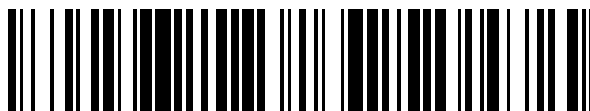


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 378 764**

51 Int. Cl.:
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **03767761 .4**
96 Fecha de presentación: **06.12.2003**
97 Número de publicación de la solicitud: **1578831**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.09.2005**

54 Título: **Reticulantes de lacas en polvo exentos de productos de disociación**

30 Prioridad:
20.12.2002 DE 10260300

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.04.2012

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

72 Inventor/es:
GRESZTA-FRANZ, Dorota;
GÜRTLER, Christoph;
HALPAAP, Reinhard;
SCHELHAAS, Michael y
GRAHL, Michael

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 378 764 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

Reticulantes de lacas en polvo exentos de productos de disociación

La presente invención se refiere a nuevos reticulantes de poliuretano (PUR) exentos de productos de disociación, a un procedimiento para su preparación y a su uso como componente de partida en la fabricación de plásticos de poliuretano, en especial como reticulantes de lacas en polvo reticulables por calor.

Las lacas en polvo de PUR, cuyo desarrollo en los años 70 experimentó un considerable incremento, están constituidas mayoritariamente por compuestos polihidroxílicos orgánicos y poliisocianatos bloqueados (cf. p.ej. los documentos DE-A 2 105 777, EP-A 23 023). Los aglutinantes sólidos a temperatura ambiente representan valiosos sistemas de recubrimiento que prácticamente alcanzan las propiedades de nivelación de las lacas de PUR líquidas y son equivalentes en las demás propiedades. El inconveniente de estos sistemas radica en que en la reticulación térmica los agentes de bloqueo se liberan al menos parcialmente y conducen tanto a la carga del medio ambiente (VOC) como también a depósitos perturbadores en los hornos de secado.

Este inconveniente se eliminó con el desarrollo de reticulantes de lacas en polvo basados en uretdiona exentos de agentes de bloqueo. La preparación y uso de reticulantes de lacas en polvo que contienen uretdiona está descrito en p.ej. los documentos DE-A 2 420 475 o EP-A 45 998. Con estos reticulantes el endurecimiento se realiza a través de una retrodisociación térmica de la uretdiona en grupos isocianato libres y su subsiguiente reacción con un aglutinante hidroxifuncional, siendo precisas temperaturas de secado al horno superiores a 180°. Por consiguiente los reticulantes de uretdiona solo han podido utilizarse durante largo tiempo solo para substratos resistentes al calor. Además de esto su uso no era apropiado tampoco por motivos económicos (elevados costes de energía debido a las altas temperaturas de secado al horno precisas).

Recientemente se han dado a conocer también sistemas de uretdiona catalizados que hacen posible la reticulación a temperaturas más bajas. En el documento EP-A 803 524 se ha descrito el 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) como catalizador para la reticulación de uretdiona a 150°C. Este catalizador conduce sin embargo en lacas en polvo habituales en la práctica a un fuerte amarilleo. Según lo expuesto en el documento WO 00/34355 las lacas en polvo de uretdiona alcanzan en presencia de acetilacetato de cinc como catalizador ya tras 30 minutos a 130°C una reticulación suficiente, pero solo con adición de otro reticulante de lacas en polvo, como p.ej. triglicidilisocianurato (TGIC).

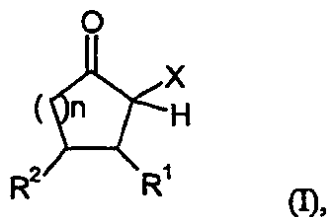
En p.ej. los documentos DE-A 2 144 643 y DE-A 2 328 013 se describen reticulantes de lacas en polvo que reaccionan sin productos de disociación. Se trata a este respecto de sistemas basados en 2,2'-(1,4-fenileno)bis(2-oxazolona) que pueden obtenerse por reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos con etanolaminas que da oxazolinas. Mediante el ataque nucleófilo con polioles se obtiene a partir de esta estructura una poliésterpoliamida. El gran inconveniente de este sistema debe atribuirse a que tales sistemas de lacas en caso de sobrehorneado amarillean muy intensamente y por consiguiente no pueden usarse para aplicaciones de alta calidad.

Por el contrario hasta ahora no son conocidos reticulantes de lacas en polvo basados en poliisocianatos bloqueados que presenten temperaturas de reticulación inferiores y puedan endurecerse sin disociación del agente de bloqueo y dando recubrimientos ópticamente impecables.

Se ha encontrado ahora que por reacción de poliisocianatos con cetonas cíclicas con CH ácido y dado el caso otros compuestos reactivos frente a grupos isocianato pueden prepararse poliisocianatos bloqueados sólidos, que en combinación con aglutinantes de lacas en polvo habituales hacen posible por primera vez la formulación de lacas en polvo que endurecen sin productos de disociación a bajas temperaturas de secado al horno $\leq 160^\circ\text{C}$ y no tienen tendencia al amarilleo por sobrehorneado.

Son objeto de la invención poliisocianatos orgánicos que

- a) presentan un intervalo de fusión dentro del intervalo de temperaturas de 40°C a 125°C y
- b) presentan grupos NCO bloqueados con una o varias cetonas cíclicas con CH ácido de fórmula general (I)



5

y en la fórmula (I)

X es un grupo atrayente de electrones

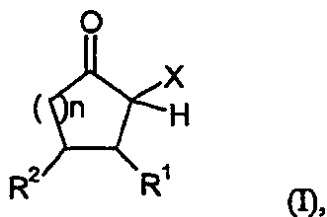
10 R^1, R^2 independientemente entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno, un resto saturado o insaturado alifático o cicloalifático, uno aromático o aralifático dado el caso sustituido y que contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso pueden estar sustituidos con átomos de halógeno y

n es un número entero de 0 a 5.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de poliisocianatos orgánicos conforme a la invención, en el que

15 A) un componente de poliisocianato orgánico con una funcionalidad isocianato media $\geq 1,8$,

B) una o varias cetonas cíclicas con CH ácido de fórmula general (I),



20

en la que

X es un grupo atrayente de electrones,

25 R^1, R^2 independientemente entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno, un resto saturado o insaturado alifático o cicloalifático, uno aromático o aralifático dado el caso sustituido y que contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso pueden estar sustituidos con átomos de halógeno y

n es un número de 0 a 5, y

C) dado el caso uno o varios otros compuestos reactivos frente a grupos isocianato

30 D) dado el caso en presencia de uno o varios catalizadores

se hacen reaccionar entre sí en relaciones cuantitativas tales que la relación de equivalentes de grupos isocianato de componente A) a la suma de los grupos reactivos frente a grupos isocianato del componente B) y dado el caso C) corresponda a 0,7 a 1,3.

35 Como poliisocianatos orgánicos en el componente A) del procedimiento conforme a la invención pueden utilizarse compuestos isocianatofuncionales discrecionales con una funcionalidad NCO media $\geq 1,8$ solos o en mezclas discrecionales entre sí.

40 Son adecuados por ejemplo di- y triisocianatos monómeros con grupos isocianatos unidos alifática, cicloalifática y/o aromáticamente que pueden prepararse por procedimientos discrecionales, p.ej. por fosgenación o ruta exenta de fosgeno, p.ej. por disociación de uretano, en especial aquellos de peso molecular en el intervalo de 140 a 400, como p.ej. 1,4-butanodiisocianato, 1,6-diisocianatohexano (hexametilendiisocianato, HDI), 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatohexano. 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1-

isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, 1,3-diisocianato-2(4)-metilciclohexano, 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato (triisocianatononano, TIN), 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- o 2,6-toluidendiisocianato (TDI), difenilmetano-2,4'- o 4,4'-diisocianato y naftilen-1,5-diisocianato o sus mezclas.

5 Son igualmente adecuados como poliisocianatos orgánicos para el procedimiento conforme a la invención poliisocianatos preparados por modificación de los di- y/o triisocianatos indicados con estructura uretdiona, isocianurato, iminoxadiazindiona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazintriona, como los descritos por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185-200 o los documentos DE-A 1 670 666 y EP-A 798 299.

10 Son igualmente adecuados como poliisocianatos para la utilización en el componente A) prepolímeros NCO-funcionales con una funcionalidad NCO media de 2,0 a 4,0 y un peso molecular medio (M_n) calculable a partir de la funcionalidad y el contenido de NCO de 350 a 5000, preferiblemente de 400 a 2000, con muy especial preferencia de 450 a 1200, como los que pueden obtenerse de modo conocido por reacción de los diisocianatos, triisocianatos y/o poliisocianatos anteriormente indicados con cantidades en defecto estequiométrico de polioles, en especial aquellos de peso molecular en el intervalo de 62 a 2000.

15 Para la preparación de los prepolímeros son adecuados principalmente todos los polioles dados a conocer en el documento EP-A 1 063 251, en especial poliésteres.

Naturalmente todos los poliisocianatos indicados y/o sus prepolímeros de NCO pueden utilizarse solos o en mezclas discrecionales entre sí en el procedimiento conforme a la invención.

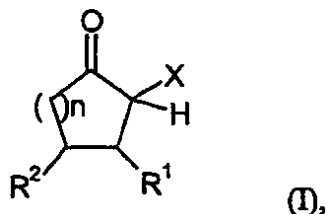
20 Para el ajuste de propiedades especiales, por ejemplo de la funcionalidad o de la viscosidad en estado fundido, pueden coutilizarse dado el caso también monoisocianatos en el componente A). Son monoisocianatos adecuados p.ej. butilisocianato, n-amilisocianato, n-hexilisocianato, n-heptilisocianato, n-octilisocianato, undecilisocianato, dodecilisocianato, tetradecilisocianato, cetilisocianato, estearilisocianato, ciclopentilisocianato, ciclohexilisocianato, 3- o 4-metilciclohexilisocianato o mezclas discrecionales de tales monoisocianatos.

25 En la coutilización de monoisocianatos estos sin embargo se utilizan en cantidades tales que la funcionalidad isocianato media del componente A) ascienda al menos a 1,8, preferiblemente a 2,0 a 6,0, con especial preferencia a 2,0 a 4,5.

Son poliisocianatos orgánicos preferidos para el procedimiento conforme a la invención aquellos del tipo descrito anteriormente con grupos NCO unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente, dado el caso en forma de sus prepolímeros de NCO indicados o como poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, isocianurato, iminoxadiazindiona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazintriona.

30 Es muy especialmente preferido el uso de hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 4,4'-diisocianatodieciclohexilmetano, sus poliisocianatos que dado el caso contienen grupos uretdiona, isocianurato, iminoxadiazintriona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazintriona y/o prepolímeros de NCO basados en estos disocianatos.

35 Como cetonas cíclicas con CH ácido a utilizar conforme a la invención en el componente B) corresponden a la fórmula general (I)



40 en la que

X es un grupo atrayente de electrones,

R^1 , R^2 independientemente entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno, un resto saturado o insaturado alifático o cicloalifático, uno aromático o aralifático dado el caso substituido y que contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso pueden estar substituidos con átomos de halógeno y

45 n es un número entero de 0 a 5.

- 5 En el caso del grupo X atrayente de electrones puede tratarse de sustituyentes discrecionales que mediante efectos inductivos (p.ej. efecto -I) y/o mesómeros (p.ej. efecto -M) conducen a una acidez CH del hidrógeno en posición α . Estos pueden ser grupos éster, grupos sulfóxido, grupos sulfona, grupos nitro, grupos fosfonato, grupos nitrilo, grupos isonitrilo o grupos carbonilo. Son sustituyentes X preferidos grupos nitrilo y éster, especialmente preferidos los grupos éster metílico de ácido carboxílico y éster etílico de ácido carboxílico.
- 10 En el caso de los restos R^1 , R^2 se trata de hidrógeno o restos discrecionales saturados o insaturados alifáticos o cicloalifáticos, aromáticos o aralifáticos dado el caso substituidos que contienen hasta 12 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno y dado el caso pueden estar substituidos con átomos de halógeno. A este respecto los restos R^1 , R^2 también pueden formar en combinación entre sí, junto con los átomos de carbono de la cetona cíclica y dado el caso otro átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno, anillos condensados con 3 a 6 átomos de carbono.
- 15 Preferiblemente los restos R^1 , R^2 en las cetonas con CH ácido de fórmula general (I) representan hidrógeno o restos saturados alifáticos o cicloalifáticos que contienen hasta 6 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre, nitrógeno. Con muy especial preferencia los restos R^1 , R^2 tienen el significado de átomos de hidrógeno.
- Son también adecuados, si bien también menos preferidos, compuestos de la fórmula general (I) cuyo anillo contiene dado el caso heteroátomos como átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno. Es preferida aquí una estructura lactona o tiolactona.
- 20 Preferiblemente en la fórmula general (I) n representa un número entero de 0 a 5, en especial 1 ó 2, de modo que las cetonas cíclicas poseen en el anillo por tanto 5 ó 6 átomos de carbono.
- Son ejemplos de tales cetonas cíclicas preferidas ciclopentanona-2-éster carboximetílico y -etílico, ciclopentanona-2-carbonitrilo, ciclohexanona-2-éster carboximetílico y -etílico o ciclopentanona-2-carbonilmetilo. Son cetonas cíclicas especialmente preferidas ciclopentanona-2-éster carboximetílico y -etílico así como ciclohexanona-2-éster carboximetílico y -etílico.
- 25 Estos sistemas de ciclopentanona son técnicamente fácilmente accesibles mediante una condensación de Dieckmann de éster dimetílico o dietílico del ácido adípico. El ciclohexanona-2-éster carboximetílico es accesible entre otros medios por hidrogenación de éster metílico de ácido salicílico.
- 30 Dado el caso en el procedimiento conforme a la invención se utilizan otros compuestos reactivos frente a grupos isocianato C). En este caso se trata en especial de polioles con un peso molecular numérico medio (M_n) de 62-2000 g/mol y una funcionalidad media de preferiblemente al menos 2,0.
- 35 Estos pueden ser por ejemplo alcoholes polihidroxílicos sencillos de peso molecular en el intervalo de 62 a 400, como p.ej. 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodiolos, pentanodiolos, hexanodiolos, heptanodiolos y octanodiolos isómeros, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol o 4,4'-(1-metiletilideno)-bis-ciclohexanol, 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 ester- o eteralcoholes, como p.ej. neopentilglicoléster del ácido hidroxipiválico, dietilenglicol o dipropilenglicol.
- 40 Son igualmente adecuados como otros compuestos reactivos frente a isocianato a utilizar dado el caso, monoalcoholes como p.ej. etanol, propanol, butanol y sus isómeros o diaminas como Iaromina[®] C 260 (BASF AG, Ludwigshafen, DE), PACM[®] 20 (Air Products, USA), Dytek[®] A (DuPont, USA). Son adecuados además aminoalcoholes como p.ej. aminoetanol, alquilaminoetanol, tetraquishidroxietilenoetilendiamina u otros aminoalcoholes basados en todas las mono, di o triaminas conocidas.
- 45 Son igualmente adecuados como otros compuestos reactivos frente a isocianato a utilizar dado el caso bajo C), ácidos hidroxicarboxílicos, como p.ej. ácido 2-hidroxipropiónico, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido 9,10-dihidroxiesteárico, ácido 4-hidroxibenzoico y sus isómeros o productos de reacción de bajo peso molecular de 1 mol de ácido trimetílico con 1 a 2 equivalentes de un diol con 2 a 15 átomos de C. De este modo los poliisocianatos modificados son especialmente adecuados como reticulantes de lacas en polvo para recubrimientos mates exentos de productos de disociación del tipo descrito en el documento DE-A 3 232 463.
- 50 Son igualmente adecuados como otros compuestos reactivos frente a isocianato a utilizar dado el caso bajo C), los compuestos polihidroxílicos del tipo poliéster, policarbonato, poliéstercarbonato o poliéter conocidos de por sí.
- Como poliésteres pueden utilizarse por ejemplo aquellos de un peso molecular medio (M_n) calculable a partir de la funcionalidad y el índice de hidroxilo de 200 a 2000, preferiblemente de 250 a 1500, con un contenido de grupos

5 hidroxilo de 1 a 21% en peso, preferiblemente de 2 a 18% en peso, como los que pueden prepararse de modo conocido de por sí por reacción de alcoholes polihidroxílicos, por ejemplo los del peso molecular (M_n) en el intervalo de 62 a 400 anteriormente indicados, con cantidades en defecto de ácidos policarboxílicos, correspondientes anhídridos de ácido carboxílico, correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o lactonas.

10 Los ácidos o derivados de ácido utilizados para la preparación de los poliolésteres pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática y/o aromática y dado el caso estar substituidos, p.ej. con átomos de halógeno, y/o ser insaturados. Son ejemplos de ácidos adecuados por ejemplo ácidos policarboxílicos de peso molecular (M_n) en el intervalo de 118 a 300 o sus derivados, como por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, anhídrido del ácido maleico, ácidos grasos dímeros y trímeros, éster dimetilico del ácido tereftálico y bis-glicoléster del ácido tereftálico.

Para la preparación de los poliolésteres pueden utilizarse también mezclas discrecionales de estos compuestos de partida indicados a modo de ejemplo.

15 Como componente C) son poliolésteres a utilizar preferiblemente aquellos que pueden prepararse de modo conocido de por sí a partir de lactonas y alcoholes polihidroxílicos sencillos, como p.ej. los indicados anteriormente a modo de ejemplo, como moléculas iniciadoras con apertura de anillo. Son lactonas adecuadas para la preparación de estos poliolésteres por ejemplo β -propiolactona, γ -butirolactona γ - y δ -valerolactona, ϵ -caprolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona o mezclas discrecionales de tales lactonas.

20 Son igualmente adecuados compuestos polihidroxílicos del tipo de policarbonato, especialmente los polidialcarbonatos conocidos de por sí, como los que pueden prepararse por ejemplo por reacción de alcoholes dihidroxílicos, por ejemplo aquellos como los indicados anteriormente en la lista de los alcoholes polihidroxílicos de peso molecular en el intervalo de 62 a 400 a modo de ejemplo, con carbonatos de diarilo, como p.ej. carbonato de difenilo, o fosgeno. En especial son adecuados los dioles que presentan grupos éster y carbonato conocidos de por sí conforme p.ej. al documento DE-A 1 770 245 que pueden obtenerse por reacción de alcoholes dihidroxílicos con lactonas del tipo indicado anteriormente a modo de ejemplo, en especial ϵ -caprolactona, y subsiguiente reacción de los polidialésteres así formados con carbonato de difenilo.

30 Son igualmente adecuados como otros compuestos reactivos frente a isocianato a utilizar dado el caso bajo C), poliolésteres, en especial aquellos de un peso molecular (M_n) medio calculable 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 de 1,7 a 25% en peso, preferiblemente de 2,2 a 20% en peso, como los que son accesibles de modo conocido de por sí por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. Para la preparación de estos poliolésteres pueden utilizarse como moléculas iniciadoras alcoholes polihidroxílicos discrecionales como los anteriormente descritos de peso molecular (M_n) en el intervalo de 62 a 400. Para la reacción de alcoxilación son óxidos de alquileo adecuados en especial óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden utilizarse en secuencia discrecional o también en mezcla en la
35 reacción de alcoxilación.

Son también poliolésteres adecuados los polioxitetrametilenglicoles conocidos de por sí, como los que se pueden obtener por ejemplo conforme a Angew. Chem. 72, 927 (1960) por polimerización de tetrahidrofurano.

40 También son adecuados los llamados dimerodioles, como los que pueden prepararse de modo conocido de por sí p.ej. por hidrogenación de ácidos grasos dímeros y/o sus ésteres conforme al documento DE-A 1 768 313 u otros del procedimiento descrito en el documento EP-A 720 994.

45 Son finalmente compuestos C) reactivos frente a isocianato a utilizar opcionalmente también los agentes de bloqueo con grupos reactivos frente a isocianato conocidos de la química de los poliuretanos, como p.ej. éster dietílico del ácido malónico, éster acetoacético, acetonaoxima, butanonaoxima, ϵ -caprolactona, 3,5-dimetilpirazol, -1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, imidazol o mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo. La cutilización de estos agentes de bloqueo conocidos se realiza, en caso de utilizarse, en cantidades tales que en los poliisocianatos bloqueados de manera mixta resultantes al menos el 30% en moles, preferiblemente al menos el 50% en moles, con especial preferencia al menos el 70% en moles, de los grupos isocianato bloqueados presentes esté bloqueado con las cetonas cíclicas del paso C) anteriormente descritas.

50 Son preferidos como compuestos C) a utilizar para el procedimiento conforme a la invención los alcoholes polihidroxílicos sencillos de peso molecular (M_n) en el intervalo de 62 a 400 anteriormente indicados, los poliolésteres o poliolcarbonatos indicados así como mezclas discrecionales de estos componentes poliol.

Los compuestos reactivos frente a isocianato a utilizar opcionalmente como C) se utilizan en cantidades de 0 a 70% en peso, preferiblemente de 0 a 50% en peso, referidas al peso total de los componentes A, B y C.

En el procedimiento conforme a la invención los reactantes A, B y dado el caso C) se hacen reaccionar entre sí en relaciones cuantitativas tales que la relación de equivalentes de grupos isocianato (de A)) a la suma de los grupos reactivos frente a grupos isocianato (de B) y dado el caso C)) asciende a 0,7 a 1,2, preferiblemente a 0,8 a 1,2, en especial a 0,9 a 1,1.

- 5 A este respecto en principio los componentes B y dado el caso C) se llevan a la reacción simultáneamente, pero también en secuencia discrecional unos tras otros, con los poliisocianatos orgánicos A).

La reacción de los componentes A), B) y dado el caso C) se realiza en el procedimiento conforme a la invención preferiblemente en presencia de uno o varios catalizadores D), pudiéndose utilizar para la catálisis de la reacción de grupos isocianato con grupos reactivos frente a isocianato todos los compuestos conocidos por los técnicos en la materia, solos o en mezclas discrecionales entre sí.

Preferiblemente como catalizador se utilizan todos los catalizadores conocidos para el técnico en la materia para la aceleración de un bloqueo de NCO, como p.ej. bases de metales alcalinos y alcalinotérreos, como carbonato sódico (soda) pulverizado o fosfato trisódico, carbonatos o carboxilatos de los metales del grupo IIb, como 2-etilhexanoato de cinc, o también aminas como 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), en especial carbonato sódico, carbonato potásico o 2-etilhexanoato de cinc.

Si opcionalmente se utilizan otros uno o más compuestos reactivos frente a isocianato C), entonces pueden añadirse adicionalmente otros catalizadores D) conocidos de por sí en la química de los poliuretanos dado el caso distintos de los anteriormente indicados para el incremento de la reactividad de isocianato, como p.ej. aminas terciarias, como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietiltriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro(III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), palmitato de estaño(II), dilaurato de dibutilestano(IV) y glicolato de molibdeno o mezclas discrecionales de tales catalizadores.

Es especialmente preferido el uso de solo un catalizador D), en especial 2-etilhexanoato de cinc.

Ambos tipos de catalizadores anteriormente indicados se añaden respectivamente en cantidades de 0,05 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 3% en peso, referidas a la cantidad total de los componentes de partida A), B) y dado el caso C).

La preparación de los poliisocianatos conforme a la invención se lleva a cabo a temperaturas de 0°C a 180°C, preferiblemente de 20°C a 180°C, en especial de 40 a 140°C. En una forma de realización muy especialmente preferida de la invención la temperatura de 40°C a 140°C se selecciona de modo que los reactantes A), B) y dado el caso C) estén presentes como masa fundida homogénea.

La reacción puede realizarse también menos preferiblemente en presencia de disolventes habituales inertes frente a isocianatos, como cloruro de metileno, acetato de butilo, monometil- o -etileteracetato de etilenglicol, 1-metoxipropil-2-acetato, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoletil-, -butileteracetato, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, tolueno o Solvesso[®] 100 de Exxon-Mobil Chemical, USA, así como sus mezclas entre sí.

Si la preparación se lleva a cabo en solución, el contenido de materia sólida ajustado de los reactantes del procedimiento disueltos asciende típicamente a 10 a 90% en peso.

Los disolventes dado el caso utilizados se retiran una vez realizada la reacción de los reactantes A), B), dado el caso C) y dado el caso D) empleando métodos adecuados. Los métodos adecuados son por ejemplo secado a vacío, secado por pulverización o extrusión con evaporación.

La preparación de los poliisocianatos conforme a la invención puede llevarse a cabo tanto de manera continua en un mezclador estático, un mezclador intensivo o en una extrusora, pero preferiblemente discontinuamente en un reactor por cargas.

Independientemente del tipo de la preparación se obtienen como productos conforme a la invención poliisocianatos bloqueados que presentan un intervalo de fusión dentro del intervalo de temperaturas incluido en los límites de 40°C a 125°C, preferiblemente de 40°C a 110°C, en especial de 50°C a 100°C. Preferiblemente los productos del procedimiento conforme a la invención presentan adicionalmente una temperatura de transición vítrea T_g determinada por análisis térmico diferencial (ATD) de 30 a 80°C, preferiblemente de 40 a 70°C.

Los poliisocianatos bloqueados conforme a la invención representan materiales de partida valiosos para la preparación de plásticos de poliuretano. En especial encuentran uso como componente reticulante en lacas en polvo de PUR exentas de productos de disociación endurecibles en caliente.

Son reactantes adecuados para los compuestos de poliadición conforme a la invención a este respecto básicamente todos los aglutinantes conocidos de la tecnología de las lacas en polvo con grupos reactivos frente a isocianato, como p.ej. grupos hidroxilo, carboxilo, amino, tiol, uretano o urea. Preferiblemente se utilizan sin embargo aglutinantes de lacas en polvo que son sólidos por debajo de 40°C y líquidos por encima de 130°C. Tales aglutinantes de lacas en polvo son por ejemplo poliésteres, poliacrilatos o poliuretanos hidroxifuncionales, como los descritos en las publicaciones del estado de la técnica anteriormente indicadas, p.ej. en el documento EP-A 45 998, o en el documento EP-A 254 152, pero también mezclas discrecionales de tales resinas.

Para la fabricación de una laca en polvo lista para el uso se mezclan los poliisocianatos bloqueados exentos de productos de disociación conforme a la invención con aglutinantes de lacas en polvo adecuados, dado el caso se mezclan con otros coadyuvantes y aditivos, como p.ej. catalizadores, pigmentos, cargas o agentes de nivelación, y se homogeneizan por ejemplo en extrusoras o amasadoras por encima del intervalo de fusión de los componentes individuales, por ejemplo de 70 a 130°C, preferiblemente de 70 a 110°C, dando un material homogéneo.

Los poliisocianatos bloqueados conforme a la invención y los aglutinantes hidroxifuncionales se utilizan a este respecto en relaciones cuantitativas tales que por cada grupo hidroxilo correspondan de 0,6 a 1,4, preferiblemente de 0,8 a 1,2, de grupos isocianato.

Para la aceleración del endurecimiento pueden utilizarse catalizadores que ya se han descrito anteriormente en el procedimiento conforme a la invención para la preparación de los poliisocianatos bloqueados, como p.ej. DBTL (dilaurato de dibutilestano), 2-etilhexanoato de cinc y 2-etilhexanoato de bismuto. Son catalizadores preferidos 2-etilhexanoato de cinc y 2-etilhexanoato de bismuto. Estos catalizadores se utilizan dado el caso en cantidades de 0,001 a 2,0% en peso, preferiblemente de 0,01 a 0,5% en peso, referidas a la cantidad total de la laca en polvo lista para el uso. También se añaden otros compuestos conocidos de la química de los poliuretanos, como p.ej. 1,5-diazabicyclo[4.3.0]nonano (DBN), 1,8-diazabicyclo[5.4.0]octano (DBU) y 1,2-dimetil-tetrahidropirimidina, o aminas terciarias como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N'-dimetilpiperazina o sales metálicas como cloruro de hierro(III), cloruro de cinc, 2-etilcaproato de cinc, octoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), palmitato de estaño(II) y glicolato de molibdeno en cantidades de 0,001 a 2,0% en peso, preferiblemente de 0,01 a 1,0% en peso, referidas a la cantidad total de la laca en polvo lista para el uso.

El sólido resultante tras el enfriamiento de la masa fundida se muele a continuación y por tamizado se libera de las fracciones de grano por encima del tamaño de grano deseado, por ejemplo por encima de 0,1 mm.

La laca en polvo lista para la pulverización así fabricada puede aplicarse por procedimientos de aplicación de polvo habituales, como p.ej. pulverización electrostática de polvo o sinterización en lecho fluidizado, sobre los substratos a recubrir. Conforme a la invención pueden recubrirse substratos discrecionales, por ejemplo de metales, madera o vidrio.

El endurecimiento de los revestimientos se realiza por calentamiento a temperaturas de 110 a 220°C, preferiblemente de 130 a 180°C, con especial preferencia de 140 a 160°C, durante un periodo de 1 a 60 min, preferiblemente de 10 a 30 minutos.

Se obtienen recubrimientos duros y elásticos con buena resistencia a disolventes y productos químicos que se caracterizan por una buena nivelación y un brillo elevado.

Ejemplos

La determinación del contenido de NCO se realizó por valoración conforme a la norma DIN 53 185.

La temperatura de transición vítrea T_g se determinó con un calorímetro de barrido diferencial (tipo DSC 12E, Mettler-Toledo GmbH, D-35353 Giessen) en un intervalo de temperaturas de -15°C a +100°C (velocidad de calentamiento 10K/minuto).

Los intervalos de fusión indicados en °C se determinaron con un aparato de medición de punto de fusión capilar (tipo Büchi 530, Büchi Labortechnik AG, CH-9230 Flawil).

Como catalizador se utilizaron $Zn(2\text{-etilhexanoato})_2$ (Octasoligen® Zinc de Borchers GmbH, D-40765 Monheim).

La determinación del contenido residual de monómero se determinó mediante cromatografía de gases (tipo HP 5890 Series II, Hewlett Packard, USA).

Por el dato de temperatura ambiente se entiende $23 \pm 3^\circ\text{C}$.

Todos los datos de porcentajes deben entenderse, en tanto no se indique otra cosa, como porcentaje en peso (% en peso).

La IPDI-uretdiona se preparó conforme al documento US-A 4 912 210 por dimerización catalizada con dimetilaminopiridina de IPDI; contenido de NCO = 16,2%; IPDI monómero < 0,5%.

5 TMP: Trimetilolpropano.

Ejemplo 1

Preparación en disolución de un reticulante de laca en polvo basado en IPDI-uretdiona

10 Se disolvieron 139,5 g de IPDI-uretdiona (contenido de NCO: 16,2%, IPDI monómero < 0,5%) en 52 g de cloruro de metileno bajo nitrógeno a temperatura ambiente. A la solución homogénea se le añadieron 63,5 g de ciclopentanona-2-carboxietiléster y 6 g de trimetilolpropano (TMP). La mezcla se agitó durante 30 min. Finalmente se añadieron 0,4 g de catalizador, aumentando la temperatura ligeramente. Después de que la temperatura no subió más la mezcla de reacción se calentó a 40°C y se agitó a esa temperatura hasta que el contenido de NCO cayó por debajo del 0,8%. Después de completarse la reacción se eliminó el disolvente a 50°C a vacío (100 Pa).

15 Se obtuvo un polvo incoloro con un contenido de grupos NCO libres del 0,5%, una T_g de 52°C y un intervalo de fusión de 74°C a 80°C.

Ejemplo 2

Preparación en masa fundida de un reticulante de laca en polvo basado en IPDI-uretdiona

20 Se calentaron 171,0 g de IPDI-uretdiona y 0,5 g de catalizador en un reactor con esmerilado liso bajo nitrógeno a 80°C. Con agitación enérgica se añadió gota a gota a la masa fundida una solución de 78,0 g de ciclopentanona-2-carboxietiléster y 7,1 g de trimetilolpropano (TMP) de modo que la temperatura de la mezcla de reacción estuviera entre 100°C y 120°C. Tras finalizar la adición la mezcla se agitó a 120°C hasta que el contenido de NCO fue menor del 1,5%. Después la masa fundida se vertió sobre una chapa para que solidificase. Después del enfriamiento se obtuvo una resina sólida débilmente amarilla con un contenido de grupos NCO libres del 1,2% y una T_g de 41°C.

Ejemplo 3

Preparación de un reticulante de laca en polvo basado en trímero de IPDI

25 Se dispusieron juntos 174,1 g de Desmodur[®] Z 4470 BA (trímero de IPDI; al 70% en acetato de butilo, contenido de NCO: 11,7%; IPDI monómero < 0,5%, Bayer AG, DE) y 75,7 g de ciclopentanona-2-carboxietiléster a temperatura ambiente bajo nitrógeno y se agitó brevemente hasta que se formó una solución homogénea. Después de esto se añadieron 0,5 g de catalizador. Tras la disminución de la exotermia se calentó la mezcla de reacción a 40 y se mantuvo a esta temperatura con agitación hasta que el contenido de NCO fue menor del 0,5%. A continuación se eliminó el disolvente a 50°C a vacío (100 Pa).

30 Se obtuvo un polvo incoloro con un contenido de grupos NCO libres del 0,5%, una T_g de 60°C y un intervalo de fusión de 70°C a 100°C.

Ejemplo 4

Preparación de un reticulante de laca en polvo basado en IPDI monómero

35 Se dispusieron juntos 86,2 g de Desmodur[®] I (IPDI monómero, contenido de NCO: 37,5%, Bayer AG, DE), 10,4 g de TMP y 78 g de cloruro de metileno a 40°C bajo nitrógeno y se mezclaron. Después de esto se añadieron 0,36 g de catalizador. A continuación se añadieron gota a gota a la mezcla de reacción 84,7 g de ciclopentanona-2-carboxietiléster. Una vez finalizada la adición se agitó la mezcla de reacción a 40°C hasta que el contenido de NCO fue menor del 0,5%. Después de completarse la reacción se eliminó el disolvente a 50°C a vacío (100 Pa).

40 Se obtuvo un polvo incoloro con un contenido de grupos NCO libres del 0%, una T_g de 41°C y un intervalo de fusión de 60°C a 70°C.

Ejemplo 5Preparación de un reticulante de laca en polvo mediante alargamiento de cadena de un isocianato bloqueado parcialmente

- 5 Se agitaron juntos 111 g de Desmodur[®] I (IPDI monómero, contenido de NCO: 37,5%, Bayer AG, DE), 78,1 g de ciclopentanona-2-carboxietiléster y 0,4 g de catalizador bajo nitrógeno a temperatura ambiente hasta que el contenido de NCO alcanzó el valor teórico del 11%. Entonces se disolvieron 37,8 g del isocianato parcialmente bloqueado así obtenido en 46,8 g de acetato de butilo y se calentó a 80°C. A esto se le añadieron a porciones 8,9 g de TMP y se agitó durante 3 horas a 80°C hasta que el contenido de NCO fue menor del 0,5%. Después de completarse el alargamiento de cadena se eliminó el disolvente a 60°C a vacío (100 Pa).
- 10 Se obtuvo un polvo incoloro con un contenido de grupos NCO libres del 0% y una T_g de 36°C.

Ejemplo 6Preparación en masa fundida de un reticulante de laca en polvo basado en IPDI-uretdiona

- 15 Se calentaron 173,0 g de IPDI-uretdiona y 0,5 g de catalizador en un reactor con esmerilado liso bajo nitrógeno a 80°C. Con agitación enérgica se añadió gota a gota a la masa fundida una solución de 71,0 g de ciclopentanona-2-carboxietiléster y 11,5 g de 1,6-hexanodiol de modo que la temperatura de la mezcla de reacción estuviera entre 100°C y 120°C. Tras finalizar la adición la mezcla se agitó a 110°C otras 4 horas. Entonces la masa fundida se vertió sobre una chapa para que solidificase. Después del enfriamiento se obtuvo una resina sólida débilmente amarilla con un contenido de grupos NCO libres del 2,5% y una T_g de 33°C.

Ejemplo 720 Síntesis de una policaprolactona-diol

Se mezclaron 901 g de 1,4-butanodiol y 1712 g de ε-caprolactona a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco, se añadieron 0,3 g de catalizador y a continuación se calentó durante 5 h a 160°C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se obtuvo un producto líquido incoloro con una viscosidad de 180 mPas (23°C) y un índice de OH de 416 mg de KOH/g.

25 Preparación de un reticulante de laca en polvo basado en IPDI-uretdiona y policaprolactona-diol

- Se premezclaron 170,0 g de IPDI-uretdiona, 40,0 g de policaprolactona-diol, 50,0 g de ciclopentanona-2-carboxietiléster y 112,0 g de cloruro de metileno a 40°C bajo nitrógeno. A la mezcla homogénea se le añadieron 0,5 g de catalizador. La mezcla de reacción se agitó entonces a 40°C durante 12 horas. Finalmente se eliminó el disolvente a 50°C a vacío (100 Pa). Se obtuvo un polvo incoloro con un contenido de grupos NCO libres del 0%, una T_g de 59°C y un intervalo de fusión de 68°C a 94°C.
- 30

Ejemplo 8Preparación en masa fundida de un reticulante de laca en polvo basado en Desmodur[®] W

- 35 Se calentaron 144,0 g de Desmodur[®] W (4,4'-metilen-bis(ciclohexilisocianato), contenido de NCO: 31,8%, Bayer AG, DE) y 0,25 g de catalizador en un reactor con esmerilado liso bajo nitrógeno a 80°C. Con agitación enérgica se añadió a la masa fundida una solución de 86,0 g de ciclopentanona-2-carboxietiléster y 24,0 g de TMP de modo que la temperatura de la mezcla de reacción estuviera entre 100°C y 120°C. Tras finalizar la adición la mezcla se agitó a 120°C otras 6 horas. Entonces la masa fundida se vertió sobre una chapa para que solidificase. Después del enfriamiento se obtuvo una resina sólida débilmente amarilla con un contenido de grupos NCO libres del 1,8%, una T_g de 33°C y un intervalo de fusión de 53°C a 73°C.

40 **Ejemplo 9**

El catalizador de dimerización, 1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio, se preparó por métodos conocidos de la literatura (p.ej. el documento DE 101 234 16) a partir de metanolato sódico y cloruro de trihexiltetradecilfosfonio (Ciphos[®] 3653, Cytec Industries, DE).

Dimerización de Desmodur[®] W

- 45 A 1000 g de Desmodur[®] W se le añadieron gota a gota a 30°C, de forma continua bajo nitrógeno y durante un tiempo de reacción de 3 horas, 12 g del catalizador de dimerización 1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio. Después de un tiempo posterior de reacción de 30 min el contenido de NCO en la mezcla de reacción ascendió al 26,2%,

correspondiente a un grado de oligomerización del 17,1%. El catalizador se desactivó entonces mediante adición de 4,6 g de fosfato de dibutilo y la mezcla transparente incolora resultante se liberó con ayuda de un evaporador de película a una temperatura de 155°C y una presión de 20 Pa del diisocianato en exceso. Se obtuvo un uretdiona-poliisocianato de alta viscosidad prácticamente incoloro con un contenido de grupos NCO libres del 16% y un contenido de isocianato monómero del 0,5%.

Preparación de un reticulante de laca en polvo basado en Desmodur® W-Uretdiona

Se dispusieron juntos a 40°C bajo nitrógeno 107,0 g del Desmodur® W-Uretdiona preparado anteriormente, 4,5 g de TMP y 41,5 g de cloruro de metileno y se agitó hasta que el contenido de NCO cayó a aproximadamente el 8,5%. Después de esto se añadieron 0,3 g de catalizador y 48,0 g de ciclopentanona-2-carboxietiléster. Tras la finalización de la adición la mezcla de reacción se agitó después durante 24 horas a 40°C. Tras la eliminación del disolvente a 50°C a vacío (100 Pa) se obtuvo un polvo incoloro con un contenido de grupos NCO libres del 0,6%, una T_g de 28°C y un intervalo de fusión de 55°C a 100°C.

Ejemplo 10

Uso de los reticulantes de lacas en polvo en lacas en polvo pigmentadas

Los distintos componentes según la Tabla 1 se mezclaron con un mezclador (Prism Pilot 3 Mixer, de la firma ThermoPrism, GB) durante 30 min a 2000 revoluciones por minuto (rpm) y a continuación se homogeneizaron con una extrusora (Buss PLK 46, de la firma Cooperion Buss AG, CH) a 150 rpm, temperatura de la carcasa 100°C/120°C/150°C. Tras el enfriamiento la masa fundida homogeneizada solidificada se molió en un molino de bolas para clasificación por aire (ACM II, tamiz de 90 µm, Hokosawa, JP) y se aplicó con una pistola con recipiente (Corona EPS de la firma Wagner, DE) a una alta tensión de 70 kV sobre una chapa de acero desengrasada. Las placas recubiertas se secaron entonces al horno en un horno de gradiente durante 30 minutos a temperaturas de 140-170°C. De las películas endurecidas se determinó el brillo según Gardner (20°/60°) norma DIN 67 530, el índice de embutición Erichsen según la norma DIN EN ISO 1520 y la resistencia a la acetona (50 pasadas dobles con un tapón de algodón impregnado en acetona; 0: ninguna variación, 1: película que puede arañarse ligeramente, 2: película blanda; 1m: película ligeramente mate, m: película mate).

Tabla 1: Formulaciones de lacas en polvo pigmentadas

Componente	10-A	10-B	10-C	10-D	10-E
del Ejemplo 1	8,2%				
del Ejemplo 2		8,2%			
del Ejemplo 6			8,2%		
del Ejemplo 7				9,0%	
del Ejemplo 9					9,5%
Rucote 194 ^[1]	54,8%	54,8%	54,8%	54,0%	53,0%
Resiflow PV 88 ^[2]	1,0%	1,0%	1,0%	1,0%	1,5%
Catalizador	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Benzoína	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%	0,5%
Kronos 2160 ^[3]	35,0%	35,0%	35,0%	35,0%	35,0%

[1] Polioléster, Bayer AG, DE, OH = 42-47 mg de KOH/g

[2] Agente de nivelación, Worlee-Chemie GmbH, DE

[3] Pigmento blanco, Kronos Titan GmbH, DE

Tabla 2: Propiedades técnicas de lacas de las lacas en polvo pigmentadas

Parámetro	10-A	10-B	10-C	10-D	10-E
Espesor de capa [μm]	68 - 81	77 - 82	66 - 75	61 - 65	63 - 78
Brillo según Gardner 20°/60°					
30 min a 140°C	89 / 92	87 / 95	-	-	-
30 min a 150°C	85 / 94	86 / 94	87 / 95	85 / 94	41 / 88
30 min a 160°C	84 / 93	85 / 94	85 / 95	84 / 93	49 / 90
30 min a 170°C	83 / 93	82 / 93	84 / 94	84 / 94	56 / 91
Índice de embutición de Erichsen [mm]					
30 min a 140°C	0,3	0,3	-	-	-
30 min a 150°C	0,4	0,3	<1	<1	<1
30 min a 160°C	0,7	0,4	>9	>9	<1
30 min a 170°C	>9	>9	>9	>9	8,5
Resistencia a la acetona					
30 min a 140°C	-7*	-7*	-	-	-
30 min a 150°C	2 m	2 m	-20*	-12*	-16*
30 min a 160°C	2 m	2 m	1 m	2 m	1
30 min a 170°C	2 m	2 m	1 lm	2 lm	1
* La película se desprende después del número indicado de dobles pasadas					

Ejemplo 11Uso de los reticulantes de lacas en polvo en lacas en polvo transparentes

- 5 Las formulaciones de lacas transparentes se procesaron, secaron al horno y ensayaron análogamente a las formulaciones del Ejemplo 10.

Tabla 3 Formulación para lacas transparentes en polvo

Componente	
Reticulante del Ejemplo 2	12,8%
Rucote 194 ^[4]	85,4%
Acronal 4F ^[5]	1,0%
Catalizador	0,5%
Benzoína	0,3%
[4] Poliéster, Bayer AG, DE, OH = 42-47 mg KOH/g	
[5] Agente de nivelación, BASF AG, DE	

Tabla 4 Propiedades técnicas de lacas de la laca transparente en polvo

ES 2 378 764 T3

Esesor de capa [μm]	65 – 78
<hr/>	
Brillo según Gardner 20°/60°	
30 min a 140°C	105 / 114
30 min a 150°C	103 / 112
30 min a 160°C	102 / 112
30 min a 170°C	94 / 106
<hr/>	
Índice de embutición de Erichsen [mm]	
30 min a 140°C	0,3
30 min a 150°C	0,3
30 min a 160°C	> 9,0
30 min a 170°C	> 9,0
<hr/>	
Resistencia a la acetona	
30 min a 140°C	-12*
30 min a 150°C	2 m
30 min a 160°C	1 lm
30 min a 170°C	1 lm
<hr/>	
* La película se desprende después del número indicado de dobles pasadas	
<hr/>	

Ejemplo 12

Uso de los reticulantes de lacas en polvo en aplicaciones de capa gruesa

- 5 La formulación de lacas en polvo del Ejemplo 9-E se aplicó sobre una chapa en cuña y se secó al horno durante 20 minutos a 170°C. Hasta para el espesor de capa de 120 μm no se observó burbuja alguna.

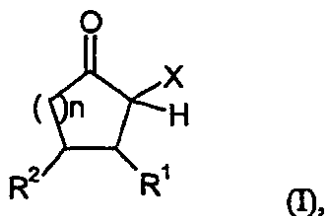
REIVINDICACIONES

1. Poliisocianatos orgánicos que

a) presentan un intervalo de fusión dentro del intervalo de temperaturas de 40°C a 125°C y

b) presentan grupos NCO bloqueados con una o varias cetonas cíclicas con CH ácido de fórmula general (I)

5



10 y en la fórmula (I)

X es un grupo atrayente de electrones

R¹, R² independientemente entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno, un resto saturado o insaturado alifático o cicloalifático, uno aromático o aralifático dado el caso sustituido y que contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre,

15

nitrógeno y dado el caso pueden estar sustituidos con átomos de halógeno y

n es un número entero de 0 a 5.

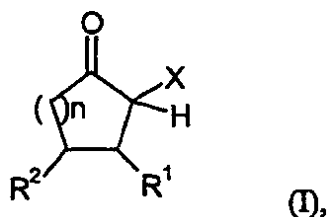
2. Poliisocianatos conforme a la reivindicación 1, caracterizados porque están basados en poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, isocianurato, iminoxadiazintrona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazintrona con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente.

20 3. Poliisocianatos conforme a la reivindicación 1 ó 2, caracterizados porque el grupo atrayente de electrones X de la cetona cíclica con CH ácido es un grupo éster, sulfóxido, sulfona, nitro, fosfonato, nitrilo, isonitrilo o carbonilo.

4. Procedimiento para la preparación de poliisocianatos orgánicos conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que

A) uno o varios poliisocianatos orgánicos con una funcionalidad isocianato media $\geq 1,8$,

25 B) una o varias cetonas cíclicas con CH ácido de fórmula general (I),



30

en la que

X es un grupo atrayente de electrones,

R¹, R² independientemente entre sí pueden ser un átomo de hidrógeno, un resto saturado o insaturado alifático o cicloalifático, uno aromático o aralifático dado el caso sustituido y que contienen cada uno hasta 12 átomos de carbono y dado el caso hasta 3 heteroátomos de los elementos oxígeno, azufre,

35

nitrógeno y dado el caso pueden estar sustituidos con átomos de halógeno y

n es un número de 0 a 5, y

C) dado el caso uno o varios otros compuestos reactivos frente a isocianato

D) dado el caso en presencia de uno o varios catalizadores

se hacen reaccionar entre sí en relaciones cuantitativas tales que la relación de equivalentes de grupos isocianato de componente A) a la suma de los grupos reactivos frente a grupos isocianato del componente B) y dado el caso C) corresponda a 0,7 a 1,3.

- 5 5. Procedimiento conforme a la reivindicación 4, en el que como poliisocianatos A) se utilizan poliisocianatos orgánicos que contienen grupos uretdiona, isocianurato, iminoxadiazintriona, uretano, alofanato, biuret y/o oxadiazintriona con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente.
6. Procedimiento conforme a la reivindicación 4 ó 5, caracterizado porque el grupo atrayente de electrones X de la cetona cíclica con CH ácido es un grupo éster, sulfóxido, sulfona, nitro, fosfonato, nitrilo, isonitrilo o carbonilo.
- 10 7. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 4 a 6, en el que como compuestos reactivos frente a isocianato C) se utilizan polioles con un peso molecular (M_n) de 62 - 2000 g/mol y una funcionalidad OH media de al menos 2,0.
8. Uso de los poliisocianatos conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3 para la fabricación de plásticos de poliuretano.
- 15 9. Uso de los poliisocianatos conforme a una de las reivindicaciones 1 a 3 para la fabricación de substratos recubiertos con plásticos de poliuretano.