianato f) puede tener una funcionalidad en términos de grupos reactivos con isocianato  $\geq 2$  y  $\leq 6$ , preferentemente  $\geq 3$  y  $\leq 5$  y más preferentemente  $\geq 3$  y  $\leq 4$ .

- 50 Los grupos reactivos con isocianato pueden seleccionarse preferentemente del grupo de OH, SH, NH, NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-NH.

En un desarrollo de la composición de recubrimiento de la invención, el compuesto reactivo con isocianato f) comprende un poliol y más particularmente un poli(acrilato)poliol.

Ejemplos de polioles son los productos comercializados por Bayer MaterialScience AG siguientes: Bayhydrol A (poli(acrilato)polioles), Bayhydrol E (poli(éster)polioles), Bayhydrol U (poli(éster)uretano)polioles).

5 Como poli(acrilato)polioles es posible, más particularmente, usar Bayhydrol A XP 2770 y Bayhydrol A XP 2470.

La composición de recubrimiento de la invención también puede comprender los constituyentes adicionales siguientes: Aditivos para la formulación de composiciones de recubrimiento, tales como agentes de nivelación, agentes humectantes, promotores de la adhesión, espesantes, antioxidantes, pigmentos colorantes, pigmentos, coalescentes, desespumantes, agentes desaireadores, etc. También es posible que otras dispersiones acuosas, no incluidas en e) y f), se mezclen con las dispersiones de la invención. Los ejemplos, a este respecto, son dispersiones de poli(acrilato), dispersiones de poli(acetato de vinilo), dispersiones de poli(estireno-co-butadieno), dispersiones de poli(epoxi), etc.

10

Además, la invención proporciona el uso de una dispersión acuosa de poliuretano) bloqueada de la invención o de una composición de recubrimiento de la invención para producir un recubrimiento.

15 La invención también proporciona un recubrimiento que puede obtenerse usando una dispersión acuosa de poliuretano) bloqueada de la invención o una composición de recubrimiento de la invención.

Un sustrato particularmente adecuado para el recubrimiento es vidrio, metal, materiales textiles en láminas (no tejidos, tejidos, tejidos de punto, materiales coagulados microporosos), cuero, fibras (fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de poliéster, fibras de algodón, etc.), papel, madera y plástico.

20 La invención también proporciona, finalmente, un procedimiento para producir una dispersión acuosa de poliuretano) bloqueada de la invención, en el que el poliisocianato a) se hace reaccionar con el agente de bloqueo b) para dar un poliisocianato parcialmente bloqueado, y el poliisocianato parcialmente bloqueado se hace reaccionar con la poliamina c) para dar una poliuretano) hidrofílica, y este producto se dispersa en agua.

25 En este procedimiento el agente de bloqueo b) puede introducirse inicialmente y añadir el poliisocianato a), o viceversa. Preferentemente, sin embargo, el agente de bloqueo b) se añade al poliisocianato introducido inicialmente a).

En función de su estado de agregación, el agente de bloqueo b) también puede usarse en forma disuelta, por ejemplo en acetona.

30 La temperatura de reacción debe seleccionarse de modo que el equilibrio de la reacción del poliisocianato a) con el agente de bloqueo b) esté desplazado hacia el lado de la formación del poliisocianato bloqueado.

Si se usa un disolvente, se elimina de nuevo mediante destilación después de que haya tenido lugar la dispersión, y en este contexto es preferente usar disolventes que tengan una temperatura de ebullición baja tales como, por ejemplo, acetona, metilacetona o acetato de etilo.

La poliamina c) puede añadirse o bien en forma no diluida o bien en forma disuelta.

35 Cuando se añade la poliamina c) puede añadirse ya una porción del agua también al prepolímero, si la poliamina está en forma de sal.

En el procedimiento de la invención es preferente que el agente de bloqueo b) se use con una fracción  $\geq 75$  % en moles, en base a los grupos isocianato del componente a).

40 También es ventajoso si en el procedimiento de la invención el agente de bloqueo b) se usa en una cantidad tal que la relación de grupos isocianato bloqueados con respecto a los no bloqueados en la dispersión acuosa de poliuretano) bloqueada preparada sea de 2,2:1 a 6,5:1, preferentemente de 2,5:1 a 6:1 y más preferentemente de 3,0:1 a 5,5:1.

En una realización preferente de la invención, el procedimiento de la invención, cuando se prepara la dispersión acuosa de poliuretano) bloqueada, usa exclusivamente poliaminas que portan grupos carboxilo y/o carboxilato.

45 En otra realización preferente de la invención, el procedimiento de la invención, cuando se prepara la dispersión acuosa de poliuretano) bloqueada, usa exclusivamente poliaminas que tienen un peso molecular  $< 1000$  g/mol, preferentemente  $\leq 750$  g/mol y más preferentemente  $\leq 500$  g/mol.

La invención también proporciona una dispersión acuosa de poliuretano) bloqueada que puede obtenerse mediante el procedimiento de la invención.

50 La invención se explicará con más detalle a continuación por medio de ejemplos.

**Productos químicos:**

- 3,5-Dimetilpirazol (DMP): Agente de bloqueo (ALDRICH, DE)  
 Desmodur N3300: Trímero de HDI con una funcionalidad de 3 y un contenido de NCO del 21,8 % (BAYER AG, Leverkusen)
- 5 N-(2-aminoetil)-β-alaninato de sodio (KV 1386): Diamina con función carboxilato para la hidrofiliación (BAYER AG, Leverkusen)  
 N-(2-aminoetilsulfonato) de sodio (sal AAS): Diamina con función sulfonato para la hidrofiliación (BAYER AG, Leverkusen)
- 10 1,4-Butanodiol-2-sulfonato de sodio (polietersulfonato): Diol con función sulfonato para la hidrofiliación (BAYER AG, Leverkusen)  
 Caprolactama: Agente de bloqueo (ALDRICH, DE)  
 Diol de poli(óxido de propileno) (DE 3600): Polieterpoliol con una masa molecular de 2000 g/mol (BAYER AG, Leverkusen)
- 15 Ácido dimetilolpropilónico (DMPA): Diol con función carboxilo para hidrofiliación (ALDRICH, DE)  
 Bayhydur BL XP 2706: Poliisocianato alifático bloqueado acuoso, exento de disolvente, neutralizado con dimetiletanolamina (BAYER AG, Leverkusen)  
 Bayhydur BL XP 2810: Poliisocianato alifático bloqueado acuoso, exento de disolvente (BAYER AG, Leverkusen)  
 Bayhydrol A XP 2770: Poliacrilatopoliol basado en agua (BAYER AG, Leverkusen)  
 Hidróxido de sodio (NaOH) Agente de neutralización (ALDRICH, DE)

20 **Procedimientos:**

- Valoración de NCO: El contenido de NCO se determinó volumétricamente según la norma DIN EN ISO 11909  
 Viscosidad: La viscosidad se determinó usando un viscosímetro Haake a temperatura ambiente (23 °C) con una velocidad de cizallamiento de 45 s-1.
- 25 Contenido de sólidos: la determinación del contenido de sólidos se realizó según una versión modificada con respecto a la norma DIN-EN ISO 3251, debido a que temperaturas de secado altas provocan un desbloqueo parcial y producen un resultado falseado. Se dispuso aproximadamente 1 g de la dispersión en un bote de aluminio y se pesó, seguido por secado a temperatura ambiente durante al menos 6 horas. Después, el producto se secó a 50 °C durante una hora adicional y se determinó de nuevo el peso.
- 30 Intervalo de temperatura para la eliminación de los agentes de bloqueo: El análisis termogravimétrico se realizó en una microtermobalanza TGS-2 (Perkin-Elmer) en atmósfera de gas inerte, con una velocidad de calentamiento de 20 K/min, usando especímenes en forma de película de la dispersión. Con este fin, las dispersiones, con un espesor de película en húmedo de 100 μm, se secaron en una caja de secado a temperatura ambiente y el 0 % de humedad relativa durante 87 horas y se moldearon en forma de película.
- 35 La temperatura indicada en cada caso es la temperatura a la que existe una pérdida marcada de masa como consecuencia de la descomposición térmica de la muestra.
- Resistencia a disolventes: Una pequeña cantidad de los disolventes relevantes (xileno, acetato de metoxipropilo, acetato de etilo o acetona) se dispone en un tubo de ensayo y se dispone un tapón de algodón en la abertura, de modo que se forme una atmósfera saturada con disolvente dentro del tubo de ensayo. Los tubos de ensayo se disponen subsiguientemente con el tapón de algodón sobre la superficie del recubrimiento en la que permanecen durante 5 minutos. Una vez se ha limpiado el disolvente con un trapo, la película se examina para determinar la destrucción/el reblandecimiento/la pérdida de adhesión.
- 40 Esgrafiado: El esgrafiado sobre vidrio tiene lugar según la norma DIN ISO 2409, usando una cuchilla con un espaciado de 1 mm.
- 45 Resistencia a NaOH: Los vidrios recubiertos se almacenaron durante 8 horas a 70 °C en una solución de NaOH al 5 % de dureza, después de lo cual se enjuagaron con agua destilada, se secaron y se examinaron para determinar cambios visuales (defectos, enturbiamiento, etc.) y para determinar si ha habido pérdidas de adhesión (ensayo con la uña del dedo). Una primera inspección provisional se realizó después de exactamente 5 horas.
- 50 Ensayo de alcohol: Los vidrios recubiertos se almacenaron en etanol al 40 % durante 4 horas. La película de recubrimiento no debería ablandarse, separarse o mostrar daños visuales. Ensayo de EDC: Un trozo de algodón empapado con agua de Colonia (*Echt Kölnisch Wasser* (auténtica agua de Colonia; EDC) se aplicó a los vidrios recubiertos y este sistema, cubierto con un recipiente cerrado, se almacenó a temperatura ambiente durante 24 horas. El color no debería correrse (pañó blanco) y la película de recubrimiento no debe mostrar ningún tipo de reblandecimiento (ensayo con la uña del dedo). El tono no debería mostrar ningún cambio visual. El líquido de ensayo no debería mostrar ninguna coloración.
- 55 Ensayo de inmersión: Los vidrios recubiertos se almacenaron en agua de la red pública a 40 °C durante 10 días. Se llevó a cabo una inspección diaria para ver si había habido algún cambio. (reblandecimiento, cambio visual, deslaminado)

**Preparación de las dispersiones:****Ejemplo 1 (de la invención)**

5 En un recipiente de reacción se suspendieron 141,6 g de DMP en 150 g de acetona y se calentaron a 50 °C. El disolvente resultante se mezcló gota a gota con 340,5 g de Desmodur N 3300 y se agitó hasta alcanzar un valor teórico de NCO (= 1,92 %, DIN EN ISO 11909). Después, se dosificaron 45,1 g de KV 1386 en 103 g de agua en el transcurso de 5 minutos, lo que vino seguido por agitación durante 15 minutos. Después de ello, se añadieron 586 g de agua y la acetona se eliminó mediante destilación. Se obtuvo una dispersión acuosa que tenía una viscosidad de 230 mPas y un contenido de sólidos del 45,3 % en peso.

10 Se obtuvo una dispersión de PU estable en almacenamiento para la que el intervalo de temperatura para la eliminación de DMP para liberar los grupos NCO, determinado por medio de análisis gravimétrico, comienza a aproximadamente 97 °C.

**Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)**

15 En un recipiente de reacción se suspendieron 141,6 g de DMP en 150 g de acetona y se calentaron a 50 °C. El disolvente resultante se mezcló gota a gota con 340,5 g de Desmodur N 3300 y se agitó hasta alcanzar un valor teórico de NCO (= 1,92 %). Después, se dosificaron 49,9 g de AAS en 103 g de agua en el transcurso de 5 minutos, lo que vino seguido por agitación durante 15 minutos. Después de ello, se añadieron 586 g de agua y la acetona se eliminó mediante destilación. Se obtuvo una composición en forma de pasta muy viscosa que no es adecuada para recubrimientos.

No se obtuvo una dispersión (el producto era demasiado viscoso).

**Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)**

20 En un recipiente de reacción se suspendieron 141,6 g de DMP en 150 g de acetona y se calentaron a 50 °C. El disolvente resultante se mezcló gota a gota con 340,5 g de Desmodur N 3300 y se agitó hasta alcanzar un valor teórico de NCO (= 1,92 %). Después, se dosificaron 50,5 g de polietersulfonato en 105 g de agua en el transcurso de 5 minutos, lo que vino seguido por agitación durante 15 minutos. Después de ello, se añadieron 420 g de agua y la acetona se eliminó mediante destilación. Se obtuvo una dispersión que en un periodo de tiempo muy corto forma dos fases y que, por lo tanto, no era adecuada para producir recubrimientos.

25 No se obtuvo una dispersión estable (dos fases).

**Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)**

30 En un recipiente de reacción se suspendieron 166,7 g de caprolactama en 150 g de acetona y se calentaron a 50 °C. El disolvente resultante se mezcló gota a gota con 340,5 g de Desmodur N 3300 y se agitó hasta alcanzar un valor teórico de NCO (= 1,85 %). Después, se dosificaron 45,1 g de KV 1386 en 103 g de agua en el transcurso de 5 minutos, lo que vino seguido por agitación durante 15 minutos. Después de ello, se añadieron 448 g de agua y la acetona se eliminó mediante destilación. Se obtuvo una dispersión acuosa que tenía una viscosidad de 970 mPas y un contenido de sólidos del 46,2 % en peso.

35 Se obtuvo una dispersión de PU estable en almacenamiento, pero su intervalo de temperatura para la eliminación de  $\epsilon$ -caprolactama con el fin liberar los grupos NCO, determinado por medio de análisis gravimétrico, comienza solo a aproximadamente 145 °C.

**Ejemplo 5 (de la invención)**

40 En un recipiente de reacción se suspendieron 132 g de DMP y 100 g de DE 3600 en 150 g de acetona y se calentaron a 50 °C. La solución resultante se mezcló gota a gota con 340,5 g de Desmodur N 3300 y se agitó hasta alcanzar un valor teórico de NCO (= 1,68 %). Después, se dosificaron 45,1 g de KV 1386 en 103 g de agua en el transcurso de 5 minutos, lo que vino seguido por agitación durante 15 minutos. Después de ello, se añadieron 448 g de agua y la acetona se eliminó mediante destilación. Se obtuvo una dispersión acuosa que tenía una viscosidad de 970 mPas y un contenido de sólidos del 46,2 % en peso.

45 Se obtuvo una dispersión de PU estable en almacenamiento para la que el intervalo de temperatura para la eliminación de DMP para liberar los grupos NCO, determinado por medio de análisis gravimétrico, comienza a aproximadamente 105 °C.

**Ejemplo 6 (contraejemplo)**

50 En un recipiente de reacción se suspendieron 122 g de DMP y 13,4 g de DMPA en 150 g de acetona y se calentaron a 50 °C. La solución resultante se mezcló gota a gota con 293 g de Desmodur N 3300 y se agitó hasta alcanzar un valor teórico de NCO (= 0,35 %). Subsiguientemente se dosificaron 8 g de NaOH en 471 g de agua en el transcurso de 5 minutos, lo que vino seguido por agitación durante 15 minutos. No pudo realizarse la dispersión completa,

debido a que se formaron depósitos densos en las paredes del recipiente.

No se obtuvo una dispersión (depósitos densos).

**Evaluación:**

5 Los contraejemplos muestran que, según la técnica anterior, no es posible preparar un poliisocianato bloqueado acuoso que tenga grupos carboxilato en una forma exenta de amina. La introducción de funciones carboxilo mediante un diol correspondientemente sustituido, con la neutralización subsiguiente del grupo de ácido carboxílico, no es posible, como muestra el ejemplo 6. Los contraejemplos 2 y 3, en los se introducen grupos SO<sub>3</sub>Na, demuestran que no pueden obtenerse dispersiones con una viscosidad baja mediante esta ruta, necesiándose dichas dispersiones para producir recubrimientos de alta calidad.

10 **Ejemplo de aplicación de recubrimiento de vidrio:**

15 Las composiciones de recubrimiento se produjeron introduciendo inicialmente los aglutinantes y agitando a temperatura ambiente durante algunos minutos. Con fines de ajuste de la viscosidad es posible, opcionalmente, añadir agua. Poco antes de la aplicación se añade la solución de promotor de adhesión de los silanos en dipropilenglicol con agitación. Después de un periodo no inferior a 5 minutos, la formulación se aplica a la placa de vidrio y subsiguientemente se seca a temperatura ambiente durante 10 minutos y después de ello a 180 °C durante 30 minutos.

Poliol	Bayhydrol A XP 2770:		
	Ej. 1	Bayhydrol BL 2810 XP	Bayhydrol BL XP 2706
Reticulante			
Relación de reticulación	NCO=OH=1,0		
<b>FORMULACIÓN</b>			
Bayhydrol A XP 2770, en la forma que se suministró.	55,16	44,54	42,49
Ej. 1	42,24		
Bayhydrol BL 2810 XP, en la forma que se suministró.		53,06	
Bayhydrol BL XP 2706, en la forma que se suministró.			50,61
Agua destilada			4,50
Promotor de la adhesión (1,2 % de silano basado en sólidos de resina)			
Silquest A 189, en la forma que se suministró.	0,26	0,24	0,24
Dynasilan AMEO, en la forma en que se suministró.	0,26	0,24	0,24
Dipropilenglicol	<u>2,08</u>	<u>1,92</u>	<u>1,92</u>
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Poliol	Bayhydrol A XP 2770:		
	Imprafix 2794 XP	Bayhydrol BL 2810 XP	Bayhydrol BL XP 2706
Dureza pendular de König (DIN EN ISO 1522)	199 s	207 s	206 s
Amarilleo b (DIN 6174)	<b>0,3</b>	0,5	0,6
Resistencia a disolventes 5'	0001	0012	0002
Esgrafiado	0	0	0
Resistencia a NaOH:			
5h	<b>0</b>	2	5
8h	<b>0</b>	4	---
Ensayo de alcohol 40 %/4 h	<b>0</b>	2	2
EDC 24 h a TA	2	3	3
Ensayo de inmersión 40 °C	> 10 d	> 10 d	> 10 d
Código de evaluación: 0 = ningún cambio 5 = película destruida			

20 El ejemplo de aplicación anterior muestra que las dispersiones acuosas de poliuretano urea bloqueada de la invención pueden usarse para producir recubrimientos que, con respecto a sistemas conocidos de la técnica anterior, poseen en particular una resistencia más elevada con respecto a bases acuosas (NaOH).

**REIVINDICACIONES**

1. Dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada que puede obtenerse haciendo reaccionar al menos
- 5 a) un poliisocianato,  
 b) un agente de bloqueo para grupos isocianato,  
 c) una poliamina que tenga al menos un grupo carboxilo y/o carboxilato,  
 d) agua,
- comprendiendo el agente de bloqueo b), o consistiendo en, 3,5-dimetilpirazol y empleándose en una fracción de  $\geq 70$  % en moles con respecto a los grupos isocianato del componente a).
- 10 2. Dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el poliisocianato a) tiene una funcionalidad de isocianato  $\geq 2$  y  $\leq 6$ , preferentemente  $\geq 3$  y  $\leq 5$  y más preferentemente  $\geq 3$  y  $\leq 4$ .
3. Dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el poliisocianato a) comprende poliisocianatos alifáticos, preferentemente hexametilendiisocianato y más preferentemente trímeros de hexametilendiisocianato.
- 15 4. Dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** el poliisocianato a) tiene un contenido de grupos NCO del 15 al 30, preferentemente del 18 al 25 y más preferentemente del 20 al 24 % en peso, con respecto al peso molecular promedio en número del poliisocianato.
- 20 5. Dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la poliamina c) tiene una funcionalidad en términos de grupos amina primarios y/o secundarios  $\geq 2$  y  $\leq 6$ , preferentemente  $\geq 2$  y  $\leq 5$  y más preferentemente  $\geq 2$  y  $\leq 3$ .
6. Dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la poliamina c) tiene una funcionalidad de carboxilo y/o de carboxilato  $\geq 1$  y  $\leq 3$ , preferentemente  $\geq 1$  y  $\leq 2$  y más preferentemente de 1.
- 25 7. Dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el grupo carboxilato es un grupo carboxilato de metal alcalino y preferentemente un grupo carboxilato de sodio.
8. Dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** está hidrofílica exclusivamente de forma aniónica.
- 30 9. Medio de recubrimiento que comprende al menos una dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y una dispersión de poliuretano e) no reactiva y/o un compuesto reactivo con isocianato f).
10. Medio de recubrimiento según la reivindicación 9, **caracterizada porque** el compuesto reactivo con isocianato f) tiene una funcionalidad en términos de grupos reactivos con isocianato  $\geq 2$  y  $\leq 6$ , preferentemente  $\geq 3$  y  $\leq 5$  y más preferentemente  $\geq 3$  y  $\leq 4$ .
- 35 11. Medio de recubrimiento según las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizada porque** los grupos reactivos con isocianato están seleccionados del grupo de OH, SH, NH, NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N-NH.
12. Medio de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizada porque** el compuesto reactivo con isocianato f) comprende un poliol y más preferentemente un poliácridatopoliol.
- 40 13. Uso de una dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o de una composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12 para producir un recubrimiento.
14. Recubrimiento que puede obtenerse usando una dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o un medio de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12.
- 45 15. Procedimiento de producción de una dispersión acuosa de poliuretanoarea bloqueada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el poliisocianato a) se hace reaccionar con el agente de bloqueo b) para dar un poliisocianato parcialmente bloqueado, y el poliisocianato parcialmente bloqueado se hace reaccionar con la poliamina c) para dar una poliuretanoarea hidrofílica y que se dispersa en agua.