



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 127**

51 Int. Cl.:

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06025302 .8**

96 Fecha de presentación : **07.12.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1801141**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.06.2007**

54

Título: **Procedimiento para la preparación de compuestos de poliadición.**

30

Prioridad: **20.12.2005 DE 10 2005 060 828**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2011

73

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

72

Inventor/es: **Laas, Hans-Josef;**
Sojka, Bernd;
Grahl, Michael;
Sanders, Josef;
Fischer, Wolfgang y
Halpaap, Reinhard

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 360 127 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

Procedimiento para la preparación de compuestos de poliadición

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la preparación de productos de poliadición, a los productos que pueden obtenerse según este procedimiento, así como a su uso como componentes de partida en la preparación de plásticos de poliuretano.

Como reticulantes sin agentes de bloqueo para barnices en polvo de poliuretano (PUR) altamente resistentes a la intemperie se usan cada vez más compuestos de poliadición que presentan grupos uretdiona. Como principio de reticulación, en estos compuestos se usa la reescisión térmica de las estructuras de uretdiona en grupos isocianato libres y su posterior reacción con un aglutinante hidroxifuncional.

Desde hace tiempo se conoce la preparación de reticulantes para barnices en polvo que contienen grupos uretdiona. Generalmente se realiza mediante la reacción de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos que contienen grupos uretdiona con compuestos difuncionales y dado el caso monofuncionales que llevan grupos reactivos frente a isocianatos. Esta reacción puede realizarse discontinuamente o en un proceso continuo, por ejemplo, en aparatos especiales como, por ejemplo, amasadoras intensivas o mezcladoras estáticas, y a este respecto se acelera preferiblemente usando conjuntamente catalizadores adecuados. Los documentos EP-A 0 045 994 y EP-A 0 045 998 describen, por ejemplo, el uso de compuestos de estaño (II) y estaño (IV) como, por ejemplo, acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), laurato de estaño (II), diacetato de dibutilestaño (IV), dilaurato de dibutilestaño (IV) (DBTL), maleato de dibutilestaño (IV) o diacetato de dioctilestaño (IV) como catalizadores en la preparación de productos de poliadición que contienen grupos uretdiona. El documento EP-A 1 083 209 también menciona, además de los compuesto de estaño etilcaproato de estaño (II) y palmitato de estaño (II), compuesto de cinc como, por ejemplo, cloruro de cinc y 2-etilcaproato de cinc, sales metálicas como, por ejemplo, cloruro de hierro (III) o glicolato de molibdeno, y aminas terciarias como, por ejemplo, trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano y N,N'-dimetilpiperazina como catalizadores adecuados para acelerar la reacción de uretanización.

Los reticulantes para barnices en polvo de uretdiona disponibles hoy comercialmente se preparan generalmente bajo catálisis con DBTL.

Un sector de aplicación principal para los reticulantes para barnices en polvo de uretdiona son barnices en polvo que en el curado dan superficies mate o semimate. Tales barnices en polvo mate sirven, por ejemplo, para el recubrimiento de muebles de oficina, aparatos eléctricos y electrónicos, aparatos domésticos o piezas montadas para vehículos. Para el recubrimiento de partes de fachadas frecuentemente tampoco se desean sistemas de barnices brillantes fuertemente reflectantes.

Un procedimiento usual para la formulación de barnices en polvo mate de poliuretano consiste en la extrusión conjunta (procedimiento de "un solo paso" ("one-shot")) de dos aglutinantes en polvo de poliéster hidroxifuncionales, que presentan índices de OH muy diferentes y, por tanto, reactividades diferentes, con un reticulante para barniz en polvo de uretdiona a base de IPDI (véase, por ejemplo, P. Thometzek y col.: "Tailor-made Polyurethane Powders for High-quality Coatings", PCE Powder Coating Europe 2000, Ámsterdam, Los Países bajos, 19 – 20 de enero de 2000). En función del tipo y la relación cuantitativa de los polioles usados pueden obtenerse de forma fidedigna y reproducible recubrimientos en polvo con excelente nivelado y valores de brillo a 60° del 15 al 20 % que muestran las buenas resistencias mecánicas y químicas conocidas de los barnices en polvo de poliuretano.

Según este principio, usando los endurecedores para barnices en polvo de uretdiona disponibles en el mercado en combinación con componentes de aglutinante seleccionados pueden incluso formularse barnices en polvo con valores de brillo a 60° inferiores al 10 %. No obstante, estas formulaciones especiales son perceptiblemente susceptibles a variaciones de calidad ya bajas de los materiales de partida usados y frecuentemente sólo son difíciles de reproducir en lo referente a su grado de brillo.

Por tanto, era objetivo de la presente invención poner a disposición nuevos compuestos de poliadición que presentaran grupos uretdiona a partir de los cuales pudieran formularse barnices en polvo en combinación con dos poliolésteres de diferente reactividad según el procedimiento de "un solo paso" ("one-shot") que condujeran a recubrimientos de brillo claramente más bajo que lo que era posible con los endurecedores para barnices en polvo de uretdiona conocidos hasta la fecha y que de esta manera también garantizaran una seguridad de reproducción suficiente para formulaciones de barnices en polvo extremadamente mates.

Este objetivo ha podido alcanzarse ahora poniendo a disposición el nuevo procedimiento descrito más detalladamente a continuación y los nuevos productos que pueden obtenerse según este procedimiento. El

procedimiento según la invención descrito más detalladamente a continuación se basa en la sorprendente observación de que, después de la extrusión conjunta con dos aglutinantes para barnices en polvo de diferente índice de OH, reticulantes para barnices en polvo de uretdiona sin agentes de bloqueo que se prepararon en presencia de catalizadores que contenían bismuto dan barnices en polvo que conducen a un brillo claramente más bajo en la misma formulación de barniz que los reticulantes para barnices en polvo de uretdiona de igual composición bruta disponibles hasta la fecha preparados bajo catálisis con DBTL.

Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de productos de poliadición que contienen grupos uretdiona mediante reacción de

A) poliisocianatos que presentan grupos uretdiona de una funcionalidad de isocianato promedio de al menos 2,0, dado el caso usando conjuntamente

B) otros diisocianatos y/o poliisocianatos en una cantidad de hasta el 70 % en peso, referido al peso total de los componentes A) y B), con

C) mezclas de polioles, tratándose de mezclas de polidiolésteres del intervalo de peso molecular 134 a 1200 con hasta el 80 % en peso, referido al peso total de los polioles C) usados, de dioles simples del intervalo de peso molecular 62 a 300 y dado el caso

D) otros compuestos monofuncionales reactivos frente a grupos isocianato en una cantidad de hasta el 40 % en peso, referido al peso total de los componentes C) y D),

manteniéndose una relación de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato de 1,8:1 a 0,6:1, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de al menos un catalizador que contiene bismuto.

A este respecto es asombroso que puedan obtenerse capas de barniz sólo con los reticulantes para barnices en polvo de uretdiona preparados según la invención usando catalizadores que contienen bismuto que hacen que pueda conseguirse de forma reproducible un grado de matidez de barnices en polvo que no podía alcanzarse hasta la fecha. Esta propiedad no se ha correlacionado hasta la fecha con los parámetros de materia detectables del reticulante.

También son objeto de la invención los productos de poliadición que contienen grupos uretdiona que pueden obtenerse según este procedimiento, así como su uso como componentes de partida en la preparación de plásticos de poliuretano, especialmente como componentes de reticulante en barnices en polvo de poliuretano termoendurecibles.

Finalmente, también es objeto de la invención el uso de los productos de poliadición que contienen grupos uretdiona que pueden obtenerse según la invención en combinación con al menos un poliol de un índice de OH de 20 a 40 mg de KOH/g y al menos un poliol de un índice de OH de 200 a 300 mg de KOH/g para la preparación de recubrimientos en polvo con superficie mate.

Los compuestos de partida A) para el procedimiento según la invención son poliisocianatos discretos que presentan grupos uretdiona de una funcionalidad de isocianato promedio de al menos 2,0 como pueden obtenerse de una manera en sí conocida mediante dimerización catalítica de una parte de los grupos isocianato de diisocianatos simples y preferiblemente posterior separación del exceso de diisocianato sin reaccionar, por ejemplo, mediante destilación de película. Para la preparación de los compuestos de partida A) son adecuados diisocianatos discretos con grupos isocianato alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente unidos que pueden prepararse según procedimientos discretos, por ejemplo, mediante fosgenación o en una manera libre de fosgeno, por ejemplo, mediante escisión de uretanos. Diisocianatos de partida adecuados son, por ejemplo, aquellos del intervalo de peso molecular 140 a 400 como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 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, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato; IPDI), 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3-dimetildidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildidiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetil-1,1'-bi(ciclohexilo), 4,4'-diisocianato-2,2',5,5'-tetrametil-1,1'-bi(ciclohexilo), 1,8-diisocianato-p-mentano, 1,3-diisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI), bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenil)-carbonato, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluidendiisocianato, así como mezclas discretas de estos isómeros, difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato y naftilén-1,5-diisocianato, así como mezclas discretas de aquellos diisocianatos. Otros diisocianatos adecuados también se encuentran

además, por ejemplo, en Justus Liebigs Annalen der Chemie, tomo 562 (1949) pág. 75 -136.

Como catalizadores para la preparación de los compuestos de partida A) a partir de los diisocianatos mencionados son adecuados en principio todos los compuestos que catalizan la dimerización de grupos isocianato como, por ejemplo, fosfinas orgánicas terciarias del tipo mencionado en el documento US-A 4 614 785, columna 4, líneas 11 a 47, o los documentos DE-A 1 934 763 y 3 900 053, tris-(dialquilamino)-fosfinas del tipo mencionado en los documentos DE-A 3 030 513, DE-A 3 227 779 y DE-A 3 437 635, piridinas sustituidas del tipo mencionado en los documentos DE-A 1 081 895 y DE-A 3 739 549, azolatos del tipo mencionado en los documentos WO 02/092657, WO 03/093246 y WO 04/005364 o imidazoles o bencimidazoles sustituidos del tipo mencionado en el documento EP-A 0 417 603.

5
10 Compuestos de partida A) preferidos para el procedimiento según la invención son poliisocianatos que presentan grupos uretdiona a base de diisocianatos con grupos isocianato alifática y/o cicloalifáticamente unidos del tipo mencionado anteriormente a modo de ejemplo o mezclas de aquellos poliisocianatos.

Se prefiere especialmente el uso de poliisocianatos que presentan grupos uretdiona a base de HDI, IPDI, 2,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

15 En la preparación en sí conocida de los poliisocianatos que presentan grupos uretdiona mediante dimerización catalítica de los diisocianatos mencionados a modo de ejemplo, al mismo tiempo que la reacción de dimerización frecuentemente se realiza en una extensión secundaria una reacción de trimerización con formación de poliisocianatos superiores a difuncionales que presentan grupos isocianurato, lo que implica que la funcionalidad NCO media del componente A), referido a los grupos NCO libres, se encuentre preferiblemente en 2,0 a 2,5.

20 Dado el caso, en el procedimiento según la invención pueden usarse conjuntamente otros diisocianatos y/o poliisocianatos B). A este respecto se trata, por ejemplo, de los diisocianatos monoméricos anteriormente descritos adecuados para la preparación de los compuestos de partida A) con grupos isocianato alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente unidos o mezclas discrecionales de aquellos diisocianatos, así como poliisocianatos con estructura isocianurato, uretano, alofanato, biuret y/u oxadiazintriona preparados mediante modificación de estos diisocianatos monoméricos como se describen a modo de ejemplo, por ejemplo, en los documentos DE-A 1 670 666, DE-A 3 700 209, DE-A 3 900 053, EP-A 0 336 205 y EP-A 0 339 396.

Estos diisocianatos y/o poliisocianatos B) se usan conjuntamente, si están presentes, en cantidades de hasta el 70 % en peso, preferiblemente de hasta el 50 % en peso, referido al peso total de los componentes A) y B).

30 Mezclas de los componentes de partida A) y B) adecuadas para el procedimiento según la invención también representan disoluciones de poliisocianatos que presentan grupos uretdiona en diisocianatos monoméricos como se obtienen en la preparación anteriormente descrita de los compuestos de partida A) cuando se omite la separación de los diisocianatos en exceso sin reaccionar después de la dimerización catalítica proporcional. En este caso, la proporción de diisocianatos B) de la cantidad total de los componentes de partida A) y B) también puede ascender a hasta el 70 % en peso.

35 Componentes de partida B) preferidos que dado el caso pueden usarse conjuntamente en el procedimiento según la invención representan diisocianatos y poliisocianatos con grupos isocianato alifática y/o cicloalifáticamente unidos. Se prefiere especialmente el uso de HDI monomérico, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano o poliisocianatos de estos diisocianatos con estructura isocianurato.

40 Dioles simples adecuados del intervalo de peso molecular 62 a 300 del componente C) son, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isoméricos, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 4,4'-(1-metiletiliden)-bisciclohexanol, pero también ésterdolos o éterdolos simples como, por ejemplo, éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico, dietilenglicol o dipropilenglicol.

45 Polidilolésteres adecuados como componentes de polioliol C) son, por ejemplo, aquellos que pueden prepararse de un modo y manera en sí conocido mediante reacción de alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo, alcoholes polihidroxílicos simples del intervalo de peso molecular 62 a 400 como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isoméricos, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 4,4'-(1-metiletiliden)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol o 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-isocianurato, pero también ésteralcoholes o éteralcoholes simples como, por ejemplo, éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico, dietilenglicol o dipropilenglicol, con cantidades inferiores a la equivalente de ácidos carboxílicos polibásicos, anhídridos de ácidos carboxílicos correspondientes, ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores o lactonas.

Los ácidos o derivados de ácidos usados para la preparación de los polidiolésteres pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática y/o aromática y estar, dado el caso, por ejemplo, sustituidos con átomos de halógeno, sin sustituir y/o insaturados. Ejemplos de ácidos adecuados son, por ejemplo, ácidos carboxílicos polibásicos del intervalo de peso molecular 118 a 300 o sus derivados como, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácidos grasos dímeros y trímeros, éster dimetilico de ácido tereftálico y éster bis-glicólico de ácido tereftálico.

Para la preparación de los polidiolésteres también pueden usarse mezclas discrecionales de estos compuestos de partida mencionados a modo de ejemplo.

Un tipo de polidiolésteres usado preferiblemente como componente de poliol C) es aquél que puede prepararse de una manera en sí conocida con apertura de anillo a partir de lactonas y alcoholes polihidroxílicos simples como, por ejemplo, los mencionados anteriormente a modo de ejemplo, como moléculas iniciadoras. Lactonas adecuadas para la preparación de estos poliolésteres son, por ejemplo β -propiolactona, γ -butirolactona, γ - y δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona o mezclas discrecionales de aquellas lactonas.

En el procedimiento según la invención también pueden usarse conjuntamente dado el caso otros compuestos D) monofuncionales reactivos frente a grupos isocianato. A este respecto se trata especialmente de monoaminas alifáticas o cicloalifáticas simples como metilamina, etilamina, n-propilamina, isopropilamina, las butilaminas, pentilaminas, hexilaminas y octilaminas isoméricas, n-dodecilamina, n-tetradecilamina, n-hexadecilamina, n-octadecilamina, ciclohexilamina, las metilciclohexilaminas isoméricas, así como aminometilciclohexano, monoaminas secundarias como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, diisobutilamina, bis(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina, así como diciclohexilamina o monoalcoholes como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, sec-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, n-decanol, n-dodecanol, n-tetradecanol, n-hexadecanol, n-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos, así como hidroximetilciclohexano.

Si están presentes, estos compuestos D) monofuncionales se usan en cantidades de hasta el 40 % en peso, preferiblemente del 25 % en peso, referido a la cantidad total de compuestos de partida C) y D) reactivos frente a isocianatos.

Compuestos de partida D) preferidos para el procedimiento según la invención son los monoalcoholes alifáticos o cicloalifáticos simples del tipo mencionado.

En el procedimiento según la invención, los poliisocianatos A) que presentan grupos uretdiona, dado el caso usando conjuntamente otros diisocianatos y/o poliisocianatos B), se hacen reaccionar con los polioles C) y dado el caso otros compuestos D) monofuncionales reactivos frente a isocianatos en presencia de al menos un catalizador que contiene bismuto.

En el caso de estos catalizadores se trata de compuestos inorgánicos u orgánicos discrecionales del bismuto, por ejemplo, óxido de bismuto (III), sulfuro de bismuto (III), nitrato de bismuto (III), carbonato de bismuto (III) básico, sulfato de bismuto (III), fosfato de bismuto (III), molibdato de bismuto (III), vanadato de bismuto (III), titanato de bismuto (III), circonato de bismuto (III), borato de bismuto, halogenuros de bismuto como, por ejemplo, cloruro de bismuto (III), bromuro de bismuto (III), yoduro de bismuto (III), fluoruro de bismuto (III) y de bismuto (V), oxihalogenuros de bismuto (III) como, por ejemplo, oxiclорuro de bismuto (III), oxiyoduro de bismuto (III) y oxifluoruro de bismuto (III), bismutato de sodio, carboxilatos de bismuto (III) como, por ejemplo, acetato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto (III), octoato de bismuto (III), neodecanoato de bismuto (III), oleato de bismuto (III), subgalato de bismuto (III), subsalicilato de bismuto, lactato de bismuto, citrato de bismuto (III), benzoato de bismuto, oxalato de bismuto, succinato de bismuto y tartratos de bismuto, oxoacetato de bismuto (III), trifluorometanosulfonato de bismuto (III), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de bismuto (III), hexafluoroacetilacetato de bismuto (III), β -naftol de bismuto, trimetilbismuto, tributilbismuto, trifenilbismuto, difenilmetilbismuto, tris-(2-metoxifenil)-bismuto, tris(4-etoxifenil)bismuto, tris(4-tolil)bismuto, 2-etilhexano-diisopropóxido de bismuto, isopropóxido de bis(2-etilhexiloxi)bismuto, terc-pentóxido de bismuto (III), etóxido de bismuto, N-propóxido de bismuto, isopropóxido de bismuto, N-butóxido de bismuto, 2-metoxietóxido de bismuto, diacetato de trifenilbismuto, dicloruro de trifenilbismuto, dicloruro de tris(2-metoxifenil)bismuto, carbonato de trifenilbismuto, N,N-dimetilditiocarbamato de bismuto o mezclas discrecionales de aquellos compuestos.

Catalizadores preferidos son carboxilatos de bismuto (III) del tipo mencionado anteriormente a modo de ejemplo, especialmente sales de bismuto de ácidos monocarboxílicos alifáticos con hasta 16 átomos de carbono en el resto alifático. Se prefiere muy especialmente el uso de 2-etilhexanoato de bismuto (III), octoato de bismuto (III) y/o neodecanoato de bismuto (III).

Estos catalizadores se usan en el procedimiento según la invención en cantidades del 0,001 al 2,0 % en peso, preferiblemente del 0,01 al 0,2 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de partida usados.

Además de los catalizadores que contienen bismuto esenciales según la invención, en el procedimiento según la invención también pueden usarse conjuntamente dado el caso otros catalizadores, por ejemplo, los catalizadores conocidos habituales de la química de los poliuretanos como, por ejemplo, aminas terciarias como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro (III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octanoato de estaño (II), etilcaproato de estaño (II), dilaurato de dibutylestaño (IV) y glicolato de molibdeno.

Si están presentes, estos catalizadores adicionales se usan en una cantidad de hasta el 1,6 % en peso, preferiblemente hasta el 0,16 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de partida usados, con la condición de que la cantidad total de todos los catalizadores usados en el procedimiento según la invención ascienda al 0,001 al 2,0 % en peso, preferiblemente al 0,01 al 0,2 % en peso, ascendiendo la proporción de los catalizadores que contienen bismuto esenciales según la invención, basada en esta cantidad total de los catalizadores, a al menos el 20 % en peso.

Otros coadyuvantes y aditivos que dado el caso pueden añadirse a los compuestos de partida en el procedimiento según la invención son, por ejemplo, los agentes nivelantes conocidos de la tecnología de los barnices en polvo como, por ejemplo, poli(acrilatos de butilo) o aquellos a base de polisiliconas, agentes fotoprotectores como, por ejemplo, aminas estéricamente impedidas, absorbentes de UV como, por ejemplo, benzotriazoles o benzofenonas, así como estabilizadores del color contra el riesgo de amarilleamiento debido a la sobrecocción como, por ejemplo, sustituyentes dado el caso inertes que presentan trialkil-, triaril- y/o trisalkilfenilfosfitos.

Para la realización del procedimiento según la invención, los poliisocianatos A) que presentan grupos uretdiona, dado el caso usando conjuntamente otros diisocianatos y/o poliisocianatos B), se hacen reaccionar con los polioles C) y dado el caso otros compuestos D) monofuncionales reactivos frente a isocianatos en presencia de un catalizador que contiene bismuto en un proceso discontinuo o continuo, por ejemplo, en aparatos especiales como, por ejemplo, amasadoras intensivas o mezcladoras estáticas, en la relación de equivalentes mencionada de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato de 1,8 : 1 a 0,6 : 1, preferiblemente 1,6 : 1 a 0,8 : 1, a una temperatura de reacción de 40 a 200 °C, con especial preferencia de 60 a 180 °C, preferiblemente hasta alcanzar el contenido de NCO teóricamente calculado.

La reacción se realiza preferiblemente sin disolventes en la masa fundida, pero evidentemente también puede realizarse en un disolvente inerte a grupos isocianato adecuado. Disolventes adecuados para esta manera de proceder menos preferida son, por ejemplo, los disolventes para barnices habituales en sí conocidos como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de éter monometílico o monoetílico de etilenglicol, acetato de 1-metoxi-2-propilo, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno o sus mezclas, pero también disolventes como diacetato de propilenglicol, éter dimetílico de dietilenglicol, acetato de éter etílico y butílico de dietilenglicol, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas de aquellos disolventes.

Estos disolventes dado el caso usados conjuntamente deben separarse del producto de procedimiento según la invención después de realizarse la reacción con ayuda de procedimientos adecuados, por ejemplo, mediante precipitación y una simple filtración con succión, secado por pulverización o extrusión en masa fundida en un husillo de evaporación.

Independientemente del tipo de realización, en el procedimiento según la invención se obtienen compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona con un contenido de grupos isocianato libres (calculado como NCO; peso molecular = 42) en función de la relación de equivalentes seleccionada de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato del 0 al 6,0 % en peso, preferiblemente del 0 al 5,0 % en peso, con especial preferencia del 0 al 4,0 % en peso, un contenido de grupos uretdiona (calculada como peso molecular de $C_2N_2O_2 = 84$) del 3 al 25 % en peso, preferiblemente del 5 al 17 % en peso, con especial preferencia del 6 al 17 % en peso, y un contenido de diisocianatos monoméricos inferior al 1,0 % en peso, preferiblemente inferior al 0,5 % en peso, con especial preferencia inferior al 0,3 % en peso, que son sólidos por debajo de 40 °C y líquidos por encima de 125 °C y presentan especialmente un punto de fusión o intervalo de fusión determinado según termoanálisis diferencial (DTA) que se encuentra dentro de un intervalo de temperatura de 40 a 110 °C, con especial preferencia dentro del intervalo de temperatura de 50 a 100 °C.

Los compuestos de poliadición según la invención representan valiosos materiales de partida para la preparación de plásticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato. Se usan especialmente como componentes de reticulantes en barnices en polvo de PUR sin agentes de bloqueo termoendurecibles, obteniéndose en función de los correactantes elegidos recubrimientos de alto brillo a mate profundo que presentan

5 las resistencias químicas y mecánicas muy conocidas de los barnices en polvo de poliuretano. En comparación con los reticulantes para barnices en polvo de uretdiona análogamente sintetizados disponibles hasta la fecha que se prepararon sin catalizar o, por ejemplo, bajo catálisis con DBTL, los productos del procedimiento según la invención destacan especialmente por grados de brillo claramente más bajos en los barnices en polvo mate que pueden obtenerse según el llamado procedimiento de "un solo paso" ("one-shot"). Simultáneamente se influye en el brillo de formulaciones de alto brillo, pero no negativamente.

10 Correagentes adecuados para la preparación de barnices en polvo sin agentes bloqueo para los compuestos de poliadición según la invención son en principio todos los aglutinantes conocidos de la tecnología de los barnices en polvo con grupos reactivos frente a isocianatos como, por ejemplo, grupos hidroxilo, carboxilo, amino, tiol, uretano o urea. Sin embargo, preferiblemente se usan aglutinantes para barnices en polvo hidroxifuncionales que son sólidos por debajo de 40 °C y líquidos por encima de 130 °C. Las temperaturas de reblandecimiento de estas resinas hidroxifuncionales - determinadas según termoanálisis diferencial (DTA) - se encuentran preferiblemente dentro del intervalo de temperaturas de 30 a 120 °C, con especial preferencia dentro del intervalo de temperaturas de 35 a 110 °C.

15 Sus índices de hidroxilo se encuentran en general entre 15 y 350, preferiblemente entre 20 y 300, y su peso molecular promedio (que puede calcularse a partir de la funcionalidad y el contenido de hidroxilo) en general entre 500 y 12.000, preferiblemente entre 700 y 7.000.

20 Los aglutinantes para barnices en polvo de este tipo son, por ejemplo, poliésteres, poliacrilatos o poliuretanos que contienen grupos hidroxilo como se describen en las publicaciones del estado de la técnica anteriormente mencionadas, por ejemplo, los documentos EP-A 0 045 998 o EP-A 0 254 152, pero también mezclas discretivas de aquellas resinas.

25 Los compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona según la invención se usan ventajosamente en combinación con mezclas de aglutinantes constituidas por al menos un poliol de un índice de OH de 20 a 40 mg de KOH/g y al menos un poliol de un índice de OH de 200 a 300 mg de KOH/g para la preparación de recubrimientos en polvo con superficie mate.

Por tanto, también es objeto de la presente invención el uso de productos de poliadición que contienen grupos uretdiona que pueden obtenerse mediante reacción de

A) poliisocianatos que presentan grupos uretdiona de una funcionalidad de isocianato promedio de al menos 2,0, dado el caso usando conjuntamente

30 B) otros diisocianatos y/o poliisocianatos distintos de A en una cantidad de hasta el 70 % en peso, referido al peso total de los componentes A) y B), con

C*) polioles del intervalo de peso molecular de 62 - 2000 con una funcionalidad (promedio) de al menos 2,0 o mezclas de polioles y dado el caso

35 D) otros compuestos monofuncionales reactivos frente a grupos isocianato en una cantidad de hasta el 40 % en peso, referido al peso total de los componentes C*) y D),

manteniéndose una relación de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato de 1,8:1 a 0,6:1, caracterizado porque la reacción se realiza en presencia de al menos un catalizador que contiene bismuto,

40 en combinación con al menos un poliol de un índice de OH de 20 a 40 mg de KOH/g y al menos un poliol de un índice de OH de 200 a 300 mg de KOH/g para la preparación de recubrimientos en polvo con superficie mate.

45 Polioles C*) adecuados son, por ejemplo, alcoholes polihidroxílicos simples del intervalo de peso molecular 62 a 400 como, por ejemplo, 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isoméricos, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 4,4'-(1-metiletilideno)-bisciclohexanol, 1,2,3-propanotriol, 1,1,1-trimetiloletano, 1,2,6-hexanotriol, 1,1,1-trimetilolpropano, 2,2-bis(hidroximetil)-1,3-propanodiol o 1,3,5-tris(2-hidroxietil)-isocianurato, pero también ésteralcoholes o éteralcoholes simples como, por ejemplo, éster neopentilglicólico de ácido hidroxipiválico, dietilenglicol o dipropilenglicol.

También son compuestos de partida C*) adecuados los compuestos polihidroxílicos en sí conocidos del tipo poliéster, policarbonato, poliéstercarbonato o poliéter.

50 Poliolésteres adecuados como componentes de poliol C*) son, por ejemplo, aquellos de un peso molecular

- promedio que puede calcularse a partir de la funcionalidad y el índice de hidroxilo de 200 a 2000, preferiblemente de 250 a 1500, con un contenido de grupos hidroxilo del 1 al 21 % en peso, preferiblemente del 2 al 18 % en peso, que pueden prepararse de un modo y manera en sí conocido mediante reacción de alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo, los anteriormente mencionados del intervalo de peso molecular 62 a 400, con cantidades inferiores a la equivalente de ácidos carboxílicos polibásicos, anhídridos de ácidos carboxílicos correspondientes, ésteres de ácidos policarboxílicos correspondientes de alcoholes inferiores o lactonas.
- Los ácidos o derivados de ácidos usados para la preparación de los poliésteres pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática y/o aromática y estar, dado el caso, por ejemplo, sustituidos con átomos de halógeno y/o insaturados. Ejemplos de ácidos adecuados son, por ejemplo, ácidos carboxílicos polibásicos del intervalo de peso molecular 118 a 300 o sus derivados como, por ejemplo, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácidos grasos dímeros y trímeros, éster dimetilico de ácido tereftálico y éster bis-glicólico de ácido tereftálico.
- Para la preparación de los poliésteres también pueden usarse mezclas discrecionales de estos compuestos de partida mencionados a modo de ejemplo.
- Un tipo de poliésteres usado preferiblemente como componente de polioli C*) es aquél que puede prepararse de una manera en sí conocida con apertura de anillo a partir de lactonas y alcoholes polihidroxílicos simples como, por ejemplo, los mencionados anteriormente a modo de ejemplo, como moléculas iniciadoras. Lactonas adecuadas para la preparación de estos poliésteres son, por ejemplo β -propiolactona, γ -butirolactona, γ - y δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona o mezclas discrecionales de aquellas lactonas.
- Compuestos polihidroxílicos del tipo policarbonato adecuados como polioles C*) representan especialmente los polidicarbonatos en sí conocidos que pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de alcoholes dihidroxílicos, por ejemplo, aquellos que se han mencionado anteriormente a modo de ejemplo en la lista de los alcoholes polihidroxílicos del intervalo de peso molecular 62 a 400 con diarilcarbonatos como, por ejemplo, difenilcarbonato, con dialquilcarbonatos como, por ejemplo, dimetilcarbonato, o fosgeno.
- Compuestos polihidroxílicos del tipo poliéstercarbonato adecuados como polioles C*) son especialmente los dioles que presentan grupos éster y grupos carbonato en sí conocidos que pueden obtenerse, por ejemplo, según la exposición de los documentos DE-A 1 770 245 o WO 03/002630 mediante reacción de alcoholes dihidroxílicos con lactonas del tipo mencionado anteriormente a modo de ejemplo, especialmente ϵ -caprolactona, y posterior reacción de los polidicarbonatos formados a este respecto con difenilcarbonato o dimetilcarbonato.
- Poliésteres adecuados como polioles C*) son especialmente aquellos de un peso molecular promedio que puede calcularse a partir de la funcionalidad y el índice de hidroxilo de 200 a 2000, preferiblemente de 250 a 1500, con un contenido de grupos hidroxilo del 1,7 al 25 % en peso, preferiblemente del 2,2 al 20 % en peso, que son accesibles de una manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. Para la preparación de estos poliésteres, como moléculas iniciadoras pueden usarse alcoholes polihidroxílicos discrecionales como los anteriormente descritos del intervalo de peso molecular 62 a 400. Óxidos de alqueno adecuados para la reacción de alcoxilación son especialmente óxido de etileno y óxido de propileno que pueden usarse en orden discrecional o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.
- También son poliésteres adecuados los polioxitetrametilenglicoles en sí conocidos que pueden obtenerse mediante polimerización de tetrahidrofurano, por ejemplo, según Angew. Chem. 72, 927 (1960).
- Como compuestos de partida C*) también son adecuados dioles diméricos que pueden prepararse de una manera en sí conocida, por ejemplo, mediante hidrogenación de ácidos grasos dímeros y/o sus ésteres según el documento DE-A 1 768 313 u otros procedimientos descritos en el documento EP-A 0 720 994, página 4, línea 33 a línea 58.
- Compuestos de partida C*) preferidos para el procedimiento según la invención son los alcoholes polihidroxílicos simples anteriormente mencionados del intervalo de peso molecular 62 a 400, los poliésteres o polidicarbonatos mencionados, así como mezclas discrecionales de estos componentes de polioli.
- Sin embargo, con especial preferencia se usan los dioles mencionados anteriormente dentro de la lista de los alcoholes polihidroxílicos simples del intervalo de peso molecular 62 a 300, polidicarbonatos o polidicarbonatos del intervalo de peso molecular 134 a 1200 o sus mezclas.
- Compuestos de partida C*) muy especialmente preferidos para el procedimiento según la invención son mezclas de los polidicarbonatos mencionados con hasta el 80 % en peso, preferiblemente hasta el 60 % en peso, referido al peso total de los polioles usados C*), de dioles simples del intervalo de peso molecular 62 a 300.

Para la preparación de un barniz en polvo listo para uso, los compuestos de poliadición según la invención se mezclan con aglutinantes para barnices en polvo hidroxifuncionales adecuados, dado el caso se añaden otros coadyuvantes y aditivos como, por ejemplo, catalizadores, pigmentos, cargas o agentes nivelantes, y se combinan, por ejemplo, en prensas extrusoras o amasadoras a temperaturas por encima del intervalo de fusión de los componentes individuales, por ejemplo, a una temperatura de 70 a 130 °C, preferiblemente de 70 a 110 °C, dando un material homogéneo.

Los compuestos de poliadición según la invención y los aglutinantes hidroxifuncionales se usan a este respecto en aquellas relaciones cuantitativas que por cada grupo hidroxilo se supriman 0,6 a 2,0, preferiblemente 0,6 a 1,8, con especial preferencia 0,8 a 1,6 grupos isocianato, entendiéndose por grupos isocianato en los compuestos de poliadición según la invención la suma de los grupos isocianato presentes en forma dímera como grupos uretdiona y grupos isocianato libres.

En el caso de los catalizadores que dado el caso van a usarse conjuntamente para acelerar el curado se trata, por ejemplo, de los compuestos habituales conocidos de la química de los poliuretanos como ya se describieron anteriormente como catalizadores que dado el caso van a usarse conjuntamente en el procedimiento según la invención para acelerar la reacción, de amidinas del tipo mencionado en el documento EP-A 0 803 524, carboxilatos, alcoholatos dialquilmetalicos o acetilacetatos metalicos del tipo mencionado en el documento EP-B 1 137 689, carboxilatos de amonio del tipo mencionado en el documento EP-A 1 475 399, hidróxidos o alcoholatos metalicos del tipo mencionado en el documento EP-A 1 475 400, hidróxidos o fluoruros de amonio del tipo mencionado en el documento EP-A 1 522 548 o mezclas discrecionales de aquellos catalizadores. Además, los compuestos que contienen bismuto anteriormente mencionados esenciales como catalizadores para el procedimiento según la invención también pueden usarse dado el caso conjuntamente como catalizadores de curado en la preparación de los barnices en polvo.

Estos catalizadores pueden añadirse dado el caso en cantidades del 0,01 al 5,0 % en peso, preferiblemente del 0,05 al 2,0 % en peso, referido a la cantidad total de aglutinante orgánico, es decir, compuestos de poliadición según la invención en combinación con los aglutinantes para barnices en polvo hidroxifuncionales, pero excluidos los otros coadyuvantes y aditivos dado el caso usados.

No obstante, en el caso del uso también según la invención de los compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona que se obtienen según el procedimiento según la invención en combinación con mezclas de aglutinantes de índice de OH muy diferentes para la preparación de recubrimientos en polvo con superficie mate, el uso conjunto de catalizadores de curado es menos preferido ya que el grado de brillo no puede reducirse más ni mediante la adición de catalizadores que contienen bismuto ni de otros catalizadores de PUR como, por ejemplo, DBTL. Por el contrario, como muestran los ejemplos de realización, una catálisis de estas formulaciones de barnices en polvo mate es incluso desventajosa, ya que el brillo aumenta claramente al aumentar la concentración de catalizador.

La masa extruída se muele dando un barniz en polvo después de enfriarse hasta temperatura ambiente y después de una trituration previa adecuada, por ejemplo, mediante desmenuzando o corte, y se libera mediante tamizado de las proporciones de grano superiores al tamaño de grano deseado, por ejemplo, superiores a 0,1 mm.

Las formulaciones de barnices en polvo así preparadas pueden aplicarse sobre los sustratos que van a recubrirse según procedimientos de aplicación de polvo habituales como, por ejemplo, pulverización electrostática de polvo o sinterización en lecho fluidizado. El curado de los revestimientos se realiza mediante calentamiento hasta temperaturas de 100 a 220 °C, pero preferiblemente a temperaturas bajas de 110 a 160 °C para barnices en polvo de poliuretano, con especial preferencia a temperaturas de 120 a 150 °C, por ejemplo, durante un periodo de tiempo de aproximadamente 5 a 60 minutos.

Se obtienen recubrimientos duros y elásticos con buena resistencia a disolventes y a productos químicos que destacan por un excelente nivelado, pudiendo ajustarse discrecionalmente el brillo de altamente brillante a mate profundo mediante la selección de correactantes adecuados.

Los siguientes ejemplos sirven para la explicar adicionalmente la invención. Todos los datos en porcentaje se refieren al peso.

Ejemplos

A continuación, todos los datos en porcentaje se refieren, con excepción del valor de brillo, al peso. Los contenidos de grupos uretdiona especificados se determinaron mediante valoración en caliente (30 minutos de cocción a reflujo con di-n-butilamina en exceso en 1,2-diclorobenceno y posterior valoración por retroceso con ácido clorhídrico).

Preparación de compuestos de partida A)Poliisocianato A1) que presenta grupos uretdiona

5 Poliisocianato de uretdiona preparado según el Ejemplo 3 del documento EP-B 0 896 973 a base de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (IPDI) con un contenido de grupos NCO libres del 17,0 %, un contenido de grupos uretdiona determinado por valoración en caliente del 20,5 % y un contenido de IPDI monomérico del 0,4 %.

Poliisocianato A2) que presenta grupos uretdiona

10 Poliisocianato de uretdiona preparado según el Ejemplo 6 del documento WO 2004/005364 a base de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano con un contenido de grupos NCO libres del 14,2 %, un contenido de grupos uretdiona determinado por valoración en caliente del 17,8 % y un contenido de 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano monomérico del 0,5 %.

Preparación de los compuestos de partida C)Diol C1) que presenta grupos éster

15 Se mezclan 901 g de 1,4-butanodiol y 1712 g de ϵ -caprolactona a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco, se añaden 0,3 g de octoato de estaño (II) y a continuación se calientan durante 5 h a 160 °C. Después de enfriarse a temperatura ambiente se obtiene un producto líquido incoloro con los siguientes datos característicos:

η (23 °C):	180 mPas
Índice de OH:	416 mg de KOH/g
ϵ -Caprolactona libre:	0,1 %
Peso molecular promedio (calculado a partir del índice de OH):	269

Diol C2) que presenta grupos éster

20 Se mezclan 761 g de 1,3-propanodiol y 1712 g de ϵ -caprolactona a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco, se añaden 0,3 g de octoato de estaño (II) y a continuación se calientan durante 5 h a 160 °C. Después de enfriarse a temperatura ambiente se obtiene un producto líquido incoloro con los siguientes datos característicos:

η (23 °C):	190 mPas
Índice de OH:	449 mg de KOH/g
ϵ -Caprolactona libre:	0,3 %
Peso molecular promedio (calculado a partir del índice de OH):	249

Ejemplo 1 (según la invención, preparación discontinua)

25 Se mezclaron 988 g (4,0 eq.) del poliisocianato IPDI A1) que presenta grupos uretdiona bajo nitrógeno seco con 1,5 g de octoato de bismuto (III) como catalizador y se calentaron a 80 °C. A continuación se añadió en el transcurso de 10 min una mezcla de 430 g (3,2 eq.) del diol C1) que presenta grupos éster, 18 g (0,4 eq.) de 1,4-butanodiol y 52 g (0,4 eq.) de 2-etil-1-hexanol, subiendo la temperatura hasta 130 °C debido al calor de reacción desprendido. Después de un tiempo de agitación de 10 minutos, el contenido de NCO de la mezcla de reacción se redujo a un valor del 0,7 %. La masa fundida se vertió sobre una chapa para enfriarse, y se obtuvo un compuesto de poliadición

30 que contenía grupos uretdiona según la invención en forma de una resina sólida incolora.

El producto presentó los siguientes datos característicos:

Contenido de grupos uretdiona (calc.):	13,6 %
IPDI monomérico:	<0,1 %

Contenido de NCO:	0,7 %
Intervalo de fusión:	80 - 84 °C

Ejemplo 2 (según la invención, preparación continua)

Instrumentos usados:

5 Mezcladora estática con doble camisa calefactora constituida por una zona de mezcla, así como una zona de reacción, con un volumen total de 180 ml. Como elemento de mezcla en la zona de mezcla sirvió una mezcladora SMX 6 de la empresa Sulzer (Winterthur, Suiza) con un diámetro de 6 mm y una longitud de 60,5 mm, en la zona de reacción una mezcladora SMXL 20 de la empresa Sulzer con un diámetro de 20 mm y una longitud de 520 mm.

10 La dosificación de los productos de partida se realizó con ayuda de una bomba de dosificación de pistón EK2 de dos cabezales equipada especialmente para la alimentación de mezcladoras estáticas de la empresa Lewa (Leonberg) en la que los dos cabezales de bombeo descargan al mismo tiempo.

De un pistón A receptor se dosifican continuamente a la zona de mezcla de la mezcladora estática por hora 1480 g (6,0 eq.) del poliisocianato IPDI A1) que presenta grupos uretdiona calentado bajo nitrógeno seco a una temperatura de 80 °C. Las conducciones entre el receptor A y la bomba o la bomba y la mezcladora estática, así como el cabezal de bombeo en cuestión, se calentaron a una temperatura de aproximadamente 100 °C.

15 Al mismo tiempo, a la zona de mezcla se introdujeron de otro receptor B por hora 750 g (6,0 eq.) de una mezcla del 85,7 % en peso del diol C1) que presenta grupos éster, 3,6 % en peso de 1,4-butanodiol, 10,4 % en peso de 2-etil-1-hexanol y 0,3 % en peso de octoato de bismuto (III) como catalizador. Aquí no fue necesario un calentamiento del receptor, las conducciones y el cabezal de bombeo debido a la baja viscosidad de la mezcla de polioles.

20 La mezcladora estática se calentó a lo largo de toda la longitud hasta una temperatura de la camisa de aproximadamente 110 °C. El tiempo de permanencia medio de la masa fundida de reacción ascendió a 5 min. El producto que abandonó la mezcladora estática al final de la zona de reacción con una temperatura de aproximadamente 140 °C se condujo a la chapa para enfriarse. Se obtuvo un sólido incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido de grupos uretdiona (calc.):	13,6 %
IPDI monomérico:	<0,1 %
Contenido de NCO:	0,6 %
Intervalo de fusión:	82 - 85 °C

25 **Ejemplo 3** (según la invención, preparación discontinua)

30 Se mezclaron 1000 g (4,0 eq.) del poliisocianato IPDI A1) que presenta grupos uretdiona bajo nitrógeno seco con 1,3 g de octoato de bismuto (III) como catalizador y se calentaron a 80 °C. A continuación se añadió en el transcurso de 10 min una mezcla de 300 g (2,4 eq.) del diol C2) que presenta grupos éster y 30 g (0,8 eq.) de 1,3-propanodiol, subiendo la temperatura hasta 130 °C debido al calor de reacción desprendido. Después de un tiempo de agitación de 10 minutos, el contenido de NCO de la mezcla de reacción se redujo a un valor del 2,7 %. La masa fundida se vertió sobre una chapa para enfriarse, y se obtuvo un compuesto de poliadición que contenía grupos uretdiona según la invención en forma de una resina sólida incolora. El producto presentó los siguientes datos característicos:

Contenido de grupos uretdiona (calc.):	15,4 %
Contenido de NCO (hall. / calc.):	2,7/2,5 %
Contenido total de NCO (calc.):	17,9 %
IPDI monomérico:	0,3 %
Intervalo de fusión:	91- 97 °C

Ejemplo 4 (según la invención, preparación continua)

5 Un compuesto de poliadición que contenía grupos uretdiona se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 y en el instrumento allí descrito. Para esto, a la zona de mezcla del receptor A se dosificaron por hora 1480 g (6,0 eq.) de la uretdiona IPDI A1) precalentada a 80 °C y al mismo tiempo del receptor B 496 g (4,8 eq.) de una mezcla de polioles catalizada constituida por 90,4 % en peso del polidioléster C2), 9,2 % en peso de 1,3-propanodiol y 0,4 % en peso de octoato de bismuto (III).

10 La mezcladora estática se calentó como en el Ejemplo 2, el tiempo de permanencia medio de la masa fundida de reacción ascendió a aproximadamente 5 min. Se obtuvo un sólido prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido de grupos uretdiona (calc.):	15,4 %
Contenido de NCO (hall. / calc.):	2,6/2,5 %
Contenido total de NCO (calc.):	17,9 %
IPDI monomérico:	0,2 %
Intervalo de fusión:	92 - 97 °C

Ejemplo 5 (según la invención, preparación continua)

15 Un compuesto de poliadición que contenía grupos uretdiona se preparó según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2 y en el instrumento allí descrito. Para esto, a la zona de mezcla del receptor A se dosificaron por hora 1480 g (5,0 eq.) de la uretdiona de 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano A2) precalentada a 80 °C y al mismo tiempo del receptor B 495 g (4,0 eq.) de una mezcla de polioles catalizada constituida por 95,0 % en peso del polidioléster C1), 4,6 % en peso de 1,4-butanodiol y 0,4 % en peso de octoato de bismuto (III).

20 La mezcladora estática se calentó como en el Ejemplo 2, el tiempo de permanencia medio de la masa fundida de reacción ascendió a aproximadamente 5 min. Se obtuvo un sólido prácticamente incoloro con los siguientes datos característicos:

Contenido de grupos uretdiona (calc.):	13,3 %
Contenido de NCO (hall. / calc.):	2,1/2,1 %
Contenido total de NCO (calc.):	15,4 %
4,4'-Diisocianatodiclohexilmetano monomérico:	0,2 %
Intervalo de fusión:	95 -104 °C

Ejemplo 6 (según la invención, preparación discontinua)

25 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 988 g (4,0 eq.) del poliisocianato IPDI A1) que presenta grupos uretdiona se hicieron reaccionar con 430 g (3,2 eq.) del diol C1) que presenta grupos éster, 18 g (0,4 eq.) de 1,4-butanodiol y 52 g (0,4 eq.) de 2-etil-1-hexanol en presencia de 1,5 g de cloruro de bismuto (III) como catalizador. Se obtuvo un compuesto de poliadición que contenía grupos uretdiona según la invención en forma de una resina sólida incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de grupos uretdiona (calc.):	13,6 %
IPDI monomérico:	<0,1 %
Contenido de NCO:	0,8 %
Intervalo de fusión:	79 - 85 °C

Ejemplo 7 (según la invención, preparación discontinua)

5 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 988 g (4,0 eq.) del poliisocianato IPDI A1) que presenta grupos uretdiona se hicieron reaccionar con 430 g (3,2 eq.) del diol C1) que presenta grupos éster, 18 g (0,4 eq.) de 1,4-butanodiol y 52 g (0,4 eq.) de 2-etil-1-hexanol en presencia de 1,5 g de neodecanoato de bismuto (III) como catalizador. Se obtuvo un compuesto de poliadicción que contenía grupos uretdiona según la invención en forma de una resina sólida incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de grupos uretdiona (calc.):	13,6 %
IPDI monomérico:	<0,1 %
Contenido de NCO:	0,7 %
Intervalo de fusión:	79- 83 °C

Ejemplo 8 (comparación, sin catalizar, preparación discontinua)

10 988 g (4,0 eq.) del poliisocianato IPDI A1) que presenta grupos uretdiona se calentaron bajo nitrógeno seco a 80 °C. A continuación se añadió en el transcurso de 30 min una mezcla de 430 g (3,2 eq.) del diol C1) que presenta grupos éster, 18 g (0,4 eq.) de 1,4-butanodiol y 52 g (0,4 eq.) de 2-etil-1-hexanol y se agitó a una temperatura de reacción de como máximo 105 °C hasta que el contenido de NCO de la mezcla de reacción se redujo después de 7 h a un valor del 0,9 %. La masa fundida se vertió sobre una chapa para enfriarse, y se obtuvo un compuesto de poliadicción que contenía grupos uretdiona como resina sólida prácticamente incolora con los siguientes datos característicos

Contenido de grupos uretdiona (calc.):	13,6 %
IPDI monomérico:	0,2 %
Contenido de NCO:	0,9 %
Intervalo de fusión:	83- 85 °C

15

Ejemplo 9 (comparación, catálisis con DBTL, preparación discontinua)

20 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, 988 g (4,0 eq.) del poliisocianato IPDI A1) que presenta grupos uretdiona se hicieron reaccionar con 430 g (3,2 eq.) del diol C1) que presenta grupos éster, 18 g (0,4 eq.) de 1,4-butanodiol y 52 g (0,4 eq.) de 2-etil-1-hexanol en presencia de 1,5 g de laurato de dibutilestaño (IV) (DBTL) como catalizador. Se obtuvo un compuesto de poliadicción que contenía grupos uretdiona en forma de una resina sólida incolora con los siguientes datos característicos:

Contenido de grupos uretdiona (calc.):	13,6 %
IPDI monomérico:	<0,1 %
Contenido de NCO:	0,8 %
Intervalo de fusión:	81 - 86 °C

Ejemplo 10 (uso en barnices en polvo mate de "un solo paso" ("one-shot"); según la invención [a] y comparación [b])

25 [a] Se mezclaron cuidadosamente 49,4 partes en peso de un poliéster que contenía grupos hidroxilo habitual en el comercio de un índice de OH de 38 (Rucote[®] XP 2566, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) y 16,4 partes en peso de un poliéster que contenía grupos hidroxilo habitual en el comercio de un índice de OH de 265 (Rucote[®] 109, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) con 27,5 partes en peso del compuesto de poliadicción según la invención del Ejemplo 1, correspondientemente a una relación de equivalentes de NCO total con respecto a OH de 0,8:1, 1,5 partes en peso de un agente nivelante habitual en el comercio (Resiflow[®] PV 88, Worlée-Chemie GmbH, Hamburgo), 0,5 partes en peso de benzoína y 5,0 partes en peso de un pigmento de óxido de hierro negro (Bayferrox[®] 303 T, Lanxess AG, Leverkusen) y a continuación se

30

homogeneizaron en la parte de procedimiento con ayuda de una coamasadora Buss del tipo PLK 46 a 100 rpm y una temperatura de la carcasa de 100 a 120 °C. Después de enfriarse, la masa fundida solidificada se molió y se tamizó con un tamiz de 90 µm con ayuda de un molino clasificador (ACM 2, Hosokawa Mikropul).

5 [b] Para la comparación, un barniz en polvo se preparó análogamente a partir de 49,4 partes en peso de Rucote® XP 2566 y 16,4 partes en peso de Rucote® 109 con 27,5 partes en peso del compuesto de poliadición obtenido según el Ejemplo 9 comparativo, 1,5 partes en peso del agente nivelante Resiflow® PV 88, 0,5 partes en peso de benzoína y 5,0 partes en peso del pigmento de óxido de hierro negro Bayferrox® 303 T. La relación de equivalentes de NCO total con respecto a OH también se encontró en 0,8:1.

10 Los dos barnices en polvo así obtenidos se pulverizaron respectivamente con una pistola para chapas ESB a una alta tensión de 70 KV en dos espesores de capa diferentes sobre chapas de acero desengrasadas y a continuación se curaron respectivamente 10 min a una temperatura de 200 °C dando recubrimientos mate negros que transcurren lisos. Se encontraron las siguientes propiedades técnicas de barnices:

Barniz en polvo reticulado con compuesto de poliadición de

	Ejemplo 1 (según la invención [a])		Ejemplo 9 (comparación [b])	
	50 - 60	100 - 120	50 - 60	100 - 120
Espesor de capa [µm]	50 - 60	100 - 120	50 - 60	100 - 120
Profundidad de Erichsen según DIN 53156	9,0	9,0	9,0	9,0
Prueba con acetona ^{a)} ED Criterio	50	50	50	50
	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1
Brillo a 60° (DIN 67530)	9	14	12	27

^{a)} ED: Número de elevaciones dobles con hisopo de algodón impregnado Criterio: 0 = película intacta

- 1 = Superficie de la película ablandada
- 2 = Película hinchada hasta el sustrato
- 3 = Película desprendida
- m = mate (pérdida de brillo)

15 La comparación muestra que con ambos reticulantes pueden obtenerse películas de barniz elásticas completamente reticuladas y resistentes a los disolventes, pero los recubrimientos reticulados con el compuesto de poliadición preparado con catálisis con bismuto según la invención muestran un brillo claramente más bajo.

Ejemplo 11 a 14 (uso en barnices en polvo mate de “un solo paso” (“one-shot”); según la invención)

20 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, a partir de los poliésteres que contenían grupos hidroxilo descritos en el Ejemplo 10 Rucote® XP 2566 (índice de OH 38) y Rucote® 109 (índice de OH 265), así como de los compuestos de poliadición según la invención del Ejemplo 3, 5, 6 y 7, se prepararon barnices en polvo mate pigmentados en negro. La relación de equivalentes de NCO total con respecto a OH ascendió a este respecto en todos los casos a 0,8 : 1. Los barnices en polvo formulados preparados se pulverizaron respectivamente con una pistola para chapas ESB a una alta tensión de 70 KV en dos espesores de capa diferentes sobre chapas de acero desengrasadas y a continuación se curaron respectivamente 10 min a una temperatura de 200 °C dando recubrimientos mate negros lisos. La siguiente tabla muestra las composiciones (partes en peso) de los barnices en
25 polvo, así como los datos técnicos de barnices de los recubrimientos obtenidos a partir de éstos.

30

Ejemplo	11		12		13		14		
Rucote® XP 256	53,2		51,2		49,4		49,4		
Rucote® 109	17,6		17,0		16,4		16,4		
Compuesto de poliadición del	Ejemplo 3	22,5		-		-		-	
	Ejemplo 5	-		25,1		-		-	
	Ejemplo 6	-		-		27,5		-	
	Ejemplo 7	-		-		-		27,5	
Resiflow® PV 88	1,2		1,2		1,2		1,2		
Benzoína	0,5		0,5		0,5		0,5		
Bayferrox® 303 T	5,0		5,0		5,0		5,0		
Espesor de capa [µm]	60	120	60	120	60	120	60	120	
Profundidad de Erichsen según DIN 53156 [mm]	> 9	> 9	> 9	> 9	> 9 9	> 9	> 9 9	> 9 9	
Prueba con acetona ^{a)}	ED	50	50	50	50	50	50	50	
	Criterio	0	0	0	0	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1
Brillo a 60° (DIN 67530)	6	9	8	13	9	15	9	14	

^{a)} Evaluación, véase el Ejemplo 10)

Ejemplo 15 a 17 (barnices en polvo mate de “un solo paso” (“one-shot”); comparación)

5 Según el procedimiento descrito en el Ejemplo 10, a partir de los poliésteres que contenían grupos hidroxilo descritos en el Ejemplo 10 Rucote® XP 2566 (índice de OH 38) y Rucote® 109 (índice de OH 265), así como de los compuestos de poliadición sin catalizar del Ejemplo 8 comparativo, se prepararon barnices en polvo pigmentados en negro. La relación de equivalentes de NCO total con respecto a OH ascendió a este respecto a 0,8 : 1 en todos los casos. Uno de los barnices se extruyó sin más adición de catalizador (Ejemplo 15), mientras que a los otros dos barnices se añadieron antes de la extrusión cantidades de 500 ó 1000 ppm de octoato de bismuto (III) como catalizador (Ejemplo 16 ó 17). Los barnices en polvo formulados preparados se aplicaron y se curaron sobre chapas de acero como en los ejemplos previos. La siguiente tabla muestra las composiciones (partes en peso) de los barnices en polvo, así como los datos técnicos de barnices de los recubrimientos obtenidos a partir de éstos.

Ejemplo (comparación)	15		16		17	
Rucote® XP 2566	49,4		49,4		49,4	
Rucote® 109	16,4		16,4		16,4	
Compuesto de poliadición del	Ejemplo 8		27,5		27,5	
Octoato de bismuto (III)	-		500 ppm		1000 ppm	
Resiflow® PV 88	1,2		1,2		1,2	
Benzoína	0,5		0,5		0,5	
Bayferrox® 303 T	5,0		5,0		5,0	
Espesor de capa [µm]	60	120	60	120	60	120
Profundidad de Erichsen según DIN 53156 [mm]	> 9	> 9	> 9	> 9	> 9	> 9

Ejemplo (comparación)		15		16		17	
Prueba con acetona ^{a)}	ED	50	50	50	50	50	50
	Criterio	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1
Brillo a 60° (DIN 67530)		11	26	26	52	49	65

^{a)} Evaluación, véase el Ejemplo 10)

5 La comparación del Ejemplo 15 con el Ejemplo 10 [a] según la invención muestra que en formulaciones mate en polvo de “un solo paso” (“one-shot”) usando un compuesto de poliadición que contiene grupos uretdiona preparado sin catálisis se obtienen recubrimientos con mayor brillo que usando un compuesto de poliadición de igual composición bruta preparado según la invención con catálisis con bismuto. Los Ejemplos 16 y 17 comparativos prueban que el brillo no puede reducirse mediante la adición posterior de catalizadores de bismuto en la preparación de barnices en polvo, sino que por el contrario incluso aumenta claramente.

Ejemplo 18 (uso en barnices en polvo de alto brillo; según la invención [a] y comparación [b])

10 [a] Se mezclaron cuidadosamente 50,7 partes en peso de un poliéster que contenía grupos hidroxilo habitual en el comercio de un índice de OH de 45 (Rucote[®] 194, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) con 12,6 partes en peso del compuesto de poliadición según la invención del Ejemplo 1, correspondientemente a una relación de equivalentes de NCO total con respecto a OH de 1:1, 1,2 partes en peso de un agente nivelante habitual en el comercio (Resiflow[®] PV 88, Worlée-Chemie GmbH, Hamburgo), 0,5 partes en peso de benzoína y 35,0 partes en peso de un pigmento blanco (Kronos[®] 2160, Kronos Titan GmbH, Leverkusen) y a
15 continuación se homogeneizaron en la parte de procedimiento con ayuda de una coamasadora Buss del tipo PLK 46 a 100 rpm y una temperatura de la carcasa de 100 a 120 °C. Después de enfriarse, la masa fundida solidificada se molió y se tamizó con un tamiz de 90 µm con ayuda de un molino clasificador (ACM 2, Hosokawa Mikropul).

20 [b] Para la comparación, un barniz en polvo se preparó análogamente a partir de 50,7 partes en peso de Rucote[®] 194, 12,6 partes en peso del compuesto de poliadición obtenido según el Ejemplo 9 comparativo, 1,2 partes en peso del agente nivelante Resiflow[®] PV 88, 0,5 partes en peso de benzoína y 35,0 partes en peso del pigmento blanco Kronos 2160. La relación de equivalentes de NCO total con respecto a OH también se encontró en 1:1.

25 Los dos barnices en polvo así obtenidos se pulverizaron con una pistola para chapas ESB a una alta tensión de 70 KV sobre chapas de acero desengrasadas y a continuación se curaron respectivamente 18 min a una temperatura de 180 °C dando recubrimientos de alto brillo que transcurren lisos. Se encontraron las siguientes propiedades técnicas de barnices:

Barniz en polvo reticulado con compuesto de poliadición de

		Ejemplo 1 (según la invención [a])	Ejemplo 9 (comparación [b])
Espesor de capa [µm]		50 - 60	50 - 60
Profundidad de Erichsen según DIN 53156		> 9	> 9
Prueba con acetona ^{a)}	ED	50	50
	Criterio	0 - 1	0 - 1
Brillo a 60° (DIN 67530)		92	92
^{a)} Evaluación, véase el Ejemplo 10)			

30 El compuesto de poliadición preparado según la invención bajo catálisis con bismuto no muestra en la formulación de barniz en polvo brillante ningún tipo de desventaja en comparación con un compuesto de poliadición de igual composición bruta preparado catalizado con DBTL.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de productos de poliadición que contienen grupos uretdiona mediante reacción de
- 5 A) poliisocianatos que presentan grupos uretdiona de una funcionalidad de isocianato promedio de al menos 2,0, dado el caso usando conjuntamente
- B) otros diisocianatos y/o poliisocianatos distintos de A en una cantidad de hasta el 70 % en peso, referido al peso total de los componentes A) y B), con
- 10 C) mezclas de polioles, tratándose de mezclas de polidiolésteres del intervalo de peso molecular 134 a 1200 con hasta el 80 % en peso, referido al peso total de los polioles C) usados, de dioles simples del intervalo de peso molecular 62 a 300, y dado el caso
- D) otros compuestos monofuncionales reactivos frente a grupos isocianato en una cantidad de hasta el 40 % en peso, referido al peso total de los componentes C) y D),
- manteniéndose una relación de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato de 1,8:1 a 0,6:1, realizándose la reacción en presencia de al menos un catalizador que contiene bismuto.
- 15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianatos A) que presentan grupos uretdiona se usan aquellos a base de diisocianatos con grupos isocianato alifática y/o cicloalifáticamente unidos o mezclas de aquellos poliisocianatos
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianatos A) que presentan grupos uretdiona se usan aquellos a base de 1,6-diiisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano, 2,4'-diiisocianatodidiciclohexilmetano y/o 4,4'-diiisocianatodidiciclohexilmetano o mezclas de aquellos poliisocianatos.
- 20 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción se realiza sin disolventes.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores se usan carboxilatos de bismuto (III).
- 25 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como catalizadores se usan octoato de bismuto (III) y/o neodecanoato de bismuto (III).
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los catalizadores que contienen bismuto se usan en una cantidad del 0,001 al 2,0 % en peso, referido a la cantidad total de los compuestos de partida A) a D) usados.
- 30 8.- Productos de poliadición que contienen grupos uretdiona que pueden obtenerse según el procedimiento según la reivindicación 1.
- 9.- Uso de productos de poliadición que contienen grupos uretdiona según la reivindicación 8 como componentes de partida en la preparación de plásticos de poliuretano.
- 35 10.- Uso de productos de poliadición que contienen grupos uretdiona según la reivindicación 8 como componentes de reticulante para barnices de secado al horno de poliuretano.
- 11.- Uso de productos de poliadición que contienen grupos uretdiona según la reivindicación 8 como componentes de reticulante para barnices en polvo de poliuretano termoendurecibles.
- 12.- Uso de productos de poliadición que contienen grupos uretdiona que pueden obtenerse mediante reacción de
- 40 A) poliisocianatos que presentan grupos uretdiona de una funcionalidad de isocianato promedio de al menos 2,0, dado el caso usando conjuntamente
- B) otros diisocianatos y/o poliisocianatos distintos de A en una cantidad de hasta el 70 % en peso, referido al peso total de los componentes A) y B), con
- C*) polioles del intervalo de peso molecular de 62 - 2000 con una funcionalidad (promedio) de al menos 2,0 o mezclas de polioles y dado el caso
- 45 D) otros compuestos monofuncionales reactivos frente a grupos isocianato en una cantidad de hasta el 40 % en

peso, referido al peso total de los componentes C*) y D),

manteniéndose una relación de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianato de 1,8:1 a 0,6:1, realizándose la reacción en presencia de al menos un catalizador que contiene bismuto,

5 en combinación con al menos un polioliol de un índice de OH de 20 a 40 mg de KOH/g y al menos un polioliol de un índice de OH de 200 a 300 mg de KOH/g para la preparación de recubrimientos en polvo con superficie mate.