(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 570 596**

(51) Int. CI.:

C08G 18/02 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C07D 229/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2003 E 03762602 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.02.2016 EP 1521788**

(54) Título: **Productos de poliadición que contienen grupos uretdiona**

(30) Prioridad:

04.07.2002 DE 10230063
17.09.2002 DE 10243029
17.09.2002 DE 10243030

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.05.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LAAS, HANS-JOSEF;
HALPAAP, REINHARD;
THOMETZEK, PETER;
GRAHL, MICHAEL y
MEIER-WESTHUES, HANS-ULRICH

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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

Productos de poliadición que contienen grupos uretdiona

La invención se refiere a nuevos compuestos de poliadición que presentan grupos uretdiona, a un procedimiento para su preparación así como a su uso como componente de partida en la preparación de plásticos de poliuretano, en particular como reticulador para lacas en polvo que pueden reticularse con calor.

Como reticuladores libres de agentes de bloqueo para lacas en polvo de poliuretano (PUR) altamente resistentes a la intemperie se usan actualmente cada vez más compuestos de poliadición que presentan grupos uretdiona. Como principio de reticulación se usa en estos compuestos la disociación inversa térmica de las estructuras de uretdiona en grupos isocianato libres y su posterior reacción con un aglutinante con funcionalidad hidroxilo.

Los reticuladores de laca en polvo de uretdiona disponibles actualmente en el mercado se basan sin excepción en dímeros lineales, es decir libres de grupos isocianurato del 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato; IPDI). Aunque las experiencias con reticuladores de laca en polvo de PUR bloqueadas muestran que los productos a base de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano tienen propiedades ventajosas con respecto a los correspondientes reticuladores de IPDI, por ejemplo presentan una reactividad más alta y conducen a revestimientos de elasticidad claramente más alta (véase por ejemplo el documento EP-A 0 517 028), no se conocen hasta ahora los reticuladores de laca en polvo de uretdiona del 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano. Si bien se menciona conjuntamente de manera general en una serie de publicaciones, por ejemplo el documento EP-A 0 639 598, EP-A 0 669 354, EP-A 0 720 994, EP-A 0818 482, EP-A 0 818 483, EP-A 0 818 484, DE-A 197 28 855, WO 99/11690, EP-A 1 024 158, EP-A 1 063 251 o EP-A 1 083 209, dentro de una larga lista de diisocianatos adecuados para la preparación de reticuladores de uretdiona también 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano como un posible diisocianato de partida, sin embargo en ninguna de estas publicaciones se encuentra de ninguna manera una descripción concreta de un correspondiente producto. Esto tiene su origen en que con los catalizadores de dimerización pertenecientes al estado de la técnica no ha sido posible hasta ahora preparar un uretdionapoliisocianato, libre de grupos isocianurato al menos en gran parte, constituido por 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, tal como se requiere como compuesto de partida para reticuladores de laca en polvo de uretdiona.

Mientras que para la dimerización lineal catalítica de diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, que presentan al menos un grupo isocianato unido de manera primaria, tal como por ejemplo 1,6-diisocianatohexano (HDI) o 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato; IPDI), existen distintos procedimientos (por ejemplo los documentos EP-A 0 045 995, EP-A 0 317 744, EP-A 0 735 027 y EP-A 0 896 973), no se conocen hasta ahora uretdionapoliisocianatos libres de grupos isocianurato constituidos por diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria, tal como por ejemplo 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano. Los catalizadores de dimerización habituales no muestran frente a tales diisocianatos ninguna actividad o muestran una actividad baja de manera que con su ayuda, también usando muy altas concentraciones de catalizador, no pueden prepararse los correspondientes dímeros o pueden prepararse únicamente en rendimiento muy bajo.

La preparación de los productos de poliadición que contienen grupos uretdiona de acuerdo con la invención se hizo posible por primera vez debido a que se logró encontrar un catalizador altamente reactivo y selectivo para la dimerización de diisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria, que permite preparar uretdionapoliisocianatos en gran parte lineales, preferentemente libres de grupos isocianurato.

La preparación de uretdionapoliisocianatos constituidos por diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria se describe a continuación. Ésta se realiza mediante dimerización catalítica en presencia de catalizadores de oligomerización especiales a modo de sal que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.

Son objeto de la presente invención compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona, que pueden obtenerse mediante reacción de uretdionapoliisocianatos constituidos por diisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria, que presentan una proporción molar de estructuras de isocianurato, con respecto a la suma de grupos uretdiona e isocianurato, de como máximo el 10 %, con compuestos reactivos frente a isocianatos, preparándose los uretdionapoliisocianatos mediante dimerización catalítica en presencia de catalizadores de oligomerización especiales a modo de sal que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.

Es objeto de la invención también un procedimiento para la preparación de estos compuestos de poliadición, en el que se hacen reaccionar

A) uretdionapoliisocianatos constituidos por diisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria, que presentan una proporción molar de estructuras de isocianurato, con respecto a la suma de grupos uretdiona e isocianurato, de como máximo el 10 %, preparándose los uretdionapoliisocianatos mediante dimerización catalítica en presencia de catalizadores de oligomerización especiales a modo de sal que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato, eventualmente con

uso conjunto de
B) otros diisocianatos y/o poliisocianatos en una cantidad de hasta el 70 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A) y B), con
C) polioles del intervalo de peso molecular de 62 a 2000 y eventualmente
D) otros compuestos monofuncionales reactivos frente a grupos isocianato en una cantidad de hasta el 40 % en peso, con respecto al peso total de los componentes C) y D),

con cumplimiento de una proporción de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de 1,8 : 1 a 0,6 : 1.

Finalmente es objeto de la invención también el uso de estos compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona como componentes de partida en la preparación de plásticos de poliuretano, en particular como componentes reticuladores en lacas en polvo de poliuretano de dos componentes que pueden reticularse con calor en el revestimiento de cualquier sustrato resistente al calor según los procedimientos de la tecnología de laca en polvo.

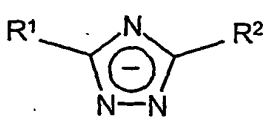
Los compuestos de partida A) para el procedimiento de acuerdo con la invención son uretdionapoliisocianatos, tal como pueden obtenerse mediante dimerización catalítica de una parte de los grupos isocianato de diisocianatos sencillos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria y preferentemente separación posterior del exceso de diisocianato que no ha reaccionado, por ejemplo mediante destilación de capa fina. Para la preparación de los compuestos de partida A) son adecuados diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria, que pueden prepararse según cualquier procedimiento, por ejemplo mediante fosgenación o por vía libre de fosgeno, por ejemplo mediante disociación de uretano. La designación alifático o cicloalifático se refiere a este respecto únicamente al tipo de átomos de carbono que portan grupos isocianato, es decir en la molécula pueden estar presentes absolutamente también estructuras aromáticas. Los diisocianatos de partida adecuados son por ejemplo 1,3- o 1,4-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianato-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,3-diisocianato-2-metilciclohexano 1,3-diisocianato-4-metilciclohexano, 1,8-diisocianatop-mentano, 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), 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 1,3-diisocianatoadamantano, 1,3-dimetil-5,7-diisocianatoadamantano, 1,3- y 1,4-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno (TMXDI) o bis(4-(1-isocianato-1-metiletil)fenil)-carbonato así como mezclas de tales diisocianatos. Otros diisocianatos igualmente adecuados con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria se encuentran además por ejemplo en Justus Liebigs Annalen der Chemie volumen 562 (1949) pág. 75 - 136.

Los diisocianatos preferentes para la preparación de los compuestos de partida A) son 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano, 1,3- o 1,4-diisocianatociclohexano y/o TMXDI. El diisocianato muy especialmente preferente es 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano.

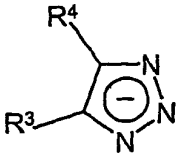
La preparación de los compuestos de partida A) a partir de los diisocianatos mencionados se realiza mediante dimerización catalítica en presencia de catalizadores de oligomerización especiales a modo de sal que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.

De esta manera, mediante dimerización de isocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria grupos pueden obtenerse compuestos que presentan grupos uretdiona con una proporción molar de estructuras de isocianurato, con respecto a la suma de grupos uretdiona e isocianurato, de cómo máximo el 10 %.

Como catalizadores de oligomerización se usan en el procedimiento compuestos a modo de sal discrecionales que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato. Según esto se trata de compuestos que contienen en el anión estructuras de triazolato de fórmulas generales (I) y/o (II)



(I)



(II) ,

en las que

R^1, R^2, R^3 y R^4 representan restos iguales o distintos y respectivamente significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno de la serie flúor, cloro o bromo o un grupo nitro, un resto saturado o insaturado alifático o cicloalifático, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido, que puede

contener hasta 20 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno y puede estar sustituido eventualmente con átomos de halógeno o grupos nitro y de los que

R^3 y R^4 en la fórmula (II) pueden formar también junto con los átomos de carbono del anillo de cinco miembros de 1,2,3-triazolato anillos condensados con 3 a 6 átomos de carbono.

Los catalizadores de oligomerización preferentes son aquéllos que contienen en el anión estructuras de triazolato de fórmula general (I), en la que

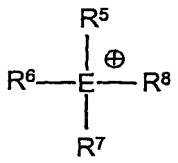
R^1 y R^2 representan restos iguales o distintos y respectivamente significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno de la serie flúor, cloro o bromo o un grupo nitro, un resto saturado alifático o cicloalifático, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido, que puede contener hasta 12 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno y puede estar sustituido eventualmente con átomos de halógeno o grupos nitro.

Como catalizadores de oligomerización se prefieren igualmente aquéllos que contienen en el anión estructuras de triazolato de fórmula general (II), en la que

R^3 y R^4 representan restos iguales o distintos y respectivamente significan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno de la serie flúor, cloro o bromo o un grupo nitro, un resto saturado o insaturado alifático o cicloalifático, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido, que puede contener hasta 12 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno y eventualmente pude estar sustituido con átomos de halógeno o grupos nitro, y también pueden formar junto con los átomos de carbono del anillo de cinco miembros de 1,2,3-triazolato anillos condensados con 3 a 6 átomos de carbono.

Los catalizadores de oligomerización especialmente preferentes para el procedimiento son sales del 1,2,4-triazol, del 1,2,3-triazol y/o del 1,2,3-benzotriazol.

Como contraiones para los aniones de triazolato catalíticamente activos pueden contener los catalizadores que van a usarse de acuerdo con la invención cualquier catión. A modo de ejemplo se mencionan en el presente documento cationes alcalinos tales como Li^+, Na^+ y K^+, cationes alcalinotérreos tales como Mg^{2+} y Ca^{2+} así como cationes de amonio o fosfonio, de la fórmula general (III),



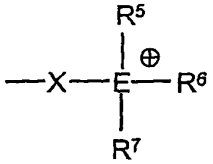
(III)

en la que

E representa nitrógeno o fósforo,

R^5, R^6, R^7 y R^8 representan restos iguales o distintos y respectivamente significan un átomo de hidrógeno, un resto saturado o insaturado alifático o cicloalifático, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido, que puede contener hasta 24 átomos de carbono y eventualmente hasta 3 heteroátomos de la serie oxígeno, azufre, nitrógeno y eventualmente puede estar sustituido con átomos de halógeno o grupos hidroxilo, y de los que

R^8 también puede representar un resto de fórmula (IV)



(IV)

,

en la que

X significa un resto divalente, alifático, cicloalifático, aralifático o aromático eventualmente sustituido con hasta 12 átomos de carbono y

R^5, R^6, R^7 y E tienen los significados indicados anteriormente.

Los cationes preferentes son iones alcalinos o cationes monovalentes de amonio o de fosfonio, de fórmula general

(III), en la que

E representa nitrógeno o fósforo y

R^5, R^6, R^7 y R^8 representan restos iguales o distintos y respectivamente significan un resto saturado alifático o cicloalifático, un resto aromático o aralifático eventualmente sustituido con hasta 18 átomos de carbono.

Los compuestos a modo de sal usados en el procedimiento como catalizadores de oligomerización pueden obtenerse comercialmente en parte, por ejemplo en forma de sus sales de sodio, en caso contrario son accesibles fácilmente según procedimientos de laboratorio habituales.

Estos catalizadores se usan en el procedimiento generalmente en cantidades del 0,01 % al 3 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 2 % en peso, con respecto a la cantidad de isocianato usado. La adición a la mezcla de reacción puede realizarse en sustancia; eventualmente pueden usarse los catalizadores sin embargo también disueltos en un disolvente orgánico adecuado. El grado de dilución de las soluciones de catalizador puede seleccionarse a este respecto libremente dentro de un intervalo muy amplio. Son soluciones catalíticamente activas a partir de una concentración del 0,01 % en peso.

Los disolventes de catalizador adecuados son por ejemplo disolventes inertes frente a grupos isocianato tales como por ejemplo hexano, tolueno, xileno, clorobenceno, acetato de etilo, acetato de butilo, dietilenglicoldimetiléter, dipropilenglicoldimetiléter, acetato de etilenglicolmonometiléter o acetato de etilenglicolmonoetiléter, acetato de dietilenglicoletiléter y acetato de dietilenglicolbutiléter, acetato de propilenglicolmonometiléter, 1-metoxipropil-2-acetato, 3-metoxi-n-butilacetato, diacetato de propilenglicol, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, ciclohexanona, lactonas, como β-propiolactona, γ-butirolactona, ε-caprolactona y ε-metilcaprolactona, sin embargo también disolventes tales como N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, carbonato de 1,2-propileno, cloruro de metileno, dimetilsulfóxido, fosfato de trietilo o mezclas discrecionales de disolventes de este tipo.

En el caso de que se usen en general disolventes de catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención, éstos son preferentemente aquéllos que llevan grupos reactivos frente a isocianatos y se incorporan en el producto de reacción. Ejemplos de tales disolventes son alcoholes sencillos monohidroxilados o polihidroxilados, tales como por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, n-hexanol, 2-etil-1-hexanol, etilenglicol, propilenglicol, los butanodioles isoméricos, 2-etil-1,3-hexanodiol o glicerol; eteralcoholes, tales como por ejemplo 1-metoxi-2-propanol, 3-etil-3-hidroximetiloxetano, alcohol tetrahidrofurfurílico, etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, etilenglicolmonobutiléter, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicol, dipropilenglicol o también polietilenglicoles líquidos de peso molecular superior, polipropilenglicoles, polietilen/polipropilenglicoles mixtos así como sus monoalquiléteres; esteralcoholes, tales como por ejemplo monoacetato de etilenglicol, monolaurato de propilenglicol, monoacetato y diacetato de glicerol, monobutirato de glicerol o monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; alcoholes insaturados tales como por ejemplo alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetil-alílico o alcohol oleílico; alcoholes aralifáticos tales como por ejemplo alcohol bencílico; amidas N-monosustituidas, tales como por ejemplo N-metilformamida, N-metilacetamida, cianacetamida o 2-pirrolidinona o mezclas discrecionales de disolventes de este tipo.

Eventualmente, en particular en el caso de la reacción de diisocianatos, se interrumpe la reacción de oligomerización en el procedimiento de acuerdo con la invención con el grado de conversión deseado, por ejemplo cuando haya reaccionado del 10 % al 60 % de los grupos isocianato existentes originariamente en la mezcla de partida, con ayuda de sustancias de envenenamiento de catalizador adecuadas. Tales sustancias de envenenamiento de catalizador son por ejemplo ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido fosforoso o ácido fosfórico, cloruros de ácido tales como cloruro de acetilo, cloruro de benzoílo o dicloruro de isoftaloílo, ácidos sulfónicos y sulfonatos, tales como ácido metansulfónico, ácido p-toluensulfónico, ácido trifluorometansulfónico, ácido perfluorobutansulfónico, ácido dodecilbencensulfónico, p-toluensulfonato de metilo y p-toluensulfonato de etilo, fosfatos de mono- y dialquilo tales como fosfato de monotridecilo, fosfato de dibutilo y fosfato de dioctilo, sin embargo también ácidos sililados; tales como metansulfonato de trimetilsililo, trifluorometansulfonato de trimetilsililo, tris-(éster trimetilsilílico) de ácido fosfórico y éster dietílico-éster trimetilsilílico de ácido fosfórico.

La cantidad necesaria de la sustancia de envenenamiento de catalizador para la detención de la reacción depende a este respecto de la cantidad molar del catalizador usado; en general se usa una cantidad molar equivalente de la sustancia de detención, con respecto al catalizador de oligomerización usado al inicio. Sin embargo, si se tienen en consideración las pérdidas de catalizador producidas eventualmente durante la reacción, entonces pueden ser suficientes para la detención de la reacción también ya del 20 % al 80 % en mol de la sustancia de envenenamiento de catalizador, con respecto a la cantidad de catalizador molar usada originariamente.

Las mencionadas sustancias de envenenamiento de catalizador pueden usarse tanto en sustancia como disueltas en un disolvente orgánico adecuado. Los disolventes adecuados son por ejemplo los disolventes descritos ya anteriormente como posibles disolventes de catalizador o sus mezclas. El grado de dilución puede seleccionarse libremente dentro de un amplio intervalo, siendo adecuadas por ejemplo disoluciones hasta una concentración del 10 % en peso.

Además de los disolventes orgánicos mencionados pueden servir como disolventes para las sustancias de envenenamiento de catalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención también los isocianatos de partida mencionados anteriormente con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria, siempre que éstos sean suficientemente inertes frente a grupos isocianato, de modo que puedan prepararse soluciones estables en almacenamiento.

En el procedimiento pueden usarse de manera conjunta eventualmente también aditivos habituales en la química de poliuretano como estabilizadores. Según esto se trata por ejemplo de antioxidantes fenólicos, tales como por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,4,6-tri-terc-butilfenol y 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, o estabilizadores de fosfito trisustituidos con restos alquilo y/o arilo, tales como por ejemplo trifenilfosfito, tris(nonilfenil)fosfito, difenil-isooctilfosfito, difenilisodecilfosfito, diisodecil-fenilfosfito, diisooctil-octilfenilfosfito, fenilneopentilglicolfosfito, 2,4,6-tri-terc-butilfenil-(2-butil-2-etil-1,3-propanodiol)fosfito, triisodecilfosfito, trilaurilfosfito, tris(tridecil)fosfito, diisodecil-pentaeritritoldifosfito, diestearil-pentaeritritoldifosfito, bis(2,4-di-terc-butil-fenil)-pentaeritritoldifosfito y tetrafenil-dipropilenglicoldifosfito o mezclas discrecionales de tales aditivos.

En el caso de que se usen estos aditivos en general, éstos se añaden a la mezcla de reacción en una cantidad de hasta el 5 % en peso, preferentemente de hasta el 3 % en peso, con respecto a la cantidad de isocianatos de partida usados.

En una forma de realización especial del procedimiento para la preparación de los compuestos de partida A) sirven como disolvente para los catalizadores y/o sustancias de envenenamiento de catalizador usados aditivos líquidos a temperatura ambiente del tipo mencionado, preferentemente los estabilizadores de fosfito líquidos mencionados.

Partiendo de disolventes de catalizadores y/o disolventes de sustancias de detención eventualmente usados conjuntamente se realiza el procedimiento para la preparación de los compuestos de partida A) preferentemente en sustancia. Sin embargo puede realizarse también, en caso deseado, en presencia de otras cantidades de disolventes inertes frente a grupos isocianato. Son adecuados por ejemplo los disolventes no reactivos ya descritos anteriormente como posibles disolventes de catalizador o mezclas discrecionales de estos disolventes, que eventualmente pueden usarse conjuntamente en una cantidad de hasta el 80 % en peso, con respecto a la cantidad total de isocianatos de partida y disolventes añadidos.

Para la realización del procedimiento se disponen los compuestos de partida mencionados con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria eventualmente bajo gas inerte, como por ejemplo nitrógeno, eventualmente en presencia de un disolvente adecuado y eventualmente de un estabilizador del tipo mencionado a una temperatura de 0 ºC a 100 ºC, preferentemente de 20 ºC a 60 ºC. Entonces se añade un catalizador de oligomerización o una solución de un catalizador de oligomerización del tipo mencionado anteriormente en la cantidad indicada anteriormente y se ajusta la temperatura de reacción eventualmente mediante una medida adecuada (calentamiento o enfriamiento) hasta una temperatura de 20 ºC a 100 ºC, preferentemente de 25 ºC a 80 ºC. La adición del catalizador puede realizarse a este respecto en una o varias porciones, sin embargo también de manera continua, por ejemplo con ayuda de una bomba de dosificación adecuada, a lo largo de todo el tiempo de reacción. La reacción puede finalizarse eventualmente con un grado de oligomerización pretendido, por ejemplo al alcanzar un grado de oligomerización del 10 % al 60 %, preferentemente del 10 % al 40 % mediante adición de una sustancia de envenenamiento de catalizador del tipo mencionado a modo de ejemplo y eventualmente calentamiento posterior breve de la mezcla de reacción, por ejemplo hasta una temperatura que se encuentra por encima de 80 ºC. Por “grado de oligomerización” ha de entenderse a este respecto el porcentaje de los grupos isocianato existentes originariamente en la mezcla de partida (éstos corresponden al 100 %), que se consume durante la reacción de acuerdo con la invención (en particular mediante dimerización, además con trimerización y en el caso del uso conjunto de los disolventes de catalizador descritos, por ejemplo alcohólicos mediante reacción con grupos isocianato por ejemplo con uretanización). El grado de oligomerización mencionado se consigue en general tras un tiempo de reacción de 30 minutos a 8 horas, preferentemente de 1 a 6 horas.

Preferentemente se libera la mezcla de reacción a continuación mediante destilación de capa fina con presiones de 10^{-4} kPa a 2 kPa, preferentemente de 10^{-3} kPa a 0,5 kPa, en condiciones lo más suave posible, por ejemplo a una temperatura de 120 ºC a 220 ºC, preferentemente de 140 ºC a 190 ºC, de partes constituyentes volátiles (isocianatos de partida monoméricos en exceso y estabilizadores y disolventes no reactivos eventualmente usados conjuntamente).

En otra forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se separan del producto de oligomerización las partes constituyentes volátiles mencionadas mediante extracción con disolventes adecuados inertes frente a grupos isocianato, por ejemplo hidrocarburos alifáticos o cicloalifáticos tales como pentano, hexano, heptano, ciclopentano o ciclohexano.

Los destilados que se producen, que además de los isocianatos de partida monoméricos que no han reaccionado contienen estabilizadores y disolventes eventualmente usados conjuntamente así como eventualmente catalizador activo al prescindir del uso de una sustancia de envenenamiento de catalizador, pueden usarse sin problemas para una nueva oligomerización.

Eventualmente en el procedimiento para la preparación de los compuestos de partida A) tras la oligomerización catalítica proporcional y la interrupción de la reacción con el grado de oligomerización pretendido mediante adición de una sustancia de envenenamiento de catalizador puede prescindirse también de la separación del diisocianato de partida en exceso que no ha reaccionado. En este caso se obtienen como productos de procedimiento soluciones de color claro de compuestos que contienen grupos uretdiona en hasta el 70 % en peso de isocianato de partida monomérico.

Este procedimiento para la preparación de los compuestos de partida A) permite de manera sencilla, usando concentraciones de catalizador muy bajas en el intervalo de tiempos de reacción muy cortos, por primera vez la dimerización de grupos isocianato unidos de manera secundaria y/o de terciaria.

Los uretdionapoliisocianatos, o sus soluciones en diisocianatos de partida monoméricos, que pueden obtenerse según este procedimiento a partir de diisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria representan materiales de partida A) valiosos para la preparación de reticuladores de laca en polvo de uretdiona. Además, éstos son adecuados para la preparación de plásticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición, preferentemente para la preparación de lacas de poliuretano de un solo componente o de dos componentes. Éstos pueden usarse a este respecto también en forma bloqueada con agentes de bloqueo en sí conocidos por la química de poliuretano como componentes reticuladores para lacas de secado al horno de un solo componente. Los agentes de bloqueo adecuados son por ejemplo las oximas conocidas por la química de poliuretano como agente de bloqueo para grupos isocianato, tales como por ejemplo acetonaoxima, butanonaoxima y ciclohexanonaoxima, lactamas, tales como ε-caprolactama, compuestos C-H-ácidos, como malonato de dietilo y acetoacetato de etilo, N-heterociclos, tales como 1,2,4-triazol, dimetil-1,2,4-triazol, 3,5-dimetilpirazol e imidazol así como mezclas discrecionales de estos agentes de bloqueo.

Los compuestos de partida A) que pueden obtenerse de esta manera presentan, dependiendo del tipo de diisocianatos de partida seleccionados y del grado de oligomerización seleccionado, un contenido en grupos isocianato del 11,2 % al 25,4 % en peso, preferentemente del 12,8 % al 23,9 % en peso, de manera especialmente preferente del 13,5 % al 16,0 % en peso, y contienen menos del 5 % en peso, preferentemente menos del 2 % en peso, de manera especialmente preferente menos del 1 % en peso de diisocianatos monoméricos. La proporción molar de estructuras de isocianurato en los compuestos de partida A) asciende, con respecto a la suma de grupos uretdiona e isocianurato, a como máximo el 10 %, preferentemente a como máximo el 8 % y de manera especialmente preferente a como máximo el 5 %.

Eventualmente pueden usarse conjuntamente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de los compuestos de poliadición otros diisocianatos y/o poliisocianatos B). Según esto se trata por ejemplo de diisocianatos monoméricos discrecionales con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, en particular aquéllos del intervalo de peso molecular de 140 a 400, tales 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, IPDI, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometil-ciclohexano, 1,3- y 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato, difenilmetano-2,4'- y/o -4,4'-diisocianato, naftileno-1,5-diisocianato, los diisocianatos descritos anteriormente en la preparación de los compuestos de partida A) con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria o mezclas discrecionales de tales diisocianatos, así como poliisocianatos preparados mediante modificación de estos diisocianatos monoméricos con estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret y/u oxadiazintriona, tal como se describen por ejemplo en los documentos DE-A 1 670 666, DE-A 3 700 209 y DE-A 3 900053 o los documentos EP-A 0 336 205 y EP-A 0 339 396 a modo de ejemplo.

Estos diisocianatos y/o poliisocianatos B) se usan conjuntamente, en caso de que existan, en cantidades de hasta el 70 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A) y B). Los diisocianatos y poliisocianatos con grupos isocianato unidos de manera alifática y/o cicloalifática representan componentes de partida B) preferentes, tal como se usan de manera conjunta eventualmente en el procedimiento de acuerdo con la invención. Se prefiere especialmente el uso de HDI monomérico, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano o poliisocianatos de HDI y/o IPDI con estructura de uretdiona y/o isocianurato.

Los compuestos de partida C) para el procedimiento de acuerdo con la invención son polioles del intervalo de peso molecular de 62 - 2000, que presentan una funcionalidad OH (promedio) de al menos 2,0 o mezclas de tales polioles.

Los polioles C) adecuados son por ejemplo alcoholes polihidroxilados del intervalo de peso molecular de 62 a 400, tales como 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, los butanodioles, pentanodioles, hexanodioles, heptanodioles y octanodioles isoméricos, 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, sin embargo también esteralcoholes o eteralcoholes, tal como hidroxipivalato de neopentilglicol, dietilenglicol o dipropilenglicol.

Los compuestos de partida C) adecuados son también los compuestos de polihidroxilo en sí conocidos del tipo poliéster, policarbonato, poliestercarbonato o polieter.

Los poliesterpolioles adecuados como componentes poliol C) son por ejemplo aquéllos de un peso molecular promediado en número de 200 a 2000, preferentemente de 250 a 1500, con un contenido en grupos hidroxilo del 1 % al 21 % en peso, preferentemente del 2 % al 18 % en peso, tal como pueden obtenerse de manera en sí conocida mediante reacción de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo los correspondientes anhídridos carboxílicos mencionados anteriormente del intervalo de peso molecular de 62 a 400, con cantidades deficientes de ácidos carboxílicos polivalentes, los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes de bajo peso molecular o lactonas.

Los ácidos o derivados de ácidos usados para la preparación de los poliesterpolioles pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática y/o aromática y pueden estar sustituidos eventualmente, por ejemplo con átomos de halógeno, y/o pueden estar insaturados. Ejemplos de ácidos adecuados son ácidos carboxílicos polivalentes del intervalo de peso molecular de 118 a 300 o sus derivados, por ejemplo ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácidos grasos diméricos y triméricos, tereftalato de dimetilo y tereftalato de bis-glicol.

Para la preparación de los poliesterpolioles pueden usarse también mezclas discrecionales de estos compuestos de partida mencionados anteriormente.

Un tipo de poliesterpolioles usados preferentemente como componente poliol C) son aquéllos tal como pueden prepararse de manera en sí conocida a partir de lactonas y alcoholes sencillos polihidroxilados, tales como por ejemplo los mencionados anteriormente a modo de ejemplo, como moléculas iniciadoras con apertura de anillo. Las lactonas adecuadas para la preparación de estos poliesterpolioles son por ejemplo β-propiolactona, γ-butirolactona, α- y β-valerolactona, ε-caprolactona, 3,5,5- y 3,3,5-trimetilcaprolactona o mezclas discrecionales de tales lactonas.

Los policarbonatodioles en sí conocidos en particular representan compuestos de polihidroxilo adecuados como polioles C) del tipo policarbonato, tal como pueden prepararse por ejemplo mediante reacción de alcoholes dihidroxilados, por ejemplo aquéllos, tal como se han mencionado anteriormente a modo de ejemplo en la lista de los alcoholes polihidroxilados del intervalo de peso molecular de 62 a 400, con dialquil- o diarilcarbonatos, por ejemplo dimetil- o difenilcarbonato, o fosgeno.

Los compuestos de polihidroxilo adecuados como polioles C) del tipo poliestercarbonato son en particular los dioles que presentan grupos éster y grupos carbonato en sí conocidos, tal como pueden obtenerse por ejemplo de acuerdo con la enseñanza del documento DE A1 770 245 mediante reacción de alcoholes divalentes con lactonas del tipo mencionado anteriormente a modo de ejemplo, en particular ε-caprolactona y posterior reacción de los poliesterdioles producidos a este respecto con difenilcarbonato.

Los polieterpolioles adecuados como polioles C) son en particular aquéllos de un peso molecular promediado en número de 200 a 2000, preferentemente de 250 a 1500, con un contenido en grupos hidroxilo del 1,7 % al 25 % en peso, preferentemente del 2,2 % al 20 % en peso, tal como son accesibles de manera en sí conocida mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas. Para la preparación de estos polieterpolioles pueden usarse alcoholes polihidroxilados discrecionales, como los descritos anteriormente del intervalo de peso molecular de 62 a 400, como moléculas iniciadoras. Los óxidos de alquileno adecuados para la reacción de alcoxilación son en particular óxido de etileno y óxido de propileno, que pueden usarse en cualquier orden o también en mezcla en la reacción de alcoxilación.

Polieterpolioles adecuados son también los polioxitetrametilenglicoles en sí conocidos, tal como pueden obtenerse por ejemplo de acuerdo con Angew. Chem. 72, 927 (1960) mediante polimerización de tetrahidrofurano.

Son igualmente adecuados como compuestos de partida C) los dioles diméricos, tal como pueden prepararse de manera en sí conocida, por ejemplo mediante hidrogenación de ácidos grasos diméricos y/o sus ésteres de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE-A 1 768 313 u otro procedimiento descrito en el documento EP A 0 720 994 página 4, línea 33 a línea 58.

Los compuestos de partida C) preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son los alcoholes sencillos polihidroxilados mencionados anteriormente del intervalo de peso molecular de 62 a 400, los poliesterpolioles o policarbonatopolioles mencionados así como mezclas discrecionales de estos componentes poliol.

De manera especialmente preferente se usan sin embargo los dioles mencionados anteriormente dentro de la lista de los alcoholes sencillos polihidroxilados, del intervalo de peso molecular de 62 a 300, poliesterdioles o policarbonatodioles del intervalo de peso molecular de 134 a 1200 o su mezclas.

Los compuestos de partida C) muy especialmente preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son mezclas de los poliesterdioles mencionados con hasta el 80 % en peso, preferentemente hasta el 60 % en peso, con respecto al peso total de los polioles C) usados, de dioles sencillos del intervalo de peso molecular de 62 a 300.

En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse de manera conjunta eventualmente también aún otros compuestos D) monofuncionales reactivos frente a grupos isocianato. Según esto se trata en particular de

monoaminas alifáticas o cicloalifáticas, tales 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, tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, diisobutilamina, bis(2-etilhexil)-amina, N-metil- y N-etilciclohexilamina así como diciclohexilamina o monoalcoholes tales 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.

Estos compuestos D) monofuncionales se usan, en el caso de que existan, en cantidades de hasta el 40 % en peso, preferentemente del 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de compuestos de partida C) y D) reactivos frente a isocianatos.

Los compuestos de partida D) preferentes para el procedimiento de acuerdo con la invención son los monoalcoholes sencillos alifáticos o cicloalifáticos del tipo mencionado.

Para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención se hacen reaccionar los uretdionapoliisocianatos A), eventualmente con uso conjunto de otros diisocianatos y/o poliisocianatos B) con los polioles C) y eventualmente otros compuestos D) monofuncionales reactivos frente a isocianatos en un proceso discontinuo o continuo, por ejemplo en aparatos especiales, tales como amasadoras intensivas o mezcladoras estáticas, en la proporción de equivalentes mencionada de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de 1,8 : 1 a 0,6 : 1, preferentemente de 1,6 : 1 a 0,8 : 1 a una temperatura de reacción de 40 ºC a 200 ºC, de manera especialmente preferente de 60 ºC a 180 ºC, preferentemente hasta la obtención del contenido en NCO calculado teóricamente.

La reacción se realiza preferentemente libre de disolventes en la masa fundida, sin embargo ésta puede realizarse lógicamente también en un disolvente adecuado, inerte frente a grupos isocianato. Los disolventes adecuados para este modo de procedimiento menos preferente son por ejemplo los disolventes de laca habituales en sí conocidos como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicolmonometil- o -etiléter, 1-metoxipropil-2-acetato, acetona, 2-butanona, 4-metil-2-pentanona, ciclohexanona, tolueno, o sus mezclas, sin embargo también disolventes como diacetato de propilenglicol, dietilenglicoldimetiléter, acetato de dietilenglicoletil- y -butiléter, N-metilpirrolidona y N-metilcaprolactama, o mezclas de tales disolventes.

Estos disolventes eventualmente usados conjuntamente deben separarse del producto de procedimiento de acuerdo con la invención tras realizar la reacción con ayuda de procedimientos adecuados, por ejemplo mediante precipitación y separación por filtración con succión sencilla, secado por pulverización o extrusión en masa fundida en un tornillo sin fin de evaporación.

Para la aceleración de la reacción de uretanización pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención los catalizadores habituales conocidos por la química de poliuretano, por ejemplo aminas terciarias como trietilamina, piridina, metilpiridina, bencildimetilamina, N,N-endoetilenpiperazina, N-metilpiperidina, pentametildietilentriamina, N,N-dimetilaminociclohexano, N,N-dimetilpiperazina o sales metálicas tales como cloruro de hierro(III), cloruro de cinc, octoato de cinc, 2-etilcaproato de cinc, acetilacetonato de cinc, octoato de estaño(II), etilcaproato de estaño(II), palmitato de estaño(II), dilaurato de dibutilestaño(IV) y glicolato de molibdeno.

Estos catalizadores se usan eventualmente en cantidades del 0,001 % al 2,0 % en peso, preferentemente del 0,01 % al 0,2 % en peso, con respecto a la cantidad total de los compuestos de partida usados.

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

Los compuestos de poliadición de acuerdo con la invención representan materiales de partida valiosos para la preparación de plásticos de poliuretano según el procedimiento de poliadición de isocianato. Éstos se usan en particular como componente reticulador en lacas en polvo de PUR libres de agentes de bloqueo que pueden curarse con calor. Éstas se caracterizan a este respecto, en comparación con reticuladores de laca en polvo de uretdiona estructurados de manera análoga disponibles comercialmente a base de IPDI, por una reactividad elevada y proporcionan revestimientos con estabilidades químicas y mecánicas mejoradas, en particular una estabilidad más alta.

Los componentes de reacción adecuados para los compuestos de poliadición de acuerdo con la invención son a esta respecto básicamente todos los aglutinantes conocidos por la tecnología de laca en polvo con grupos que pueden reaccionar frente a isocianatos, tales como por ejemplo grupos hidroxilo, carboxilo, amino, tiol, uretano o urea, que eventualmente pueden contenerse adicionalmente grupos insaturados, que pueden reticularse mediante polimerización por radicales. En este caso, las lacas en polvo para la reticulación se exponen a radiación actínica adicionalmente al tratamiento térmico. Los polímeros obtenidos de este modo presentan mediante las densidades de reticulación más altas por ejemplo una mayor dureza y resistencia al termomoldeo. Sin embargo, preferentemente se usan aglutinantes de laca en polvo con funcionalidad hidroxilo, que son sólidos por debajo de 40 ºC y líquidos por encima de 130 ºC. Las temperaturas de ablandamiento de estas resinas con funcionalidad hidroxilo (determinadas según el termoanálisis diferencial (DTA)) se encuentran preferentemente dentro del intervalo de temperatura de 30 ºC a 120 ºC, de manera especialmente preferente dentro del intervalo de temperaturas de 35 ºC a 110 ºC.

Sus índices de hidroxilo se encuentran en general entre 20 y 200, preferentemente entre 30 y 130 y su peso molecular promediado en número (que puede calcularse a partir de la funcionalidad y el contenido en hidroxilo) en general entre 400 y 10.000, preferentemente entre 1.000 y 5.000.

Los aglutinantes de laca en polvo de este tipo son por ejemplo poliésteres, poliacrilatos o poliuretanos que contienen grupos hidroxilo, tal como se han descrito en las publicaciones mencionadas anteriormente del estado de la técnica, por ejemplo los documentos EP-A 0 045 998 o EP-A 0 254 152, sin embargo también mezclas discrecionales de tales resinas.

Para la preparación de una laca en polvo lista para su uso se mezclan los compuestos de poliadición de acuerdo con la invención con aglutinantes de laca en polvo adecuados con funcionalidad hidroxilo, eventualmente se mezclan con otros coadyuvantes y aditivos, tales como por ejemplo catalizadores, pigmentos, cargas o agentes de nivelación, y se combinan por ejemplo en una prensa extrusora o amasadora por encima del intervalo de fusión de los componentes individuales, por ejemplo de 70 ºC a 130 ºC, preferentemente de 70 ºC a 110 ºC, para obtener un material homogéneo.

Los compuestos de poliadición de acuerdo con la invención y los aglutinantes con funcionalidad hidroxilo se usan según esto en tales proporciones cuantitativas que a cada grupo hidroxilo le corresponden de 0,6 a 2,0, preferentemente de 0,6 a 1,4, de manera especialmente preferente de 0,8 a 1,2 grupos isocianato, entendiéndose por grupos isocianato en los compuestos de poliadición de acuerdo con la invención la suma de grupos isocianato existente en forma dimérica como grupos uretdiona y grupos isocianato libres.

En el caso de los catalizadores usados eventualmente de manera conjunta para la aceleración del curado se trata se compuestos habituales, conocidos por la química de poliuretano, tal como se han descrito ya anteriormente en el procedimiento de acuerdo con la invención para la aceleración de la reacción o amidinas, tales como por ejemplo 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-eno (DBN), 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) y 1,2-dimetil-tetrahidropirimidina, que según la enseñanza del documento EP-A 0 803 524 han resultado catalizadores especialmente adecuados para la reducción de las temperaturas de secado al horno de reticuladores de laca en polvo de uretdiona. Estos catalizadores pueden añadirse eventualmente en cantidades del 0,01 % al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,05 % al 2,0 % en peso, con respecto a la cantidad total del aglutinante orgánico, es decir compuestos de poliadición de acuerdo con la invención en combinación con los aglutinantes de laca en polvo con funcionalidad hidroxilo sin embargo excluyendo los otros coadyuvantes y aditivos usados eventualmente.

Tal como muestran los estudios de espectroscopía IR, en las condiciones de la preparación de laca en polvo reaccionan prácticamente de manera completa los grupos isocianato libres eventualmente existentes en los compuestos de poliadición de acuerdo con la invención. El sólido libre de grupos isocianato resultante tras el enfriamiento de la masa fundida se muele a continuación y se libera mediante tamizado de las proporciones de grano por encima del tamaño de grano deseado, por ejemplo por encima de 0,1 mm.

La laca en polvo lista para pulverizar así preparada puede aplicarse según procedimientos habituales de aplicación de polvo, tal como por ejemplo pulverización de polvo electrostática o sinterizado en lecho fluidizado, sobre los sustratos que van a revestirse. De acuerdo con la invención puede revestirse cualquier sustrato resistente al calor, tal como por ejemplo aquéllos de metales, madera o vidrio.

El curado de los revestimientos se realiza mediante calentamiento hasta temperaturas de 110 ºC a 220 ºC, preferentemente de 130 ºC a 200 ºC por ejemplo durante un espacio de tiempo de aproximadamente 10 a 30 minutos. Se obtienen revestimientos duros y elásticos con buena estabilidad frente a disolventes y frente a productos químicos, que se caracterizan por una distribución excelente y un brillo muy alto.

Ejemplos:

A continuación se refieren todas las indicaciones de porcentaje, con excepción de los valores de brillo, al peso. Los contenidos en grupos uretdiona indicados se determinaron mediante titulación en caliente (ebullición durante 30 minutos en reflujo con exceso de di-n-butilamina en 1,2-diclorobenceno y posterior titulación inversa con ácido clorhídrico).

Ejemplos para la preparación de materiales de partida A

Preparación de los catalizadores

Catalizador 1: 1,2,4-triazolato de sodio

En un aparato agitador con matraz de tres cuellos con agitador mecánico, termómetro interno y refrigerador a reflujo se dispusieron 200 ml de metanol seco y 45 ml de una solución metanólica al 30 % de metanolato de sodio, que corresponden a 0,25 mol de metanolato de sodio, bajo nitrógeno seco. A esto se añadieron a temperatura ambiente en porciones 17,4 g (0,25 mol) de 1,2,4-triazol. Tras finalizar la adición del 1,2,4-triazol se agitó la mezcla de reacción durante 4 h a la temperatura de reflujo. A continuación se separó por destilación el disolvente con presión reducida y el residuo aceitoso que queda se mezcló a temperatura ambiente con 200 ml de cloruro de metileno. Se agitó durante 15 min a temperatura ambiente y se separó por filtración el producto precipitado como sólido. Se obtuvieron 22,5 g de 1,2,4-triazolato de sodio (rendimiento: 98 % de la teoría) en forma de un polvo incoloro. El producto era puro de acuerdo con el espectro de RMN-^{1}H y estaba libre de 1,2,4-triazol usado.

Catalizador 2: 1,2,3-triazolato de sodio

Se hicieron reaccionar 17,4 g (0,25 mol) de 1,2,3-triazol según el procedimiento descrito para el catalizador 1 en 200 ml de metanol con una cantidad equivalente de solución metanólica de metanolato de sodio. La mezcla de reacción se procesó tal como se ha descrito anteriormente y se obtuvieron 22,4 g de 1,2,3-triazolato de sodio (rendimiento: 98 % de la teoría) en forma de un polvo casi incoloro. El producto era puro de acuerdo con el espectro de RMN-^{1}H y estaba libre de producto de partida.

Catalizador 3: benzotriazolato de sodio

Se hicieron reaccionar 29,8 g (0,25 mol) de benzotriazol según el procedimiento descrito para el catalizador 1 en 200 ml de metanol con una cantidad equivalente de solución metanólica de metanolato de sodio. La mezcla de reacción se procesó tal como se ha descrito anteriormente y se obtuvieron 34,2 g de benzotriazolato de sodio (rendimiento: 97 % de la teoría) en forma de un polvo casi incoloro. El producto era puro de acuerdo con el espectro de RMN-^{1}H y estaba libre de producto de partida.

Catalizador 4: 1,2,4-triazolato de tetrabutilfosfonio

En un aparato agitador con matraz de tres cuellos con agitador mecánico, termómetro interno y refrigerador a reflujo se dispusieron a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco 18,0 g de una solución metanólica al 30 % de metanolato de sodio, que corresponden a 0,1 mol de metanolato de sodio. Se añadieron gota a gota en el intervalo de 20 min una solución de 6,9 g (0,1 mol) de 1,2,4-triazol en 20 ml de metanol, se agitó posteriormente la mezcla de reacción durante una hora y se añadieron a continuación en el intervalo de 20 min 41,3 g (0,1 mol) de una solución al 71,4 % en peso de cloruro de tetrabutilfosfonio en isopropanol (Cyphos® 443P, empresa Cytec Industries, Neuss). Inmediatamente tras el inicio de la adición de sal de fosfonio se inició la eliminación de cloruro de sodio. Se agitó posteriormente la mezcla de reacción durante otra hora a temperatura ambiente, se filtró y se concentró finalmente en un rotavapor a una temperatura de baño de 40 ºC y a una presión de aproximadamente 0,1 kPa hasta obtener una cantidad de aproximadamente 50 ml. El residuo se filtró de nuevo y se obtuvieron 42,5 g de una solución transparente, casi incolora de 1,2,4-triazolato de tetrabutilfosfonio en una mezcla de metanol/isopropanol. El contenido en catalizador activo ascendía tras titulación acidimétrica con HCl 0,1 N frente a fenolftaleína al 73,0 % en peso, la proporción de metanol con respecto a isopropanol determinada mediante cromatografía de gases (CG) ascendía a 25,4 : 74,6 % (% de superficie).

Catalizador 5: 1,2,4-triazolato de metiltrioctilamonio

Según el procedimiento descrito para el catalizador 4 se hicieron reaccionar 6,9 g (0,1 mol) de 1,2,4-triazol disuelto en 20 g de metanol en primer lugar con 18,0 g (0,1 mol) de solución metanólica al 30 % de metanolato de sodio y a continuación con 80,6 g de una solución al 50 % de cloruro de metiltrioctilamonio (Aliquat® 336, Cognis Deutschland GmbH&Co. KG, Düsseldorf) en metanol, que corresponden a 0,1 mol de cloruro de metiltrioctilamonio. Tras la filtración, separación del disolvente en un rotavapor y nueva filtración se obtuvieron 40,3 g de 1,2,4-triazolato de metiltrioctilamonio como líquido transparente, amarillo claro. El contenido en catalizador activo ascendía tras titulación acidimétrica con HCl 0,1 N al 92,3 % en peso.

Catalizador 6: 1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio

En un aparato agitador con matraz de tres cuellos con agitador mecánico, termómetro interno y refrigerador a reflujo se dispusieron a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco 180 g de una solución metanólica al 30 % de metanolato de sodio, que corresponden a 1,0 mol de metanolato de sodio. Se añadieron gota a gota en el intervalo de 45 min una solución de 6,9 g (0,1 mol) de 1,2,4-triazol en 200 ml de metanol y se agitó posteriormente la mezcla de reacción durante 12 horas. A continuación se añadieron gota a gota en el intervalo de 1 hora una solución de 518 g (1,0 mol) de cloruro de trihexiltetradecilfosfonio (Cyphos® 3653, empresa Cytec Industries, Neuss) disuelto en 60 g de metanol. Inmediatamente tras el inicio de la adición de sal de fosfonio se inició la eliminación de cloruro de sodio.

Se agitó posteriormente la mezcla de reacción durante la noche a temperatura ambiente, se separó por filtración el cloruro de sodio precipitado y se separó por destilación a continuación el disolvente en un evaporador de capa fina habitual en el comercio a una temperatura de 50 ºC y una presión de aproximadamente 0,03 kPa. El residuo se filtró de nuevo y se obtuvieron 510 g (rendimiento: 92,6 % de la teoría) de 1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio como líquido transparente, casi incoloro con una viscosidad de 570 mPas (23 ºC) y un índice de difracción de 1,4821. El contenido residual en metanol ascendía al 0,1 % en peso.

Preparación de los uretdionapoliisocianatos (materiales de partida A)

Ejemplo 1

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano a 30 ºC bajo nitrógeno seco y con agitación con una solución de 2 g (0,022 mol) de 1,2,4-triazolato de sodio (catalizador 1) en 25 ml de dimetilsulfóxido (DMSO), tras lo cual aumentó la temperatura de la mezcla de reacción debido al calor de reacción liberado hasta 39 ºC. Tras un tiempo de reacción de 60 minutos, durante el cual se redujo de nuevo la exotermia, el contenido en NCO de la mezcla de reacción se redujo hasta el 26,3 % en peso, que corresponde a un grado de oligomerización del 15,6 %. El catalizador se desactivó ahora mediante adición de 4,6 g (0,022 mol) de fosfato de dibutilo. El enturbiamiento producido a este respecto se separó por filtración y se liberó la mezcla de reacción transparente, incolora con ayuda de un evaporador de capa fina a una temperatura de 155 ºC y una presión de 0,02 kPa de partes constituyentes volátiles (diisocianato en exceso y disolvente de catalizador). Se obtuvo un uretdionapoliisocianato incoloro con un contenido en grupos NCO libres del 14,1 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico del 0,4 % en peso, una viscosidad (según la norma DIN 53 018) superior a 200.000 mPas (23 ºC) y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 12. La proporción molar de estructuras de uretdiona con respecto a estructuras de isocianurato ascendía según la espectroscopía de RMN-^{13}C a 98,4: 1,6.

Ejemplo 2

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano a 30 ºC bajo nitrógeno seco y con agitación con una solución de 2 g (0,022 mol) de 1,2,3-triazolato de sodio (catalizador 2) en 25 ml de dimetilsulfóxido (DMSO), tras lo cual aumentó la temperatura de la mezcla de reacción debido al calor de reacción liberado hasta 39 ºC. Tras un tiempo de reacción de 60 minutos, durante el cual se redujo de nuevo la exotermia, el contenido en NCO de la mezcla de reacción se redujo hasta un valor del 26,7 % en peso, que corresponde a un grado de oligomerización del 14,3 %. El catalizador se desactivó ahora mediante adición de 4,6 g (0,022 mol) de fosfato de dibutilo y la mezcla de reacción se procesó tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato incoloro de alta viscosidad con un contenido en grupos NCO libres del 14,1 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico del 0,5 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 14. La proporción molar de estructuras de uretdiona con respecto a estructuras de isocianurato ascendía según la espectroscopía de RMN-^{13}C a 99,1 : 0,9.

Ejemplo 3

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano a 30 ºC bajo nitrógeno seco y con agitación con una solución de 3,0 g (0,021 mol) de benzotriazolato de sodio (catalizador 3) en 40 ml de dimetilsulfóxido (DMSO), tras lo cual aumentó la temperatura de la mezcla de reacción debido al calor de reacción liberado hasta 37 ºC. Tras un tiempo de reacción de 60 minutos, durante el cual se redujo de nuevo la exotermia, el contenido en NCO de la mezcla de reacción se redujo hasta un valor del 26,5 % en peso, que corresponde a un grado de oligomerización del 13,6 %. El catalizador se desactivó ahora mediante adición de 4,4 g (0,021 mol) de fosfato de dibutilo y la mezcla de reacción se procesó tal como se ha descrito en el ejemplo 1. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato incoloro de alta viscosidad con un contenido en grupos NCO libres del 14,0 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico del 0,5 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 21. La proporción molar de estructuras de uretdiona con respecto a estructuras de isocianurato ascendía según la espectroscopía de RMN-^{13}C a 96,4 : 3,6.

Ejemplo 4

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano a 30 ºC bajo nitrógeno seco y con agitación con una solución de 2,3 g (5,1 mmol) del catalizador 4 (1,2,4-triazolato de tetrabutilfosfonio en metanol/isopropanol), tras lo cual aumentó la temperatura de la mezcla de reacción debido al calor de reacción liberado hasta 42 ºC. Tras la reducción de la exotermia se catalizó posteriormente tras 40 minutos con otros 2,3 g (5,1 mmol) de solución de catalizador. Tras un tiempo de reacción de en total 1 hora y 25 minutos ascendía el contenido en NCO en la mezcla de reacción al 26,5 % en peso, que corresponde a un grado de oligomerización del 13,6 %. El catalizador se desactivó ahora mediante la adición de 2,15 g (10,2 mmol) de fosfato de dibutilo y la mezcla de reacción se liberó del diisocianato en exceso tal como se ha descrito en el ejemplo 1 mediante destilación de capa fina. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato amarillo claro de alta viscosidad con un contenido en grupos NCO libres del 14,2 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico del 0,4 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 17. La proporción molar de estructuras de

uretdiona con respecto a estructuras de isocianurato ascendía según la espectroscopía de RMN-^{13}C a 97,2 : 2,8.

Ejemplo 5

Se desgasificaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano durante 1 hora a vacío (0,2 kPa), a continuación se aireó con nitrógeno seco y se calentó hasta 30 ºC. Con agitación se añadieron 8 g (0,02 mol) del catalizador 5 (1,2,4-triazolato de metiltrioctil-amonio), calentándose la mezcla de reacción debido al calor de reacción liberado hasta 43 ºC. Tras un tiempo de reacción de 70 minutos, durante el cual se redujo de nuevo la exotermia, ascendía el contenido en NCO en la mezcla de reacción al 26,6 % en peso, que corresponde a un grado de oligomerización del 16,2 %. El catalizador se desactivó ahora mediante adición de 4,2 g (0,2 mol) de fosfato de dibutilo y la mezcla transparente incolora resultante se liberó del diisocianato en exceso tal como se ha descrito en el ejemplo 1 mediante destilación de capa fina. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato casi incoloro de alta viscosidad con un contenido en grupos NCO libres del 14,0 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico del 0,3 % en peso y un índice de color (ALPHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 10. La proporción molar de estructuras de uretdiona con respecto a estructuras de isocianurato ascendía según la espectroscopía de RMN-^{13}C a 99,3 : 0,7.

Ejemplo 6

Uretdionapoliisocianato de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano (A1)

Se desgasificaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano durante 1 hora a vacío (0,2 kPa), a continuación se aireó con nitrógeno seco y se calentó hasta 30 ºC. A continuación se añadieron con agitación con ayuda de una bomba de laboratorio de infusión (KDS 100, KD Scientific, Boston) 12 g (0,022 mol) del catalizador 6 (1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio) continuamente durante un tiempo de reacción de 3 horas. Tras un tiempo de agitación posterior de 30 min ascendía el contenido en NCO en la mezcla de reacción al 26,2 % en peso, que corresponde a un grado de oligomerización del 17,1 %. El catalizador se desactivó ahora mediante adición de 4,6 g (0,022 mol) de fosfato de dibutilo y la mezcla transparente, incolora resultante se liberó del diisocianato en exceso tal como se ha descrito en el ejemplo 1 mediante destilación de capa fina. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato casi incoloro de alta viscosidad con un contenido en grupos NCO libres del 14,2 % en peso, un contenido en 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico del 0,5 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 11. El producto contenía de acuerdo con la espectroscopía de RMN-^{13}C exclusivamente grupos uretdiona. Las estructuras de isocianurato no pudieron detectarse. El contenido en grupos uretdiona, determinado mediante titulación en caliente ascendía al 17,8 %.

Ejemplo comparativo 1 (de acuerdo con el documento EP-A 0 317 744)

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco y con agitación con 20 g (2 % en peso) de 4-dimetil-aminopiridina (DMAP) como catalizador. Tras 5 días presentaba la mezcla de reacción casi incolora sin modificar un contenido en NCO del 31,4 % en peso. Tampoco en el espectro IR no se encontró ninguna indicación de grupos uretdiona.

Ejemplo comparativo 2 (de acuerdo con el documento EP-A 0 317 744)

Se mezclaron 1000 g de 4,4-diisocianatodiciclohexilmetano tal como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1 con 20 g (2 % en peso) de DMAP y a continuación se calentó durante 5 días hasta 50 ºC. La mezcla de reacción amarillo débil presentaba un contenido en NCO no modificado del 31,4 % en peso. En el espectro IR no se encontró ninguna indicación de grupos uretdiona.

Ejemplo comparativo 3 (de acuerdo con el documento EP-A 0 317 744)

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco y con agitación con 100 g (10 % en peso) de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) como catalizador. Tras 5 días pudo distinguirse en el espectro IR una banda muy débilmente marcada a 1760 cm^{-1}, que puede interpretarse como indicación de la presencia de bajas cantidades de grupos uretdiona. El contenido en NCO de la mezcla de reacción amarilla clara se había reducido desde el 29,0 % hasta el 28,6 % en peso, lo que correspondía a un grado de oligomerización del 1,4 %.

Ejemplo comparativo 4 (de acuerdo con el documento EP-A 0 045 995)

Se mezclaron 1000 g (3,82 mol) de 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco y con agitación con 50 g (5 % en peso) de triamida de ácido hexametilfosfórico como catalizador. Tras 5 días presentaba la mezcla de reacción casi incolora sin modificar un contenido en NCO del 31,3 % en peso. En el espectro IR no se encontró ninguna indicación de grupos uretdiona.

Los ejemplos comparativos muestran que los catalizadores conocidos por la bibliografía para la dimerización altamente selectiva de isocianatos a diferencia de los catalizadores del procedimiento de acuerdo con la invención no presentaban frente a grupos isocianato unidos de manera secundaria incluso en altas concentraciones ninguna

actividad o presentaban una actividad solo muy baja, completamente insuficiente para la preparación técnica de uretdionapoliisocianatos.

Ejemplo 7

Uretdionapoliisocianato de 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano (A2)

Se desgasificaron 1000 g (3,45 mol) de 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano durante 1 hora a vacío (0,2 kPa), a continuación se aireó con nitrógeno seco y se calentó hasta 30 ºC. A continuación se añadieron con agitación con ayuda de una bomba de laboratorio de infusión (KDS 100, KD Scientific Boston) 10 g (0,018 mol) del catalizador de dimerización descrito anteriormente 1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio (catalizador 6) continuamente durante un tiempo de reacción de 3 horas. Tras un tiempo de agitación posterior de 30 min ascendía el contenido en NCO en la mezcla de reacción al 25,1 %, que corresponde a un grado de oligomerización del 13,4 %. El catalizador se desactivó ahora mediante adición de 4,6 g (0,022 mol) de fosfato de dibutilo y la mezcla transparente, incolora resultante se liberó del diisocianato en exceso con ayuda de un evaporador de capa fina a una temperatura de 155 ºC y una presión de 0,02 kPa. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato casi incoloro de alta viscosidad con un contenido en grupos NCO libres del 13,3 %, un contenido en 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano monomérico del 0,6 % y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en cloruro de metileno, de 29. El producto contenía según la espectroscopía de RMN-^{13}C exclusivamente grupos uretdiona, no pudieron detectarse estructuras de isocianurato. El contenido en grupos uretdiona, determinado mediante titulación en caliente ascendía al 15,9 %.

Ejemplo 8

Se desgasificaron 500 g (2,05 mol) de TMXDI durante 1 hora a vacío (0,2 kPa), a continuación se aireó con nitrógeno seco y se calentó hasta 30 ºC. A continuación se añadieron con agitación con ayuda de una bomba de laboratorio de infusión (KDS 100, KD Scientific, Boston) 5 g (0,009 mol) del catalizador 6 (1,2,4-triazolato de trihexiltetradecilfosfonio) continuamente durante un tiempo de reacción de 3 horas. Tras un tiempo de agitación posterior de 30 min ascendía el contenido en NCO en la mezcla de reacción al 31,4 % en peso, que corresponde a un grado de oligomerización del 7,7 %. El catalizador se desactivó ahora mediante adición de 1,9 g (0,009 mol) de fosfato de dibutilo y la mezcla transparente, incolora resultante se liberó del diisocianato en exceso tal como se ha descrito en el ejemplo 1 mediante destilación de capa fina. Se obtuvo un uretdionapoliisocianato de color claro de alta viscosidad con un contenido en grupos NCO libres del 15,6 % en peso, un contenido en TMXDI monomérico del 0,5 % en peso y un índice de color (APHA), determinado en una solución al 10 % en peso en cloruro de metileno, de 43. El producto contenía según la espectroscopía de RMN-^{13}C exclusivamente grupos uretdiona. Las estructuras de isocianurato no pudieron detectarse. El contenido en grupos uretdiona, determinado mediante titulación en caliente ascendía al 18,7 %.

Preparación de compuestos de partida C)

Ejemplo 9

Diol C1) que presenta grupos éster

Se mezclaron 901 g de 1,4-butanodiol y 1712 g de ε-caprolactona a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco, se mezclaron con 0,3 g de octoato de estaño(II) y a continuación se calentaron durante 5 h hasta 160 ºC. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se obtuvo un producto líquido incoloro con los siguientes datos característicos:

η (23 ºC):	180 mPas
índice de OH:	416 mg de KOH/g
ε-caprolactona libre:	0,1 %
peso molecular promediado en número (calculado a partir del índice de OH):	269

Ejemplo 10

Diol C2) que presenta grupos éster

Se mezclaron 761 g de 1,3-propanodiol y 1712 g de ε-caprolactona a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco, se mezclaron con 0,3 g de octoato de estaño(II) y a continuación se calentaron durante 5 h hasta 160 ºC. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se obtuvo un producto líquido incoloro con los siguientes datos característicos:

η (23 ºC):	190 mPas
índice de OH:	449 mg de KOH/g
ε-caprolactona libre:	0,3 %

peso molecular promediado en número (calculado a partir del índice de OH):	249

Ejemplo 11

Triol C3) que presenta grupos éster

Se mezclaron 1341 g de 1,1,1-trimetilolpropano (TMP) y 1712 g de ε-caprolactona a temperatura ambiente bajo nitrógeno seco, se mezclaron con 0,3 g de octoato de estaño(II) y a continuación se calentaron durante 5 h hasta 160 ºC. Tras enfriar hasta temperatura ambiente se obtuvo un producto líquido incoloro con los siguientes datos característicos:

η (23 ºC):	2400 mPas
índice de OH:	546 mg de KOH/g
ε-caprolactona libre:	0,2 %
peso molecular promediado en número (calculado a partir del índice de OH):	308

Preparación de lacas en polvo y películas de laca

Ejemplo 12 (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 360,0 g (1,22 eq.) del uretdionapoliisocianato A1) del ejemplo 6 bajo nitrógeno seco, se mezclaron con 0,26 g de dilaurato de dibutilestaño(IV) (DBTL) como catalizador y se calentaron hasta 80 ºC. A continuación se añadió en el intervalo de 10 min una mezcla de 131,3 g (0,98 eq.) del diol C1) que presenta grupos éster del ejemplo 9, 5,5 g (0,12 eq.) de 1,4-butanodiol y 15,9 g (0,12 eq.) de 2-etil-1-hexanol, aumentando la temperatura debido al calor de reacción liberado hasta 125 ºC. Tras un tiempo de agitación posterior de 5 minutos se había reducido el contenido en NCO de la mezcla de reacción hasta un valor del 0,9 %. La masa fundida se vertió para el enfriamiento sobre una chapa, y se obtuvo un compuesto de poliadición que contiene grupos uretdiona de acuerdo con la invención en forma de una resina sólida incolora. El producto presentaba los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	0,9 %
contenido en grupos uretdiona (calculado):	12,5 %
4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico:	0,31 %
punto de fusión:	95 - 100 ºC

Ejemplo 13 (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 360,0 g (1,22 eq.) del uretdionapoliisocianato A1) del ejemplo 6 bajo nitrógeno seco, se mezclaron con 0,25 g de DBTL como catalizador y se calentaron hasta 80 ºC. A continuación se añadió en el intervalo de 10 min una mezcla de 122,0 g (0,98 eq.) del diol C2) que presenta grupos éster del ejemplo 10 y 5,5 g (0,12 eq.) de 1,4-butanodiol y se agitó a una temperatura de reacción máxima de 125 ºC hasta que el contenido en NCO de la mezcla de reacción tras aproximadamente 15 min se había reducido hasta un valor del 1,2 %. La masa fundida se vertió para el enfriamiento sobre una chapa y se obtuvo un compuesto de poliadición de acuerdo con la invención como resina sólida amarilla claro con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO (hallado / calculado):	1,2/1,0 %
contenido en grupos uretdiona (calculado):	13,1 %
contenido en NCO total (calculado):	14,1 %
funcionalidad NCO:	2,0
4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico:	0,26 %
punto de fusión	99-110 ºC

Ejemplo 14 (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 350,0 g (1,11 eq.) del uretdionapoliisocianato A2) del ejemplo 7 bajo nitrógeno seco, se mezclaron con 0,25 g de DBTL como catalizador y se calentaron hasta 80 ºC. A continuación se añadió en el intervalo de 10 min una mezcla de 119,7 g (0,89 eq.) del diol C1) que presenta grupos éster del ejemplo 9, 3,4 g (0,11 eq.) de 1,2-etanodiol y 14,3 g (0,11 eq.) de 2-etil-1-hexanol, aumentando la temperatura debido al calor de reacción liberado hasta 118 ºC. Tras un tiempo de agitación posterior de 10 minutos se había reducido el contenido en NCO de la mezcla de reacción hasta un valor del 0,8 %. La masa fundida se vertió para el enfriamiento sobre una chapa, y se obtuvo un compuesto de poliadición que contiene grupos uretdiona de acuerdo con la invención en forma de una resina sólida incolora. El producto presentaba los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	0,8 %
contenido en grupos uretdiona (calculado):	11,4 %
4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildiciclohexilmetano monomérico:	0,42 %
punto de fusión:	95 - 100 ºC

Ejemplo 15 (de acuerdo con la invención)

Se mezclaron 300,0 g (1,01 eq.) del poliisocianato que contiene grupos uretdiona A1) del ejemplo 6 a 50 ºC con 50,0 g (0,60 eq.) de HDI bajo nitrógeno seco, a continuación se mezclaron con 0,5 g de DBTL como catalizador y se calentaron hasta 80 ºC. A esta mezcla, que presentaba un contenido en grupos uretdiona del 15,3 %, se añadió en el intervalo de 20 min una mezcla de 64,6 g (0,48 eq.) del diol C 1) que presenta grupos éster del ejemplo 9, 36,0 g (0,80 eq.) de 1,4-butanodiol y 41,6 g (0,32 eq.) de 2-etil-1-hexanol y se agitó a una temperatura de reacción máxima de 122 ºC hasta que el contenido en NCO de la mezcla de reacción tras aproximadamente 15 min se había reducido hasta un valor del 0,7 %. La masa fundida se vertió para el enfriamiento sobre una chapa, y se obtuvo un compuesto de poliadición de acuerdo con la invención como resina sólida amarilla claro con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO	0,7 %
contenido en grupos uretdiona (calculado):	10,8 %
4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico:	0,27 %
HDI monomérico:	0,09 %
punto de fusión:	93 - 101 ºC

Ejemplo 16 (de acuerdo con la invención)

Se mezclaron 300 g (1,01 eq.) del poliisocianato que contiene grupos uretdiona A1) del ejemplo 6 a 50 ºC con 30 g (0,16 eq.) de un isocianurato-poliisocianato preparado de manera análoga al ejemplo 7 del documento EP-A 0 330 966 a base de HDI con un contenido en grupos isocianato libres del 21,8 %, un contenido en HDI monomérico del 0,1 % y una funcionalidad NCO promedio de 3,5 bajo nitrógeno seco, a continuación se mezclaron con 0,5 g de DBTL como catalizador y se calentaron hasta 80 ºC. A esta mezcla, que presentaba un contenido en grupos uretdiona del 16,2 % y una funcionalidad NCO promedio de 2,12, se añadió en el intervalo de 20 min una mezcla de 24 g (0,23 eq.) del triol C 3) que presenta grupos éster del ejemplo 11, 47 g (0,35 eq.) del diol que presenta grupos éster C 1) del ejemplo 9 y 16 g (0,35 eq.) de 1,4-butanodiol y se agitó a una temperatura de reacción máxima de 120 ºC, hasta que el contenido en NCO de la mezcla de reacción tras aproximadamente 15 min se había reducido hasta un valor del 2,8 %. La masa fundida se vertió para el enfriamiento sobre una chapa, y se obtuvo un compuesto de poliadición de acuerdo con la invención como resina sólida amarilla claro con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO (hallado / calculado):	2,8 / 2,4 %
contenido en grupos uretdiona (calculado):	12,8 %
contenido en NCO total (calculado):	15,2 %
funcionalidad NCO:	5,1
4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico:	0,33 %
HDI monomérico:	<0,03 %
intervalo de fusión:	98 - 107 ºC

Ejemplo 17 (de acuerdo con la invención)

Se dispusieron 340,0 g (1,15 eq.) del uretdionapoliisocianato A1) del ejemplo 6 bajo nitrógeno seco, se mezclaron con 0,25 g de DBTL como catalizador y se calentaron hasta 80 ºC. A continuación se añadieron 185,6 g (1,38 eq.) del diol C1) que presenta grupos éster del ejemplo 9 en una porción y se agitó la mezcla de reacción a una temperatura de reacción máxima de 130 ºC hasta que tras aproximadamente 5 min hubieron reaccionado todos los grupos isocianato. La masa fundida se vertió para el enfriamiento sobre una chapa, y se obtuvo un compuesto de poliadición de acuerdo con la invención como resina sólida amarilla pálido con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	0 %
contenido en grupos uretdiona (calculado):	11,5 %
4,4-diisocianatodiciclohexilmetano monomérico:	0,23 %
punto de fusión:	103 - 115 ºC

Ejemplo 18 (comparación, de manera análoga al documento EP-A 0 639 598)

Se mezclaron 350,0 g (1,39 eq.) de un poliisocianato que contiene grupos uretdiona a base de 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI) con un contenido en grupos isocianato libres del 16,7 % y un contenido en grupos uretdiona, (determinado mediante titulación en caliente) del 20,9 % bajo nitrógeno seco con 0,5 g de DBTL como catalizador y se calentaron hasta 80 ºC. A continuación se añadió en el intervalo de 20 min una mezcla de 149,3 g (1,11 eq.) del diol C1) que presenta grupos éster del ejemplo 9, 6,3 g (0,14 eq.) de 1,4-butanodiol y 18,2 (0,14 eq.) de 2-etil-1-hexanol y se agitó a una temperatura de reacción de cómo máximo 110 ºC hasta que el contenido en NCO de la mezcla de reacción tras aproximadamente 20 min se había reducido hasta un valor del 0,7 %. La masa fundida se vertió para el enfriamiento sobre una chapa y se obtuvo un compuesto de poliadición de acuerdo con la invención como resina sólida amarilla pálido con los siguientes datos característicos:

contenido en NCO:	0,7 %
contenido en grupos uretdiona (calculado):	14,0 %
IPDI monomérico:	0,17 %
intervalo de fusión:	94 - 98 ºC

Ejemplo 19 (uso; de acuerdo con la invención [a] y comparación [b])

[a] Se mezclaron exhaustivamente 26,5 partes en peso de un poliéster que contiene grupos hidroxilo habitual en el comercio (Rucote® 182, Bayer AG) con un índice de OH de 30 y 24,6 partes en peso de un poliéster que contiene grupos hidroxilo habitual en el comercio (Rucote® 194, Bayer AG) con un índice de OH de 45 con 11,4 partes en peso del compuesto de poliadición de acuerdo con la invención del ejemplo 1, que corresponde a una proporción de equivalentes de NCO total con respecto a OH de 1:1, 1,5 partes en peso de un agente de nivelación habitual en el comercio (Resiflow® PV 88, Worlée-Chemie GmbH, Hamburgo), 0,5 partes en peso de palmitato de estaño(II) como catalizador, 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 continuación se homogeneizaron con ayuda de una co-amasadora Buss del tipo PLK 46 a 100 r/min y una temperatura de la carcasa de 100 ºC a 120 ºC en la parte de procedimiento. Tras el enfriamiento se molió y se tamizó la masa fundida solidificada con ayuda de un molino separador (ACM 2, Hosokawa Mikropul) con un tamiz de 90 μm.

[b] Para la comparación se preparó una laca en polvo de manera análoga a partir de 27,0 partes en peso de Rucote® 182 y 25,2 partes en peso de Rucote® 194 con 10,3 partes en peso del compuesto de poliadición obtenido de acuerdo con el ejemplo comparativo 20, 1,5 partes en peso de un agente de nivelación habitual en el comercio (Resiflow® PV 88, Worlée-Chemie GmbH, Hamburgo), 0,5 partes en peso de palmitato de estaño(II) como catalizador, 0,5 partes en peso de benzoína y 35,0 partes en peso de un pigmento blanco (Kronos 2160, Kronos Titan GmbH, Leverkusen). La proporción de equivalentes de NCO total con respecto a OH se encontraba igualmente en 1:1.

Las dos lacas en polvo así obtenidas se pulverizaron con una pistola con recipiente ESB con una alta tensión de 70 KV sobre una chapa de acero desengrasada y se curaron respectivamente durante 15 min a una temperatura de 160 ºC, 170 ºC y 180 ºC para dar revestimientos blancos que discurren de manera lisa. Con espesores de capa de aproximadamente 60 μm se encontraron las siguientes propiedades técnicas de laca:

Laca en polvo reticulada con compuesto de poliadición de

		Ejemplo 19 (de acuerdo con la invención [a])			Ejemplo 19 (comparación [b])		
		150 ºC	160 ºC	170 ºC	150 ºC	160 ºC	170 ºC 1
ET[a)]		< 1	5,6	7,0	< 1	< 1	< 1
brillo[b)]	20 º	82	83	81	80	82	82
	60 º	93	94	94	93	91	90
Ac[c)]	DH	22	50	50	11	16	50
	resolución	3	1-2	1-2	3	3	2m

(continuación)

	Ejemplo 19 (de acuerdo con la invención [a])			Ejemplo 19 (comparación [b])		
	150 ºC	160 ºC	170 ºC	150 ºC	160 ºC	170 ºC 1
a) ET = embutición de Erichsen según la norma DIN 53156 b) brillo = brillo según Gardner; ángulo de reflexión de 20 º o 60 º c) Ac = ensayo de acetona; DH = número de elevaciones doble con tapón de algodón empapado resolución = 0 = película intacta 1 = superficie de película empapada 2 = película hinchada hasta la base 3 = película disuelta m = mate (pérdida de brillo)						

La comparación muestra que con ayuda de la laca en polvo de acuerdo con la invención se obtiene ya a temperatura de secado al horno más baja una película de laca completamente reticulada que, en comparación con el revestimiento que se preparó usando el compuesto de poliadición conocido del estado de la técnica, se caracteriza por una elasticidad superior.

Ejemplo 20 a 23 (uso, de acuerdo con la invención)

Según el procedimiento descrito en el ejemplo 18 se prepararon lacas en polvo pigmentadas de blanco partiendo del poliéster que contiene grupos hidroxilo descrito en el ejemplo 19 de índice de OH 30 (Rucote® 182, Bayer AG, Leverkusen) y los compuestos de poliadición 13, 14, 15 y 16 de acuerdo con la invención. Las lacas en polvo recién formuladas se pulverizaron respectivamente con un pistola con recipiente ESB con una alta tensión de 70 KV sobre una chapa de acero desengrasada y se curaron durante 15 min a 170 ºC. La siguiente tabla muestra las composiciones (partes en peso) de las lacas en polvo así como los datos técnicos de laca de los revestimientos obtenidos a partir de las mismas (espesor de capa en cada caso de aproximadamente 60 µm).

Ejemplo		20	21	22	23
Rucote® 182		53,9	52,2	51,7	54,4
compuesto de poliadición del	ejemplo 13	8,6	-	-	-
	ejemplo 14	-	10,3	-	-
	ejemplo 15	-	-	10,8	-
	ejemplo 16	-	-	-	8,1
Resiflow® PV 88		1,5	1,5	1,5	1,5
benzoína		0,5	0,5	0,5	0,5
palmitato de estaño(II)		0,5	0,5	0,5	0,5
Kronos 2160		35,0	35,0	35,0	35,0
tiempo de gelificación 180 ºC [s]		290	360	370	340
embutición de Erichsen según la norma DIN 53156 [mm]		3,6	3,2	5,3	4,3
brillo 60 º / 20 º (DIN 67530)		91/83	92/83	98/84	93/81
ensayo de acetona[a)]	DH	50	50	50	50
	resolución	1-2	1-2	1-2	1-2
[a)] evaluación véase el ejemplo 19)					

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de poliadición que contienen grupos uretdiona, que pueden obtenerse mediante reacción de poliisocianatos de uretdiona constituidos por diisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria, que presentan una proporción molar de estructuras de isocianurato, con respecto a la suma de grupos uretdiona e isocianurato, de como máximo el 10 %, con compuestos reactivos frente a isocianatos, preparándose los poliisocianatos de uretdiona mediante dimerización catalítica en presencia de catalizadores de oligomerización especiales de tipo sal que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.

2. Procedimiento para la preparación de compuestos de poliadición de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se hacen reaccionar entre sí

A) poliisocianatos de uretdiona constituidos por diisocianatos con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera secundaria y/o terciaria, que presentan una proporción molar de estructuras de isocianurato, con respecto a la suma de grupos uretdiona e isocianurato, de como máximo el 10 %, dado el caso con uso conjunto de
B) otros diisocianatos y/o poliisocianatos en una cantidad de hasta el 70 % en peso, con respecto al peso total de los componentes A) y B), con
C) polioles del intervalo de peso molecular de 62 a 2000 y dado el caso
D) otros compuestos monofuncionales reactivos frente a grupos isocianato en una cantidad de hasta el 40 % en peso, con respecto al peso total de los componentes C) y D),
con cumplimiento de una proporción de equivalentes de grupos isocianato con respecto a grupos reactivos frente a isocianatos de 1,8 : 1 a 0,6 : 1, preparándose los poliisocianatos de uretdiona mediante dimerización catalítica en presencia de catalizadores de oligomerización especiales de tipo sal que contienen en el anión estructuras de 1,2,3- y/o 1,2,4-triazolato.

3. Uso de los compuestos de poliadición de acuerdo con la reivindicación 1 como componentes de partida en la preparación de plásticos de poliuretano.

4. Uso de los compuestos de poliadición de acuerdo con la reivindicación 1 como componentes de partida en la fabricación de cuerpos moldeados y piezas moldeadas.

5. Uso de los compuestos de poliadición de acuerdo con la reivindicación 1 como componentes de partida en la preparación de barnices y revestimientos.

6. Plásticos de poliuretano que pueden obtenerse mediante reacción de los compuestos de poliadición de acuerdo con la reivindicación 1 con compuestos que contienen grupos reactivos frente a isocianato.

7. Preparaciones de barniz en polvo que contienen compuestos de poliadición de acuerdo con la reivindicación 1.

8. Procedimiento para el revestimiento de sustratos, **caracterizado porque** se reviste un sustrato en primer lugar con una preparación de barniz en polvo de acuerdo con la reivindicación 6 y a continuación se somete a un tratamiento térmico y/o un tratamiento con luz actínica, en el que se forma a partir de la preparación de barniz en polvo una capa de barniz coherente sobre el sustrato.