

436992  
PATENTE DE INVENCIÓN

Le A 15 476-Sp.

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08 G

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE  
POLIADICIÓN CONTENIENDO GRUPOS URETDIONA.

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere  
a un procedimiento para la obtención de nuevos productos de pol  
dición pulverulentos conteniendo grupos de uretdiona y que son  
adecuados para su empleo como agentes reticuladores para lacas  
5. pulverulentas a base de aglutinantes o componentes aglutinantes

que contienen átomos de hidrogeno activo, a los compuestos obtenibles según este procedimiento así como a su empleo como componentes aglutinantes en las lacas pulverulentas.

5. Los poliuretanos que contienen grupos de uretdiona en la macromolecula ya son conocidos (Kunststoffhandbuch Tomo VII, Polyurethane, editado por Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München 1966, páginas 17, 37 ). También es conocido que los compuestos que contienen grupos uretdiona liberan grupos isocianatos a temperatura más elevada bajo
10. abertura del anillo uretdiona ( J.H. Saunders und K.C. Frisch "Polyurethanes Chemistry & Technology", Parte I, Interscience Publishers (1962); páginas 113 y siguientes ).

- También se conoce el revestir objetos de metal con agentes de revestimiento pulverulentos.
15. Los polímeros más distintos, que se pueden aplicar sobre el objeto metálico en forma de polvo y que después de fundir forman sobre el objeto de metal una capa protectora se pueden emplear aquí como sistemas de un solo componente no reticulables o bien autoreticulables.

20. Al actual estado de la técnica pertenecen también los sistemas de dos o más componentes y su empleo como materias primas para lacas, tales como, por ejemplo, las mezclas de poliisocianatos bloqueados con poliésteres que contienen grupos hidróxilo, etc. ( Patente Alemana 946 143. ).
25. Estos compuestos tienen, en comparación con los productos que contienen grupos isocianato libres la ventaja de que a temperaturas bajas, por ejemplo, a temperatura ambiente se mantienen prácticamente invariables, también después de un largo almacenamiento en presencia de agua y polialcohol y solo a temperaturas
30. más elevadas, por regla general superiores a 100° C, liberan

los agentes de bloqueo y reaccionan a una película de revestimiento reticulada con los reactantes polifuncionales ofrecidos, por ejemplo, los polioles.

5. Estos isocianatos bloqueados tienen la desventaja de que el agente de bloqueo se libera durante la reacción de endurecimiento y es cedido al ambiente.

Los agentes de bloqueo son, en parte, fisiológicamente perjudiciales ( fenoles, mercaptanos ) y además se sedimentan en los lugares más fríos de los aparatos grandes para el tratamiento térmico, exigiendo por lo tanto un mayor gasto en limpiezas.

10. Tampoco los productos de poliadición que llevan grupos uretdiona, descritos en la publicación alemana DAS 1 153 900, publicación alemana DOS 20 44 838 y

115. 122 21 170 son adecuados como aglutinantes o bien componentes de aglutinantes para lacas pulverulentas térmicamente endurecibles ya que no cumplen, por lo menos simultáneamente, las condiciones previas básicas, es decir la presencia de

20. a) una pulverización garantizada a menos de 300 C,  
b) un punto de plastificación o bien de fusión que se encuentre entre 30 y 2400 C, preferentemente entre 70 y 1800 C y

25. c) ( en combinación con reactantes que llevan átomos de hidrógeno activos ) una temperatura de endurecimiento que se encuentre como mínimo entre 10 y 400 C por encima del punto de plastificación o bien de fusión ( de la combinación ), preferentemente por encima de 1100 C, especialmente entre 140 y 2200 C.

30. Mediante la presente invención se indica ahora un nuevo camino para productos de poliadición de poliisocianato que contienen grupos uretdiona y que cumplen estas condiciones previas, y por lo tanto, representan valiosos componentes aglutinantes nuevos para lacas pulverulentas termo-

endurecibles.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de productos de poliadición que llevan grupos uretdiona, pulverulentos, adecuados como reticuladores para aglutinantes de lacas en polvo o bien componentes de aglutinantes de lacas en polvo, que llevan átomos de hidrógeno activos por reacción de poliisocianatos que llevan un grupo uretdiona, o bien de sus mezclas, con diisocianatos libres de grupos uretdiona, con compuestos con átomos de hidrógeno reactivo con respecto a los grupos isocianato, que se caracteriza porque

a) los reactantes se hacen reaccionar en una proporción de NCO/H-activo de 1 : 1 a 1 : 1,6

b) como compuestos con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato se emplea agua o compuestos alifáticos o cicloalifáticos que contienen en total dos grupos amino y/o tiol y/o carboxilo y/o hidroxilo, del peso molecular 60-300 en mezcla con un 0-60 % en peso referido a la cantidad total, de compuestos con átomos de hidrógeno activos, de compuestos

alifáticos o cicloalifáticos que contienen un grupo amino, sulfhidrilo, carboxilo o hidroxilo, del peso molecular 32-300, y c) las proporciones cuantitativas de los reactantes se seleccionan, de manera que en los productos del procedimiento se encuentren un 2-20 % en peso de grupos NCO latentes y en posición final 0-2 grupos amino, sulfhidrilo, carboxilo o hidroxilo.

Objeto de la presente invención son además los nuevos compuestos que se obtienen según este procedimiento.

Objeto de la presente invención es finalmente el empleo de los nuevos compuestos obtenibles se-

5. gún este procedimiento como componentes aglutinantes en lacas pulverulentas endurecibles por encima de los 110º C en combinación con compuestos polihidroxílicos, en un 5-85 % en peso, referido al aglutinante total, con un peso molecular de 400-10.000.

10. " Grupos NCO latentes " son, en el sentido de la presente invención, todos los grupos NCO que se forman en la disociación térmica de los grupos uretdiona y que no encuentran ningún reactante en forma de un grupo NCO reactivo en posición final y que, por lo tanto, están disponibles para la reacción de reticulación.

15. Productos de partida para el procedimiento de la presente invención son los poliisocianatos que llevan grupos uretdiona, especialmente los diisocianatos que se obtienen, en forma conocida, por dimerización de diisocianatos orgánicos ( vease, por ejemplo, las publicaciones alemanas DOS 1 670 720, 1 934 763, o también "Kunststoff-Handbuch" Tomo VII, Polyurethane, Carl-Hanser-Verlag München (1966), páginas 16 - 17 ). Estos uretdion-diisocianatos se obtienen fácilmente por reacción catalítica de los isocianatos correspondientes. Como catalizadores se da preferencia a las fosfinas terciarias que llevan como mínimo un sustituyente alifático, tales como, por ejemplo, trietilfosfina, tributilfosfina, fenil dimetilfosfina o, también, piridina.

25. La dimerización se puede realizar en sustancia o, preferentemente en disolventes orgánicos inertes. Disolventes preferentes son aquí el benceno, tolueno, metil- o bien etilglicolacetato, dimetilformamida, xileno y otros hidrocarburos aromáticos o alifáticos, también las cetonas, tales como acetona, metilbutilcetona o metilisobutilcetona

y ciclohexanol y los hidrocarburos aromáticos clorados, así como las mezclas arbitrarias de estos y otros disolventes orgánicos inertes.

5. Para la realización del proceso de dimerización es esencial que la reacción se interrumpa con un contenido de isocianato determinado en la mezcla y esto, preferentemente cuando un 25 a 50, especialmente 26 a 39 % de los grupos NCO hayan reaccionado bajo dimerización.

10. La temperatura de reacción es distinta según el catalizador empleado. Para las fosfinas terciarias alifáticas o alifático-aromáticas mixtas la zona entre 100 y 120°C es la temperatura óptima. Con temperaturas superiores y concentración más reducida de catalizador se forman, como es sabido, además de isocianurato en cantidad creciente también otros productos secundarios, tales como carbodiimidas y uretoniminas.

15. Como la reacción de dimerización en presencia de catalizadores es una reacción de equilibrio y a temperaturas bajas se logra el grado de dimerización más alto, se trabaja por lo general a temperaturas relativamente bajas.

20. Para la dimerización térmica sin catalizador las temperaturas entre 120 y 150°C son las más favorables. A temperatura baja tarda demasiado en alcanzar el equilibrio, a temperatura más alta se presenta ya en gran escala la transformación de la uretdiona en el isocianurato.

25. La cantidad de catalizador necesaria oscila según la clase y pureza del isocianato empleado y de la temperatura aplicada. Por lo general son suficientes cantidades de 0,1 - 5 % en peso, referido al diisocinato empleado, al utilizar fosfina alifáticas terciarias. Con preferencia se emplea un 0,3 - 2 %.

30.

- Después de un periodo de reacción de 0,5 a 4 horas se presenta en presencia de los catalizadores mencionados, a una temperatura de reacción de 0 a 250 C, por lo general un contenido en NCO libre que, al emplear diisocianatos aromáticos corresponde a una transformación de un 26 - 39% de los grupos isocinatos presentes. Los uretdion-diisocinatos aromáticos o aromático-alifáticos mixtos cristalizan de la mezcla de reacción durante la dimerización. Mediante adición de una solución al 10% de azufre en tolueno se desactiva el catalizador de dimerización. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear los uretdion-diisocinatos así obtenibles, bien como componentes isocianato exclusivo o, sin embargo, también en mezclas con diisocinatos libres de grupos uretdiona. Con especial preferencia se emplean en el procedimiento de la presente invención mezclas de un 50 - 100 % en peso de uretdion-diisocianato y un 0 - 50 % en peso de diisocianato libre de grupos uretdiona. La adición del diisocianato libre de grupos uretdiona permite variar en forma deseada fácilmente las propiedades de los productos del procedimiento, especialmente su punto de fusión ( vease, por ejemplo, el ejemplo 1 ), ya que el diisocianato monómero, libre de grupos uretdiona, se incorpora como " componente perturbador " en los productos del procedimiento.

- Es especialmente ventajoso emplear en el procedimiento de la presente invención, como componente isocianato, la mezcla de diisocianato obtenida in situ, arriba mencionada, que se obtiene por dimerización parcial de un diisocianato adecuado. En la ulterior reacción con los reactantes sirve entonces el diisocianato monómero, aún presente en la mezcla de reacción como " componente perturbador ".

- El preparado se calienta, después

de inactivar el catalizador, a 90 - 100° C. Se forma así una solución clara de la mezcla uretdion-diisocinato/diisocinato. El contenido en NCO libre, así como también el NCO latente en la uretdiona ya no varía bajo este tratamiento térmico. Al preparado se le agregan ahora los compuestos activos según Zerewitinoff empleados para la sintetización de los poliuretdion-poliuretano. Aquí se puede trabajar agregando los componentes de reacción en una sola vez o por introducción lenta en la mezcla de poliisocinato que contiene uretdiona.

- 5.
10. Ejemplos de los diisocinatos libres de grupos uretdiona, a emplear simultáneamente en la obtención de los uretdion-diisocinatos, así como también como "componente perturbador", son los diisocinatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos, tal
15. y como se describen, por ejemplo, por W. Siefgen en Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, páginas 75 y 136, por ejemplo etilen-diisocinato, 1,4-tetrametilendiisocinato, 1-6-hexametilendiisocinato, 1-12-dodecandiisocinato, ciclobutano-1,3-diisocinato, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocinato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocinato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-cicloheptano (DAS 1 202 785), 2,4- y 2,6-hexahidrotoluilendiisocinato así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, hexahidro-1,3- y/o -1,4-fenilendiisocinato, perhidro-2,4'- y/o -4,4'-difenilmetan-diisocinato 1,3- y 1,4-fenilendiisocinato 2,4- y 2,6-toluilendiisocinato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, difenilmetan-2,4'- y/o -4,4' - diisocinato, naftileno-1,5-diisocinato.

25.

30. Con especial preferencia se emplean por regla general los diisocinatos de fácil obtención industrial, por ejemplo el 2,4- y 2,6-toluilendiisocinato, así

5. como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano, 2,4- y 3,6-hexahidrotolilendiisocinato, así como las mezclas arbitrarias de estos isómeros, perhidro-2,4'-y/o-4,4'-difenilmetandiisocinato y 1,6-hexametilen-diisocinato.

10. En el procedimiento de la presente invención se hace reaccionar el componente isocianato, explicado como ejemplo, con compuestos que llevan átomos de hidrógeno áctivos adecuados en una proporción de NCO/H-áctivo de 1 : 1 a 1 : 1,6, preferentemente 1 : 1 a 1 : 1,2.

15. En estos compuestos con átomos de hidrógeno reáctivos se trata de agua o de compuestos alifáticos o cicloalifáticos que llevan en total dos grupos amino y/o sulfhidrilo y/o carboxilo y/o hidroxilo, del peso molecular 60 - 300 en mezcla con 0 - 60 % en peso, preferentemente 0 - 10 % en peso de aminas monofuncionales, cicloalifáticas en el sentido de la poliadición de isocinato, mercaptanos, ácidos carboxílicos o alcoholes del peso molecular entre 32 y 300.

20. Preferentemente se emplean en el procedimiento de la presente invención, como reactantes para el componente isocianato, agua y/o alcoholes que corresponden a la fórmula  $R(OH)_n$  y donde  $n$  representa 1, o 2 y R, en el caso de  $n = 1$  significa un resto hidrocarburo alifático, en

25. caso dado interrumpido por átomos de éter-oxígeno, con 1-18 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 - 7 átomos de carbono y, en el caso de  $n = 2$  un resto hidrocarburo alifático, en caso dado interrumpido por átomos de éter-oxígeno, con 2 - 18 átomos de carbono o un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 - 15 átomos de carbono,

30.

Ejemplos de tales alcoholes

5. bivalentes son etilenglicol, propilenglicol -(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6), octandiol-(1,8), neopentilglicol-, 1,4-bis-hidroximetil-ciclohexano, 2-metil-1,3-propandiol, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y dibutilenglicol. Con especial preferencia se emplea el 2-etil-hexandiol-(1,3) como diol enlazador para la sintetización de los poliuretadion-poliuretanos de la presente invención.

10.

Ejemplos de alcoholes monovalentes adecuados son metanol, etanol, n-butanol, n-decanol, n-octadecanol, ciclohexanol, alcohol bencílico así como los productos de etoxilación y/o propoxilación de alcoholes monovalentes del peso molecular arriba indicado.

15.

La cuestión de la cantidad de los compuestos monofuncionales en el sentido de la reacción de poliadición de isocianato, a emplear en el procedimiento de la presente invención, depende especialmente también de la funcionalidad del poliisocianato que lleva grupos uretdiona empleados.

20.

Especialmente en la dimerización parcial de los diisocianatos aromáticos, especialmente de toluilendiisocianato, se forman prácticamente solo exclusivamente mezclas de isocianato estrictamente difuncional. En la dimerización de diisocianatos

25.

alifáticos no se puede, sin embargo, excluir totalmente que en la mezcla de isocianato también se presenten poliisocianatos de mayor funcionalidad, especialmente llevando grupos isocianurato.

30.

Esta proporción de componente de mayor funcionalidad se ha de compensar, o sobre-compensar, mediante el empleo simultáneo de reactantes monofuncionales. En el procedimiento de la presente invención se seleccionan las proporciones cuantitativas

de los reactantes de manera que en los productos del procedimiento se encuentren 2 - 20, preferentemente 5 - 15 % en peso de grupos isocianato latentes y en posición final 0 - 2 grupos amino, sulfhidrilo, carboxilo y/o hidroxilo.

5. Mediante selección adecuada de la naturaleza de los componentes de reacción que llevan átomos de hidrógeno activos se pueden influenciar fácilmente las propiedades de los productos del procedimiento, en especial sus puntos de fusión. Por lo general se forman, al emplear dioles con cadena de carbono ramificada, productos de procedimiento de punto de fusión más bajo que al emplear dioles con cadena de carbono sin ramificar.

10. Para la realización del procedimiento de la presente invención se mezclan los reactantes en las proporciones cuantitativas indicadas. Por lo general se presenta el componente isocianato y se agrega el reactante. La reacción se puede realizar en sustancia o también en presencia de disolventes adecuados. Disolventes adecuados son, por ejemplo, benceno, tolueno, metil- o bien etilglicolacetato, dimetilformamida, xileno y otros hidrocarburos aromáticos o alifáticos, también las cetonas, tales como acetona, metilbutilcetona o metilisobutilcetona y ciclohexanona, y los hidrocarburos aromáticos clorados, así como las mezclas arbitrarias de estos y otros disolventes orgánicos inertes.

15. El procedimiento de la presente invención se realiza por lo general a temperaturas de 0 - 150, preferentemente 80 - 120°C. Después o durante el enfriamiento del preparado de reacción cristaliza por lo general los productos del procedimiento. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear también al mismo tiempo catalizadores
- 20.
- 25.
- 30.

5. aceleradores de la reacción de poliadición de isocinato. Como catalizadores a emplear simultaneamente entran solo aquellos en consideración que no posean centros fuertemente básicos ya que estos pudieran producir en el procedimiento de la presente invención una abertura prematura del anillo uretdiona.

Por el contrario se emplean como catalizadores en el procedimiento de la presente invención compuestos organometálicos, especialmente compuestos orgánicos del estaño.

10. Como compuestos orgánicos del estaño entran preferentemente en consideración las sales del estaño-(II) de los ácidos carboxílicos tales como acetato de estaño-(II), octoato de estaño-(II), etilhexoato del estaño-(II) y laurato del estaño-(II) y las sales dialquilestannosas de los

15. ácidos carboxílicos tales como diacetato de estaño dibutílico, dilaurato de estaño dibutílico, maleato de estaño dibutílico o diacetato de estaño dioctílico.

20. Otros representantes de los catalizadores a emplear en el procedimiento de la presente invención, así como detalles sobre el modo de actuación de los catalizadores se describen en Kunststoff-Handbuch, Tomo VII, editado por Vieweg und Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag München, (1966), por ejemplo en las páginas 96 - 102.

25. Los catalizadores se emplean por regla general en una cantidad entre un 0,001 y 10 % en peso, referido a la cantidad de compuestos que llevan átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los isocianatos.

30. En el procedimiento de la presente invención se pueden emplear además también retardadores de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida, tales como

ácido clorhídrico o haluros de ácido orgánico.

La elaboración de los preparados de reacción se realiza por regla general liberando los poliuretadionpoliuretanos en caso dado de los disolventes empleados. Esto se puede realizar mediante un simple secado por aire de los poliuretadion-poliuretanos cristalinos, así como también por el método, en sí conocido del secado por pulverización, o extrusión de la fusión en un tornillo sin fin evaporador.

En los productos del procedimiento de la presente invención se trata por lo general de compuestos del peso molecular entre 800 - 500, preferentemente entre 900 - 4.000. Los productos del procedimiento tienen un punto de fusión entre 30 y 240, preferentemente entre 70 y 180°C. Los productos del procedimiento son especialmente adecuados como endurecedores para compuestos termoplásticos de mayor funcionalidad que llevan átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff. En combinación con tales compuestos de mayor funcionalidad que llevan átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff forman los productos del procedimiento, por encima de los 110°C, preferentemente 160 - 220°C, sistemas que endurecen a materiales sintéticos de alta calidad. El campo de aplicación más importante para tales sistemas es su empleo como aglutinantes para lacas pulverulentas.

Reactantes adecuados para los productos del procedimiento para la obtención de tales sistemas termorreticulables son los compuestos que llevan grupos amino, tiol, carboxilo y/o hidroxilo de la clase conocida en la química de los poliuretanos. Preferentemente se emplean compuestos polihidroxílicos, especialmente compuestos que llevan 2 - 8 grupos hidroxilo, especialmente aquellos del peso molecular

5. 400 - 10.000, preferentemente 1.00 - 6.000, por ejemplo, poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 - 8, preferentemente, sin embargo, 2 - 4 grupos hidroxilo, poliéteres, politioéteres, poliacetales, policarbonato, poliesteramidas, poliepóxidos y poliacrilato tal y como se conocen para la obtención de poliuretanos.

10. Los poliésteres conteniendo grupos hidroxilo, que entran en consideración, son, por ejemplo, los productos de reacción de alcoholes polivalentes, preferentemente divalentes y, en caso dado, adicionalmente trivalentes, con ácidos carboxílicos polivalentes, preferentemente bivalentes. Para la obtención de los poliésteres se pueden emplear, en lugar de los ácidos policarboxílicos libres, también los correspondientes anhídridos de ácidos policarboxílicos o los correspondientes ésteres de ácidos policarboxílicos de alcoholes inferiores o sus mezclas. Los ácidos policarboxílicos pueden ser de naturaleza alifática, cicloalifática, aromática y/o heterocíclica y, en caso dado, estar sustituidos, por ejemplo por átomos de halógeno y/o estar insaturados. Como ejemplos de ellos, sean mencionados:

20. ácido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido trimolítico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido endometilentetrahidroftálico,

25. anhídrido glutárico, ácido maléico, ácido fumárico, ácidos grasos dimeros y trimeros, tales como ácido oléico, en caso dado en mezcla con ácidos grasos monómeros, tereftalato de dimetilo, terftalato de bis-glicol. Como alcoholes polivalentes entran

30. en consideración, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol-(1,2) y -(1,3), butilenglicol-(1,4) y -(2,3), hexandiol-(1,6),

5. octandiol-(1,8), neopentilglicol, ciclohexandimetanol (1,4-bis-hidroximetilciclohexano), 2-metil,1-3,propandiol, glicerina, trimetilolpropano, hexantriol-(1,2,6), butantriol-(1,2,4), trimetiloletano, pentaeritrita, quinita, manita y sorbita, glicósido metílica, además, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicoles, dipropilenglicol, polipropilenglicoles, dibutilenglicol, y polibutilenglicoles. Los poliésteres pueden mostrar proporcionalmente grupos carboxilo en posición final. También pueden ser utilizados los poliésteres de las lactonas, por ejemplo,  $\epsilon$ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo, ácido  $\alpha$ -hidroxicaproico.

10. También los poliésteres que llevan como mínimo 2, por regla general 2 a 8, preferentemente 2 a 3 grupos hidroxilo, que entran en consideración según la presente invención, son aquellos de clase conocida y se obtienen, por ejemplo, por polimerización de epóxidos, tales como óxido etilénico, óxido propilénico, óxido butilénico, tetrahidrofurano, óxido estirénico o epoclorohidrina consigo mismo, por ejemplo, en presencia de  $\text{BF}_3$ , o por adición de estos epóxidos, en caso dado en mezcla o consecutivamente, con componentes de iniciación con átomos de hidrógeno reactivos, tales como alcoholes o aminas, por ejemplo, agua, etilenglicol, propilenglicol-(1,3) ó -(1,2), trimetilolpropano, 4-4'-dihidroxi-difenilpropano, anilina, amoníaco, etanolamina, etilendiamina. Según la presente invención también entran en consideración los poliésteres de sucrosa, tal y como se describen, por ejemplo, en las publicaciones alemanas DAS 1.176.358 y 1.064.938. Frecuentemente se da preferencia a aquellos poliésteres que muestran principalmente (hasta un 90% en peso referido a todos los grupos OH existentes en el poliéster) grupos OH primarios. También se pueden

15.

20.

25.

30.

5. emplear los poliésteres modificados por polímeros de vinilo, tal y como se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno, acrilnitrilo en presencia de poliésteres (patentes US 3.383.351, 3.304.273, 3.523.093, 3.110.695, patente alemana 1.152.536), así como los polibutadienos que llevan grupos OH.

10. De entre los poliésteres sean mencionados especialmente los productos de condensación de glicodiglicol consigo mismo y/o con otros glicoles, ácidos dicarboxílicos, formaldehído, ácidos aminocarboxílicos o aminoalcoholes. Según los co-componentes se trata en los productos de politioésteres mixtos, ésteres de politioéter, ésteramidas de politioéter.

15. Como poliacetales entran en consideración, por ejemplo, los compuestos que se pueden obtener de glicoles, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, 4,4'-dioxetoxi-difenil-metilmetano, hexandiol y formaldehído. También por polimerización de acetales cíclicos se pueden obtener poliacetales adecuados según la presente invención.

20. Como policarbonatos que llevan grupos hidroxilo entran en consideración aquellos de clase en sí conocida, que se pueden obtener, por ejemplo, por reacción de dioles, tales como propandiol-(1,2), butandiol-(1,4) y/o hexandiol-(1,6), dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, con carbonatos diarílicos, por ejemplo, carbonato difenílico o fosgeno.

25. Entre las poliésteramidas se cuentan, por ejemplo, las obtenidas de ácidos carboxílicos, policalentes, saturados e insaturados, o bien de sus anhídridos y aminoalcoholes, diaminas, poliaminas, policalentes, saturados e insaturados, y de sus mezclas, principalmente los conden-

30.

sados lineales.

Poliepóxidos adecuados son, por ejemplo, los conocidos productos de reacción de bisfenol A con epíclorohidrina.

5.

Hidroxípoliacrilatos son, por ejemplo, los conocidos copolímeros de olefinas, tales como acrílonitrilo y/o estireno con éster de ácido acrílico y/o ácido metacrílico cuyo componente alcohol se compone como mínimo parcialmente de un diol, tal como etilenglicol o 1,2-propan-diol.

10.

Reactantes preferentes para los productos de reacción en la obtención de aglutinantes para lacas pulverulentas son, naturalmente, los representantes sólidos de los compuestos mencionados como ejemplo, especialmente aque-

15.

llos con un punto de plastificación que se encuentra entre 60 y 120, preferentemente entre 80 y 100°C. En las mezclas reticulables se encuentran por lo general, por grupo NCO latentes 0,5 - 1,5 grupos hidroxilo, referidos a los compuestos polihidro-

20.

xílicos aquí mencionados. Preferentemente muestran las mezclas de los reactantes, en su aplicación como lacas pulverulentas, un punto de fusión de 50 - 150, preferentemente de 70 a 120°C. Se ha de prestar atención a que el punto de fusión del aglutinante de la laca pulverulenta lista para su uso se encuentre como mínimo entre 10 y 20°C por debajo de la temperatura de reticulación.

25.

Las mezclas de los poliuretido-poliuretanos con los compuestos que llevan átomos de hidrógeno activos según Zerewitinoff arriba descritos, según la presente invención, se pueden efectuar a continuación de la síntesis en el mismo recipiente de reacción. De esta manera se obtiene des-

30.

pués de evaporar el disolvente, por ejemplo, a través de extrusionadoras de fusión, una resina de dos componentes homogénea, clara, autorreticulante. Las resinas se pueden mezclar simultáneamente o en un ulterior proceso de trabajo, en la forma usual con los conocidos colorantes, pigmentos, materiales de carga, otras resinas, catalizadores de endurecimiento, agentes auxiliares, por ejemplo, para mejorar la fluidez, absorbentes de rayos ultra violeta, agentes de matización, etc. Naturalmente los aglutinantes se pueden emplear también sin pigmentar, por ejemplo, como laca clara, o utilizar a través de disolventes en estado disuelto, por ejemplo, para el lacado de alambres o como materiales aislantes eléctricos.

Las ventajas de los nuevos productos de poliadición de poliuretdiona según la presente invención son evidentes:

1. Se ponen a disposición en una sencilla fabricación "in situ" sin cambio del recipiente de reacción, de diisocinatos y alcoholés unos poliisocinatos latentes, fisiológicamente indiferentes, libres de disociadores.
2. Los sistemas reactivos de la presente invención no solo se pueden obtener en forma pulverulenta, como es preferente según la presente invención, es decir, en forma cristalina, mediante selección y combinación adecuada de los productos de partida, sino también en forma resinosa o bien muy viscosa.
3. Justamente la sencilla obtención de los nuevos poliuretdio-poliuretanos como polvos reactivos de libre fluidez, fisiológicamente indiferentes, libres de disociadores, abre nuevas posibilidades para la obtención de lacas pulverulentas estables al almacenamiento. Los reticuladores de poliuretdion-

5. poliuretano son compatibles con un gran número de los más distintos compuestos polihidroxílicos duros, lineales o ramificados, y, sin entrar en reacciones prematuras que pueden mezclar con ellos en extrusionadoras. Las resinas extruidas obtenidas son duras, frágiles y se pueden molturar muy bien. Los polvos aplicados según métodos conocidos por el procedimiento de pulverización de polvo electroestático sobre chapas muestran temperaturas de fluidez de unos 80 - 120° C y se pueden cocchar a temperaturas de 130 - 220° C, preferentemente 150 - 180° C en el plazo de 15 - 30 minutos. Después de la coccharación se obtienen revestimientos mates hasta altamente brillosos, resistentes al golpe, elásticos, resistentes a los agentes atmosféricos.
10. 4. Los polvos reactivos mismos no bloquean, tampoco bajo condiciones extremas ( efectos de agua, almacenamiento a 60° C ), y son estables al almacenamiento; tampoco tienden a la autoinflamación o a explosiones de polvo.
- 15.

20. La invención se explica con más detalle mediante los ejemplos siguientes. Siempre que no se indique otra cosa, las partes mencionadas son partes en peso los porcentajes sobre el NCO latente en la uretdiona se refieren al NCO que en efecto está disponible para la reacción de reticulación ( se han tenido en cuenta los grupos finales OH ).

25. EJEMPLO 1

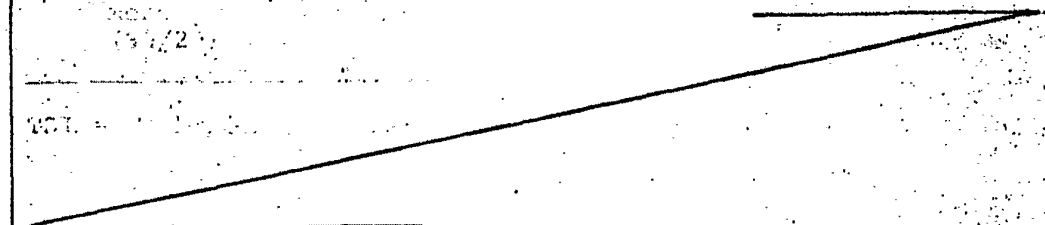
Procedimiento " in situ " para la obtención de poliuretdio-poliuretanos

348 Partes de 2,4-toluidiisocianato se disuelven en 1.300 partes de tolueno destilado. A 20° C se le agragan a la mezcla 7,2 partes de tri-n-butilfosfi-

- na. Ya después de 5 minutos de tiempo de reacción comienza a separarse el producto de dimerización ( es apropiado un ligero enfriamiento ). Después de una hora ha bajado el valor NCO, inicialmente de 48,3%, a un 34,0%. Después de 2,5 horas asciende el valor NCO de la mezcla a un 31%. ( Después, manteniendo la temperatura de reacción de 200 C, el valor NCO de la mezcla varía, también después de varias horas solo en forma innecesarial), Después de haberse ajustado el contenido NCO de la mezcla a 30 - 31 % se desactiva el catalizador de dimerización por introducción y agitación de 2,28 partes de azufre. La mezcla se calienta, bajo agitación, a 900 C; se obtiene una solución clara. A la mezcla de diisocianato se le agregan 213 partes de 2-etil-hexandiol-1,3 y la temperatura de reacción se mantiene durante 6 horas en 90 - 1100 G. Después de esto no se puede demostrar por espectroscopia infrarrojo ningún NCO libre. Se deja enfriar y la pulpa de cristal algo esponjada se deja secar al aire repartida sobre chapas. Se obtienen un polvo fino como harina, de libre fluidez, del p.f. 146 - 1680 C. El peso molecular medio del poliuretadion-poliuretano es de 1889. El poliuretadion-poliuretano tiene un 11,8% de NCO latente.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Según las instrucciones del ejemplo 1 se prepararon una serie de otros poliuretadion-poliuretanos aromáticos con distinto contenido en uretdiona. El resumen de muestra como repercute la influencia del diisocinato perturbador sobre el punto de fusión de los poliuretadion-poliuretanos.

25.



Componentes de Partida		Poliuretadico-poliuretanos					
Ejem plo No.	Diisocia nato	Moles	Diol,	Moles de diol	P.f. OC	Peso mole cular	NCO Laten te %
2	TDI dime ro	3,6	2-etil- hexan- diol-1,3	5	170	2051	10,65
	TDI monó mero	0,4					
3	TDI dime ro	2,15	2-etil- hexan- diol-1,3	5	140	1802	5,3
	TDI monó mero	1,85					
4	TDI dime ro	2,66	2-etil- hexan- diol-1,3	5	160	1889	7,4
	TDI monó mero	1,34					
5	TDI dime ro	3,6	2-etil- hexan- diol-1,3	5	175	2051	10,65
	TDI monó mero (20% de 2,6-isomero)	0,4					
6	TDI dime ro	3,6	Hexandi- ol-1,6	5	200	1902	11,45
	TDI monó mero (80/20)	0,4					

TDI = Toluidendiisocianato

EJEMPLO 7

Poliuretdion-poliuretano de hexametildiisocianato dímero

- 45 partes de butandiol-(1,4) y 74 partes de n-butanol se disuelven en 126 partes de tolueno
5. De esto se destilan, para secar los alcoholes, unas 20 partes de tolueno. A la mezcla de reacción se le agregan 0,5 cc de cloruro benzóilico y 0,5 cc de dilaurato de estaño dibutílico (solución al 20% en acetato de etilglicol). A temperatura ambiente se gotean en el plazo de 1 hora, en la mezcla, 384 partes de
10. hexametildiisocianato ( dos equivalentes NCO), disueltos en 20 partes de tolueno seco. Se precisa un ligero enfriamiento. Después de un periodo de reacción de tres horas ya no se puede demostrar por espectroscopia infrarrojo ningún NCO libre en el preparado. El poliuretdion-poliuretano cristaliza en la solución de tolueno. Después de secar al aire se obtiene un producto cristalino, algo ceroso, del P.f. 75 - 83º C. el poliuretdion
15. poliuretano contiene un 10,6% de NCO latente.

EJEMPLO 8

- Este ejemplo demuestra la obtención de soluciones de laca altamente concentradas a partir de poliuretdion-poliuretanos viscosos.
20. A) 131,6 partes de 2-etil-hexandiol-1,3, 6,2 partes de etilenglicol y 152 partes de glicolmonometileter se mezclan con 0,5 partes de cloruro benzóilico y una parte de dilaurato de estaño dibutílico (solución al 20% en acetato de etilglicol). Bajo agitación ( extrusión de humedad ) se gotean en la mezcla en el plazo de 45 minutos 788 partes ( 4 equivalentes de NCO de mezcla de poliisocianato compuesta esencialmente de hexametildiisocianto dimero, a temperatura ambiente
- 25.
- 29.

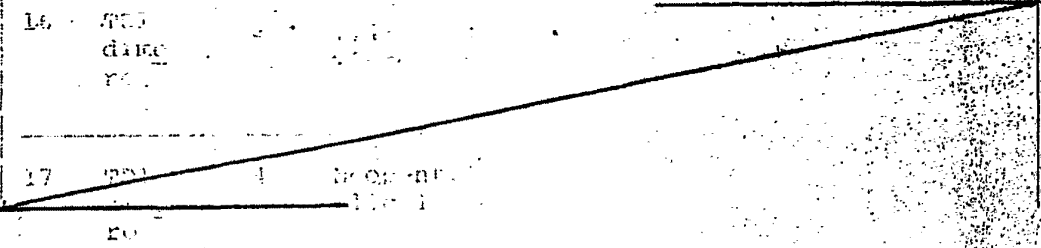
- te. La propia mezcla de reacción se calienta a 70 - 72°C. La mezcla contiene ahora solo 1,03% de NCO libre. Se agregan 269 partes de tolueno y 27 partes de glicolmonometiléter, la mezcla se calienta a un durante 1 hora a 90°C. Espectroscópicamente por rayos infrarrojos ya no se puede apreciar ningún NCO libre. La solución toluénica ajustada al 80% tiene una viscosidad de 3840 cP<sub>20°C</sub> y un 8,15% de NCO latente.
5. B) 100 partes (0,194 equivalentes de NCO) del reticulador descrito bajo A) se mezclan con 25,85 partes de una solución al 80% de un poliéster obtenido de ácido ftálico, ácido hexahidroftálico y trimetilolpropano (índice OH 250 - 270) en tolueno (0,097 equivalentes de OH) y 4,3 partes de trimetilolpropano (0,097 equivalentes de OH) disueltos en 1,07 partes de tolueno.
10. La solución de laca al 80% tiene una viscosidad de 6940 cP<sub>20°C</sub>.
15. C) Mezclando 100 partes (0,194 equivalentes de NCO) del reticulador de poliuretadion-poliuretano descrito bajo A) con 51,9 partes (0,194 equivalentes de OH) de solución toluénica al 80% de un poliéster obtenido de ácido ftálico, ácido hexahidroftálico y trimetilolpropano (índice OH 250 - 270) se obtiene una solución de laca al 80% con una viscosidad de 16200 cP<sub>20°C</sub>.
20. Las soluciones de laca concentradas se pueden diluir con los disolventes de lacas a viscosidades adecuadas en la técnica de las lacas. Las películas de laca cochuradas son brillantes, duras, tienen cuerpo al tacto, son elásticas y estables a los disolventes (insolubles en tolueno y acetato de etilglicol).
25. 29.

EJEMPLOS 9 - 19

En la tabla a continuación se han resumido poliuretdion-poliuretanos que están constituidos de toluendiisocinato dímero y dioles sin diisocinato perturbador (como comparación con los ejemplos 2 - 6).

Instrucciones generales de trabajo

- 5. 1,5 moles de diol se disuelven en 1,5 litros de tolueno, a continuación se separan por destilación unos 100 cc de tolueno. La mezcla de reacción deshidratada de esta manera recibe rápidamente a 80 - 90°C de temperatura inferior 1,2 moles de 2,4-diisocianato tolueno dimerizado. Bajo fuerte agitación se disuelve primeramente en forma clara el 2,4-diisocianato tolueno dimerizado introducido. Después se agita la mezcla de reacción durante 1 hora a 90°C; durante esto comienza a precipitarse el poliuretdion-poliuretano de la solución de tolueno. En el preparado de reacción solo se puede demostrar por espectroscopia infrarroja muy poco NCO libre. Sin agitar se deja reposar el preparado durante la noche a temperatura ambiente. Después de esto ya no se puede demostrar por espectroscopia infrarrojo ningún NCO libre. La pulpa de cristal incolora, algo esponjada, se reparte sobre chapas y se seca al aire. Se obtienen polvos de poliuretdion-poliuretano finos como harina, de libre fluidez ( vease tabla 1). Los espectros infrarrojos de los poliuretdion-poliuretanos muestran en  $1780\text{ cm}^{-1}$  las bandas intensas características del grupo uretdiona.



POOR QUALITY

Componentes de Partida			Poliuretadion-poliuretanos				
Ejem plo No.	Diiso ciana to	Moles	Diol	Moles de diol	P.f. OC	Peso mole cular	NCO Laten te %
9	TDI dime ro	4	Octandiol (Isomero)	5	200- 205	2122	11,85
10	TDI dime ro	4	Hexandiol- 1,6	5	240	1982	12,75
11	TDI dime ro	4	Estandiol- 1,2	2	250	1870	13,5
			Hexandiol- 1,6	3			
12	TDI dime ro	4	1,4-Bis-(2- hidroxi-eto xi)-benceno	5	260	2383	10,75
13	TDI dime ro	4	Diethylengli col	5	250	1922	13,1
14	TDI dime ro	4	Etilenglicol	5	250	1702	15,0
15	TDI dime ro	4	Tetraetilen glicol	5	220	2362	10,65
16	TDI dime ro	4	1,4-dihidro xi-metil-ci clohexano	5	240	2112	11,9
17	TDI dime ro	4	Neopentil- glicol	5	210	1912	13,2

Componentes de partida				Poliuretadion-poliuretanos			
Ejem plo No.	Diiso ciana to	Moles	Diol	Moles de diol	P.f. OC	Peso mole cular	NCO laten te %
18	TDI dime ro	4	Butandiol- 1,4	5	240	1843	13,7
19	TDI dime ro	4	2-etil-he xan-diol- 1,3	5	190-2122 200		11,9

TDI = Toluilendiisocinato

EJEMPLO 20

5. 313,2 partes de 2,4-toluilendiisocinato se disuelven en 1.300 partes de tolueno destilado. A 5 -

7º C se le agregan a la mezcla 7,2 partes de tri-n-butil-fosfi-  
na. Ya después de breve tiempo comienza a separarse el producto  
de dimerización. Después de 1,5 horas ha bajado el valor NCO  
( NCO libre) de inicialmente un 48,3% a un 29,6%. Después de  
10. 3,5 horas asciende el valor NCO ( NCO libre) a 26,6%. Se desac-  
tiva el catalizador de dimerización mediante introducción y agita-  
ción de 22,8 partes de solución al 10% de azufre caliente en  
tolueno y al preparado se le agregan 33,6 partes de hexametil-  
diisocinato. Después de esto asciende el contenido en NCO de  
15. la mezcla a un 28,7%. La mezcla se calienta bajo agitación a  
90º C; se obtiene una solución clara. Tampoco a esta temperatu-  
ra se modifica más el contenido en NCO ( NCO libre) a pesar de  
que en la mezcla de reacción están uretdiondiisocinato y diiso

- cianato libre uno al lado del otro. A la mezcla se le agregan ahora, en una sola vez, 194,5 partes de 2-etilhexan-diol-1,3. La mezcla de reacción se agita a continuación durante tres horas a 90° C. Después de esto por espectroscopia infrarrojo ya
5. no se puede demostrar ningún NCO libre. Se deja enfriar. Cristaliza así de la solución de tolueno el poliuretdion-poliuretano. La pulpa de cristal se extiende sobre chapas y se seca al aire. Se obtiene un polvo fino como harina, de libre fluidez, del P.f. 160 - 163° C. El peso molecular medio del poliuretdion-poliuretano asciende a 3650 . El poliuretdion-poliuretano tiene un 10,3% de NCO latente ( los grupos OH finales se han restado aquí, al igual que en todos los demás ejemplos, del contenido total de uretdiona del poliuretdion-poliuretano).
- 10.

EJEMPLO 21

15. 313,2 partes de 2,4toluilediisocianato se disuelven en 975 partes de acetato de metilglicol seco y 325 partes de tolueno seco. La mezcla de reacción se enfria a 10° C y se mezcla con 7,2 partes de tri-n-butil-fosfina. La mezcla se agita bajo enfriamiento durante 3,5 horas a 10 - 15° C.
20. Después se agregan 22,8 partes de una solución al 10% de azufre en tolueno. Después de calentar a 100° C se forma una solución clara. A esta solución se le agregan 33,6 partes de hexametilendiisocianato asciende entonces el contenido en NCO de la mezcla ( NCO libre ) a un 26,8 %. A continuación se agregan 0,3 partes
25. de cloruro benzoílico y 182 partes de 2-etil-hexandiol-1,3 y la mezcla se agita durante 4 horas bajo nitrógeno a 100° C. Por espectroscopia infrarrojo solo se puede demostrar entonces muy poco NCO libre. Después de agregar 0,4 partes de dilaurato de
29. estaño dibutílico ( solución al 20% en acetato de etilglicol)

- se agita la mezcla durante otra hora. Después de esto en el preparado de reacción no se puede demostrar espectroscópicamente ningún NCO libre. En el espectro infrarrojo se encuentra solamente en  $1780 \text{ cm}^{-1}$  la banda de uretdiona característica. El poliuretadion-poliuretano cristaliza de la mezcla de disolvente al enfriar. Después de secar se obtiene un polvo finamente cristalina del P.f.  $140 - 1552 \text{ C}$ . El peso molecular medio es de 3826. El poliuretadion-poliuretano contiene un 11,35% de NCO latente
- 5.

#### EJEMPLO 22

#### 10. Obtención de una laca pulverulenta terminada

##### 1. Modo de trabajo:

- Se mezclan previamente los componentes necesarios - 100 partes de un poliéster de terftalato ramificado (1,5% de OH) y 34 partes de poliuretadion-poliuretano del ejemplo 21 - junto con dióxido de titanio como pigmento en forma finamente particulada. Como agente eluyente se emplea un copolímero usual en el mercado de acrilato de butilo y 2-etilhexil acrilato. El eluyente se incorpora en forma de un así llamado Master-batches, es decir 100 partes del poliéster se funden con 10 partes del eluyente y después de solidificar se desmenuza.
- 15.
- 20.

La homogenización se efectua en un dispositivo extrusionador autolimpiador de dos árboles, usual en el mercado.

- La temperatura del envolvente se selecciona de manera que la temperatura de salida de la fusión sea de unos  $1252 \text{ C}$ . La torta de fusión se puede, por una parte dejar por sí sola, por otra parte y como es usual en la práctica enfriar rápidamente a través de un dispositivo exprimidor y enfriador de trabajo continuo. Después de enfriar a temperatura de 20
- 25.
- 29.

5. - 300 C se moltura primeramente en forma basta y a continuación una molturación fina bajo enfriamiento con soplante. El polvo de partícula fina obtenido se libera a continuación por aventado o por tamización mecánica de las particular bastas por encima de un tamaño de partícula de unos 90  $\mu$ m.

A continuación se realiza la aplicación de esta laca pulverulenta, así obtenida, a través de un dispositivo pulverizador electrostático, pudiéndose emplear los productos usuales en el mercado.

10. Las tensiones esxogidas se pueden seleccionar - referido a la pieza de trabajo - positivas o negativas y pueden encontrarse en la zona entre unos 20 y 100 KV.

15. Para obtener películas homogéneas, de buena fluidez y mecánicamente impecables se efectúa una fusión y endurecimiento en el horno de cohuración a temperaturas entre 160 - 220 C.

2. Propiedades de laca usuales de una combinación de reticulador de terftálato-poliéster/poliuretadion-poliuretano del ejemplo 21:

20. Se emplean fundamentalmente, siempre que no se indique otra cosa, chapas de acero de la calidad St 14.05, con un espesor de chapa de 0,5 milímetros.

25. Se realizan comprobaciones después de una cohuración de la pieza a comprobar durante 30 minutos a 180 C o bien 10 minutos a 200 C.

Comprobaciones de elasticidad

29. 1. La comprobación de la elasticidad mediante profundización según Erichsen según DIN 53 154: 9 milímetros o bien hasta rotura de chapa.

2. Punzón cónico según ASTM D 522 - 41: 37 % (= sin defectos)
3. Corte de rejilla según DIN 53 151 - aparato gt C: O (= sin defectos, óptimo).
4. Dureza de lápiz según DIN 46 450 (instrucciones de comprobación para lacas de alambre) : 3 H.

5.

La comprobación con el cuchillo da una viruta tenaz-elástica y confirma la excelente adhesión en el procedimiento de comprobación por corte de rejilla.

10.

La resistencia a los disolventes permite deducir una buena reticulación química. Las lacas son estables contra el tolueno, acetato de etilglicol y acetona durante un tiempo de actuación de varios minutos hasta la primera plastificación de la superficie. No se presentan ninguna disolución del recubrimiento, solo un ligero esponjamiento.

15.

La resistencia a la corrosión se efectúa según el ensayo de pulverización de sal según DIN 53 167. El substrato se trata previamente con una fosfatación de zinc (conforme a las marcas comerciales Bonder 125, Metallgesellschaft, o Granodine A 16 de la firma Collardin). La comprobación de la estabilidad da una oxidación después de 400 horas de como máximo 3 milímetros desde el corte previamente realizado. La comprobación de la adhesión efectuada directamente después de la extracción por el corte de rejilla o también con una cinta autoadhesiva da los mejores resultados.

20.

25.

La comprobación de la resistencia a las lejías de lavado con respecto a la estabilidad contra los detergentes usuales en el hogar da asimismo sobre chapa de acero fosfatada, una estabilidad sin defectos de más de 40 horas a 100g de la solución de comprobación.

29.

En todos los casos la superficie se ha corrido muy bien, no se observa ningun efecto de piel de naranja, ni tampoco ninguna huida hacia los bordes. La película es homogénea y esta libre de burbujas.

5. EJEMPLO 23

395 partes de una mezcla de poliisocianato obtenida por dimerización de hexametildiisocinato se disuelven en 200 partes de acetona. A la mezcla se le agregan 0,45 partes de bencildimetilamina y 9 partes de agua y a continuación se calienta la mezcla de reacción durante 2 horas a 60<sup>o</sup> C. Se desarrollan así 11,2 litros de dióxido de carbono. Se le agregan entonces a la mezcla 200 partes de n-butanol y todo ello se calienta durante otras 3 horas a 90<sup>o</sup> C, la acetona se separa por destilación y la fusión obtenida de esta manera se vierte sobre chapas. La poliuretdion-poliúrea formado tiene un punto de fusión de 70 - 77<sup>o</sup> C, un peso molecular medio de 922 y un 12,5% de NCO latente. El espectro infrarrojo de la poliuretdion-poliúrea presenta en 1760 - 1780  $\text{cm}^{-1}$  la banda característica de oscilación de la uretdiona.

20. EJEMPLO 24

348 partes de tolilendiisocinato dimerizado se disuelven en 975 partes de acetato de metilglicol y 325 partes de tolueno a 100<sup>o</sup> C. A la mezcla se le agregan 41,4 partes de n-butanol y todo ello se calienta durante otros 30 minutos a 110<sup>o</sup> C. A continuación se agregan a 110<sup>o</sup> C 15,1 partes de agua y 0,10 partes de bencil-dimetilamina. Manteniendo igual la temperatura se desarrollan en el plazo de 4,5 horas 18,6 litros de dióxido de carbono. La poliuretdion-poliúrea formada

cristaliza de la solución de reacción al enfriar. Después de secar se obtiene un polvo de libre fluidez del P.f. 215 - 2190 C. La poliuretdion-poliúrea tiene un peso molecular medio de 1314 y un 18,3% de NCO latente.

5.

- NOTA -

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Alemania, con el nº P 24 20 475.9 de 27 de abril de 1.974; acogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS DE POLIADICIÓN CONTENIENDO GRUPOS URETDIONA; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para la obtención de productos de poliadición que llevan grupos uretdiona, pulverulentos, adecuado como reticuladores para aglutinantes de lacas en polvo, que llevan átomos de hidrógeno activos por reacción de poliisocianatos que llevan un grupo uretdiona, o bien de sus mezclas, con diisocianatos libres de grupos uretdiona, con compuestos de átomos de hidrógeno reactivo con respecto a los grupos isocianato, caracterizado porque a) los reactantes se hacen reaccionar en una proporción de NCO/H-activo de 1 : 1 a 1 : 1,6 b) como compuestos con átomos de hidrógeno reactivos con respecto a los grupos isocianato se emplea agua o compuestos alifáticos o cicloalifáticos que contienen en total dos grupos amino

30.

- y/o tiol y/o carboxilo y/o hidróxilo, del peso molecular 60-300 en mezcla con un 0-60% en peso referido a la cantidad total, de compuestos con átomos de hidrógeno activos, de compuestos alifáticos o cicloalifáticos que contiene un grupo amino, sulfhidrilo, carboxilo o hidroxilo, del peso molecular 32-300, y c) las proporciones cuantitativas de los reactantes se seleccionan, de manera que en los productos del procedimiento se encuentren un 2-20% en peso de grupos NCO latentes y en posición final 0-2 grupos amino, sulfhidrilo, carboxilo o hidroxilo.
- 5.
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos con átomos de hidrógeno activos se emplean aquellos que corresponden a la fórmula
- $$R(OH)_n$$
- donde n representa 1 ó 2 y R, en el caso de n = 1 significa un resto hidrocarburo alifático, en caso dado interrumpido por átomos de éter-oxígeno, con 1-18 átomos de carbono, o un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 - 7 átomos de carbono y, en el caso de n = 2 un resto hidrocarburo alifático, en caso dado interrumpido por átomos de éter-oxígeno, con 2 - 18 átomos de carbono o un resto hidrocarburo cicloalifático con 5 - 15 átomos de carbono.
- 15.
20. 3.- Procedimiento para la obtención de productos de poliadición conteniendo grupos uretdiona, todo ello tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
25. Esta Memoria consta de 33 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 ABR. 1975  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GOMEZ ACEBO Y BODET  
Firmado: L. Gómez Fernández