



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 358**

51 Int. Cl.:
C08G 18/67 (2006.01)
C09D 175/16 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00966098 .6**
86 Fecha de presentación : **02.10.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1228115**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **07.08.2002**

54 Título: **Poliuretanos alifáticos, sólidos, que contienen dobles enlaces olefínicamente insaturados, polimerizables a base de diisocianatos lineales y su empleo.**

30 Prioridad: **02.10.1999 DE 199 47 522**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Bruchmann, Bernd;**
Schwalm, Reinhold;
Paulus, Wolfgang y
Blum, Rainer

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 265 358 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

ES 2 265 358 T3

DESCRIPCIÓN

Poliuretanos alifáticos, sólidos, que contienen dobles enlaces olefinicamente insaturados, polimerizables a base de diisocianatos lineales y su empleo.

5 La presente invención se refiere a nuevos poliuretanos alifáticos, sólidos, que contienen dobles enlaces, olefinicamente insaturados, polimerizables, a base de diisocianatos lineales. Además, la presente invención se refiere al empleo de nuevos poliuretanos alifáticos como nuevas lacas en polvo o para la fabricación de nuevas lacas en polvo. Del mismo modo la presente invención se refiere al empleo de las nuevas lacas en polvo para la fabricación de recubrimientos sobre sustratos tratados con una capa de fondo o no tratados con una capa de fondo.

10 Se conoce por la solicitud de patente alemana DE-A-24 36 186 un poliuretano, que se prepara a partir de toluilendiisocianato, de un diisocianato aromático, no lineal, de metacrilato de 2-hidroxi etilo y de trimetilolpropano en la proporción molar de 3:3:1. El poliuretano presenta un punto de fusión de 65°C aproximadamente y un contenido en dobles enlaces polimerizables de 2,9 dobles enlaces por cada 1.000 de peso molecular. Puede emplearse, como tal, en forma de laca en polvo endurecible mediante irradiación actínica. En función de su contenido en estructuras aromáticas, los recubrimientos que pueden ser fabricados a partir de los anteriores, no son estables a la intemperie, sino que tienen tendencia al amarilleado bajo el efecto de la luz solar.

20 Se conocen por la solicitud de patente europea EP-A-0 410 242 poliuretanos, que contienen grupos (met)acrilato en una cantidad que corresponde a un 3 hasta un 10% en peso, referido al poliuretano de $=C=C=$ (peso molecular 24). Los poliuretanos conocidos no presentan puntos de fusión aproximadamente específicos o intervalos de fusión en el intervalo de temperaturas desde 50 hasta 180°C. Para su fabricación se emplean isoforonadiisocianato, 4,4'-diisocianatodihexilmetano, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, sus mezclas industriales con 2,4-diisocianatodifenilmetano y, en caso dado, los homólogos superiores de estos diisocianatos, el 2,4-diisocianatotolueno y sus mezclas industriales con 2,6-diisocianatotolueno (toluendiisocianato) así como poliisocianatos modificados con biuret, con isocianurato o con uretano a base de estos poliisocianatos sencillos. En lo que se refiere a los poliuretanos a base de poliisocianatos aromáticos es válido lo que se ha dicho precedentemente. Por lo demás es difícil fabricar poliuretanos a base de estos poliisocianatos, que presenten un intervalo de fusión especialmente estrecho o incluso un punto de fusión definido. Especialmente el empleo de poliisocianatos con una funcionalidad media >2 conduce a poliuretanos con una distribución de los pesos moleculares indeseablemente amplia, de tal manera que únicamente pueden emplearse de manera condicional en las lacas en polvo de un solo componente.

30 La publicación WO 99/14254 A1 describe una laca en polvo que contiene un agente reticulante a base de un poliuretano con grupos vinilo funcionalizados. No se ha dado una indicación precisa con relación a las proporciones cuantitativas empleadas de los eductos. Además, no se cita el problema de los poliuretanos con un intervalo estrecho de fusión.

40 La tarea de la presente invención consiste en encontrar nuevos poliuretanos sólidos, que contengan dobles enlaces olefinicamente insaturados, polimerizables, que ya no presenten los inconvenientes del estado de la técnica sino que tengan en el intervalo de temperaturas desde 40 hasta 200°C un intervalo de fusión muy estrecho y que puedan emplearse como lacas en polvo o para la fabricación de lacas en polvo, que sean estables a la intemperie y que no proporcionen recubrimientos que se amarilleen.

45 Por lo tanto se encontró el nuevo poliuretano alifático, sólido, que contiene dobles enlaces olefinicamente insaturados, polimerizables, con un intervalo de fusión muy estrecho desde 0,5 hasta 10°C en el intervalo de temperaturas desde 40 hasta 200°C, que puede fabricarse a partir de

- 50 A) al menos un diisocianato alifático lineal,
B) al menos un compuesto alifático con al menos dos grupos funcionales reactivos con isocianato y/o agua y
C) al menos un compuesto olefinicamente insaturado con un grupo funcional reactivo con isocianato,
- 55 si
- (a1) se hace reaccionar al menos un diisocianato A) con, al menos, un compuesto C) en la proporción molar A):C) = 1:1 para dar un aducto A/C) que contenga un grupo isocianato y un grupo olefinicamente insaturado, después de lo cual
- 60 (a2) se hace reaccionar el aducto A/C) con, al menos, un compuesto B) en una proporción molar A/C): B) = x:1, donde x significa el número de grupos reactivos con isocianato en, al menos, un compuesto B), para dar el poliuretano alifático,
- 65

ES 2 265 358 T3

o si,

(b1) se hace reaccionar al menos un diisocianato A) con al menos un compuesto B) en una proporción molar A):B) = x:1, donde x significa el número de grupos reactivos con isocianato en, al menos, un compuesto B), para dar el aducto A/B) con x grupos isocianato, después de lo cual

(b2) se hace reaccionar el aducto A/B) con al menos un compuesto C) en una proporción molar C):A/B) = x:1, donde x significa el número de grupos isocianato en el aducto A/B), para dar el poliuretano alifático.

10 A continuación se denominará el nuevo poliuretano alifático, sólido que contiene dobles enlaces olefínicamente insaturados, polimerizable, como “poliuretano según la invención”.

Además, se ha encontrado la nueva laca en polvo endurecible térmicamente y/o bajo la acción de la irradiación actínica, que al menos contiene un poliuretano según la invención o que está basada en el mismo y que se denominará a continuación como “laca en polvo según la invención”.

Además, se han encontrado nuevos recubrimientos para sustratos tratados con una capa de fondo o no tratados con una capa de fondo, que se preparan a partir de la laca en polvo según la invención y que se denominarán a continuación como “recubrimientos según la invención”.

Del mismo modo se han encontrado sustratos tratados con una capa de fondo o no tratados con una capa de fondo que presentan al menos un recubrimiento según la invención y que se denominarán a continuación como “sustratos según la invención”.

Otros objetos, según la invención, se desprenden de la descripción que sigue.

En lo que se refiere al estado de la técnica fue sorprendente e imprevisible para el técnico en la materia que la tarea, en la que está basada la presente invención, pudiese ser resuelta con ayuda de los poliuretanos según la invención. Especialmente sorprendente fue el que los poliuretanos según la invención presentan intervalos de fusión muy estrechos o incluso puntos de fusión definidos y, por lo tanto, son adecuados de una manera especialmente buena para la fabricación de lacas en polvo. Además, fue sorprendente el que las lacas en polvo según la invención pudiesen ser fabricadas, aplicadas y endurecidas de manera sencilla y que los recubrimientos según la invención, fabricados con la misma no solamente fuesen estables a la intemperie y estuviesen exentos de amarilleado sino que también presentasen un excelente extendido y excelentes propiedades ópticas.

El poliuretano, según la invención, presenta en el intervalo de temperaturas desde 40 hasta 200°C, especialmente desde 60 hasta 185°C un intervalo de fusión muy estrecho. En el ámbito de la presente invención se entenderá por un intervalo de fusión, aquel intervalo de temperaturas a cuya temperatura más baja comienza a fundir el poliuretano según la invención y a cuya temperatura máxima, el poliuretano según la invención se encuentra completamente fundido. Preferentemente este intervalo de fusión tiene una amplitud de 0,5 hasta 10°C, especialmente desde 1 hasta 6°C. Los poliuretanos según la invención, especialmente ventajosos, presentan un punto de fusión nítido, que se encuentra en el intervalo de temperaturas precedentemente indicado.

El poliuretano según la invención contiene dobles enlaces olefínicamente insaturados terminales y/o laterales. En ese caso son ventajosos los dobles enlaces olefínicamente insaturados terminales y, por lo tanto, serán preferentes.

Los dobles enlaces olefínicamente insaturados pueden presentarse en los grupos orgánicos más diversos. Lo fundamental consiste en que los dobles enlaces olefínicamente insaturados sean tan reactivos, que sean polimerizables. Ejemplos de grupos orgánicos adecuados, que contienen dobles enlaces olefínicamente insaturados, son los grupos (met)acrilato, viniléter, viniléster, alilo, aliléter y/o aliléster, preferentemente grupos metacrilato y/o grupos acrilato. Entre éstos, los grupos acrilato ofrecen ventajas especiales y por lo tanto se emplearán de forma especialmente preferente.

El poliuretano según la invención puede fabricarse a partir de al menos un diisocianato alifático, lineal A). Los diisocianatos alifáticos A) lineales, que pueden ser empleados según la invención de una manera muy adecuada, presentan una cadena carbonada lineal no ramificada con 2 hasta 20 átomos de carbono, especialmente con un número par de átomos de carbono, un anillo cicloalifático con un número par de átomos de carbono o una cadena carbonada lineal no ramificada con 2 hasta 20 átomos de carbono, que contenga, al menos, un anillo cicloalifático con un número par de átomos de carbono. En este caso se encuentra un grupo isocianato en cada extremo de la cadena carbonada o en los dos átomos de carbono del anillo cicloalifático, que se encuentran en posición para entre sí.

Ejemplos de cadenas carbonadas lineales, no ramificadas, adecuadas, se derivan de los alcanos formados por el etano, el propano, el butano, el pentano, el hexano, el heptano, el octano, el nonano, el decano, el undecano, el dodecano, el tridecano, el tetradecano, el pentadecano, el hexadecano, el heptadecano, el octadecano, el nonadecano y el eicosano, especialmente el butano, el hexano, el octano, el decano, el dodecano y el tetradecano.

Ejemplos de anillos cicloalifáticos, adecuados, se derivan de los cicloalcanos formados por el ciclobutano, el ciclohexano y el ciclooctano, especialmente el ciclohexano.

ES 2 265 358 T3

Ejemplos de cadenas carbonadas lineales, no ramificadas, adecuadas, que contienen al menos un anillo cicloalifático con un número par de átomos de carbono, se derivan de los cicloalcanos substituidos por alquilo formados por el 1,3-dimetilciclobutano, el 1,4-dimetilciclohexano, el 1-metil-4-etilciclohexano, el 1,4-dietilciclohexano, el 1,4-dipropilciclohexano, el 1-etil-4-propilciclohexano, el 1,4-dí-n-butilciclohexano, el 1,5-dimetilciclooctano y el 1,5-dietilciclooctano, especialmente el 1,4-dimetilciclohexano.

Ejemplos de diisocianatos A), adecuados de una manera especialmente buena, son el tetrametilendiisocianato-(1,4), el hexametilendiisocianato-(1,6), el octa-1,8-diil-diisocianato, el decano-1,10-diil-diisocianato, el dodecano-1,12-diil-diisocianato, el tetradecano-1,14-diil-diisocianato, el ciclohexano-1,4-diil-diisocianato o el 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano.

Otros ejemplos de diisocianatos A), adecuados de una manera especialmente buena, son los diisocianatos A) lineales oligómeros o polímeros, que pueden obtenerse mediante reacción de al menos uno de los diisocianatos A) monómeros, precedentemente descritos, con al menos un compuesto B) descrito a continuación, que contenga al menos dos grupos funcionales reactivos con los isocianatos. En este caso se elegirán las proporciones molares, como se sabe, de tal manera que resulten prepolímeros de uretano terminados en grupos isocianato.

En el ámbito de la presente invención se entenderán por diisocianatos A) oligómeros, aquellos prepolímeros de uretano que contengan, al menos, desde 2 hasta 15 unidades monómeras recurrentes en la molécula. En el ámbito de la presente invención se entenderán por diisocianatos A) polímeros, aquellos prepolímeros de uretano que contengan, al menos, 10 unidades monómeras recurrentes en la molécula. Como complemento a estas expresiones se hará referencia a la publicación Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Oligomere", página 425.

El otro producto de partida, esencial para la fabricación de los poliuretanos según la invención es, al menos, un compuesto B) alifático con, al menos, dos grupos funcionales reactivos frente a los isocianatos.

En lugar de este compuesto B), o junto al mismo, puede emplearse también agua, que, como se sabe, reacciona con dos grupos isocianato con disociación de dióxido de carbono para dar un grupo urea.

El compuesto B) es lineal o ramificado.

El compuesto B) alifático contiene dos, tres o cuatro grupos funcionales reactivos con los isocianatos. En casos muy especiales pueden emplearse también más de cuatro grupos funcionales, por ejemplo cinco o seis grupos funcionales reactivos frente a los isocianatos. Según la invención es ventajoso emplear dos o tres, especialmente sin embargo dos de estos grupos funcionales.

Ejemplos de grupos funcionales reactivos frente a los isocianatos, adecuados, son los grupos amino, los grupos tiol y los grupos hidroxilo. El compuesto B) contiene en este caso bien grupos amino, grupos tiol o grupos hidroxilo o combinaciones de estos grupos, por ejemplo grupos amino y grupos tiol, grupos amino y grupos hidroxilo, grupos tiol y grupos hidroxilo o grupos amino, grupos tiol y grupos hidroxilo. Según la invención es ventajoso emplear grupos amino y/o grupos hidroxilo, especialmente sin embargo grupos hidroxilo.

Por lo tanto, los compuestos B) preferentes están constituidos por diaminas, triaminas, lineales o ramificadas, aminoalcoholes con dos grupos amino y un grupo hidroxilo, con un grupo amino y dos grupos hidroxilo, con un grupo amino terciario y tres grupos hidroxilo o con un grupo amino y un grupo hidroxilo o dioles, trioles, tetroles o alcoholes sacáricos, especialmente aquellos con un peso molecular desde 62 hasta 200 Daltons.

Ejemplos de diaminas B) adecuadas son la etilendiamina, la trimetilendiamina, la tetrametilendiamina o la hexametilendiamina.

Ejemplos de triaminas B) adecuadas son la dietilentriamina o la etilenpropilentriamina.

Las diaminas y las triaminas B) no se emplearán preferentemente como los únicos compuestos B) sino que se emplearán en combinación con aminoalcoholes y con polioles B).

Ejemplos de aminoalcoholes B) adecuados con dos grupos amino y un grupo hidroxilo son la 2-hidroxitrimetilendiamina o la 2-hidroxitetrametilendiamina.

Ejemplos de aminoalcoholes B) adecuados con un grupo amino y dos grupos hidroxilo son la dietanolamina o la dipropanolamina.

Ejemplos de aminoalcoholes B) adecuados con un grupo amino terciario y tres grupos hidroxilo son la trietanolamina o la tripropanolamina.

Ejemplos de aminoalcoholes B) adecuados con un grupo amino y con un grupo hidroxilo son la etanolamina o la propanolamina.

ES 2 265 358 T3

Ejemplos de dioles B) no ramificados, adecuados, son los dioles de bajo peso molecular tales como el etilenglicol, el propilenglicol, el 1,3-propanodiol, el butilenglicol, el 1,5-pentanodiol, el 1,6-hexanodiol, el 1,4-ciclohexanodiol, el 1,4-ciclohexanodimetanol, el dietilenglicol, el dipropilenglicol o el dibutilenglicol.

5 Ejemplos de dioles B) oligómeros o polímeros, adecuados, son el trietilenglicol, el polietilenglicol, el polipropilenglicol, el poli(co-etilen-co-propilenglicol) o el tetrahidrofurano con un peso molecular, promedio en número, mayor que 500 Daltons, especialmente aquellos con una distribución estrecha del peso molecular, que se denominan también como poliéterdioles.

10 Otros ejemplos de dioles B) oligómeros o polímeros, adecuados, son los poliésterpolioles alifáticos, lineales.

Como se sabe, los poliésterpolioles B) alifáticos, lineales, pueden obtenerse mediante reacción de ácidos dicarboxílicos alifáticos lineales así como, en caso dado, ácidos tricarboxílicos o tetracarboxílicos y ácidos monocarboxílicos en cantidades subordinadas o los derivados capaces de ser esterificados de estos ácidos carboxílicos, tales como los
15 anhídridos -en tanto en cuanto éstos existan- o los ésteres de metilo, de etilo, de propilo o de butilo, con dioles. En el ámbito de la presente invención se entenderá por cantidades subordinadas aquellas que, por un lado, no provoquen una gelificación del poliéster (ácidos tricarboxílicos o tetracarboxílicos) y que, por otro lado, no interrumpan demasiado prematuramente la policondensación (ácidos monocarboxílicos).

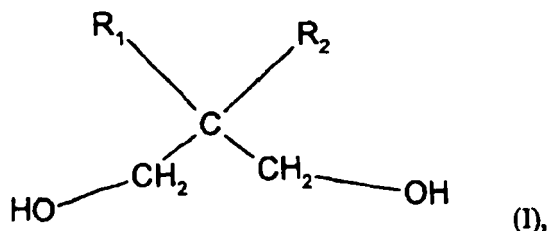
20 Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos, lineales, adecuados, son el ácido 1,3-ciclobutanodicarboxílico, el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, el ácido malónico, el ácido succínico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido pimélico, el ácido subérico, el ácido azelaico, el ácido sebácico, el ácido undecanodicarboxílico o el ácido dodecanodicarboxílico.

25 Ejemplos de ácidos tricarboxílicos o de ácidos tetracarboxílicos, adecuados, son el ácido 1,2,4-ciclohexanotricarboxílico o el ácido 1,2,4,5-ciclohexanotetracarboxílico.

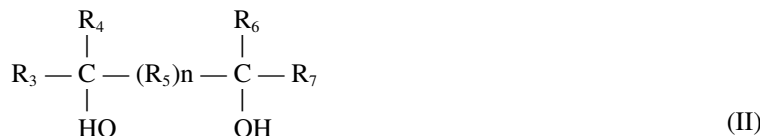
Ejemplos de ácidos monocarboxílicos adecuados son el ácido caprónico, el ácido caprílico, el ácido caprínico, el ácido láurico, el ácido palmítico o el ácido esteárico.

30 Ejemplos de dioles alifáticos lineales, adecuados, para la fabricación de los poliésterdioles B) lineales son los dioles B) precedentemente descritos.

35 Ejemplos de dioles alifáticos ramificados, adecuados, para la fabricación de los poliésterdioles B) lineales son el neopentilglicol, los dietiloctanodiolos con isomería de posición o los dioles de la fórmula I o II:



40 en la que R^1 y R^2 representan, respectivamente, un resto igual o diferente y significan un resto alquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono o un resto cicloalifático con la condición de que R^1 y/o R^2 no pueden ser metilo;



50 en la que R^3 , R^4 , R^6 y R^7 representan, respectivamente, restos iguales o diferentes y significan un resto alquilo con 1 hasta 6 átomos de carbono o un resto cicloalquilo y R^5 significa un resto alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, un resto arilo o un resto alquilo insaturado con 1 hasta 6 átomos de carbono, y n significa 0 o 1.

65 Como dioles I de la fórmula general I son adecuados todos los propanodiolos de la fórmula, en los cuales bien R^1 o R^2 o R^1 y R^2 no sean metilo, tales como por ejemplo el 2-butil-2-etilpropanodiol-1,3, el 2-butil-2-metilpropanodiol-1,3, el 2-propil-2-etilpropanodiol-1,3, el 2-di-terc.-butilpropanodiol-1,3, el 2-butil-2-propilpropanodiol-1,3, el 1-dihidroximetil-biciclo[2.2.1]heptano, el 2,2-dietilpropanodiol-1,3, el 2,2-dipropilpropanodiol-1,3 o el 2-ciclohexil-2-metilpropanodiol-1,3.

ES 2 265 358 T3

Como dioles II de la fórmula general II pueden emplearse, por ejemplo, el 2,5-dimetilhexanodiol-2,5, el 2,5-dietilhexanodiol-2,5, el 2-etil-5-metilhexanodiol-2,5 o el 2,4-dimetilpentanodiol-2,4.

5 Los dioles alifáticos, ramificados, pueden emplearse también como tales a modo de dioles B). En ambas finalidades de aplicación no se emplearán ventajosamente como los únicos dioles sino que se emplearán en mezcla con compuestos B) alifáticos lineales. Preferentemente estos últimos se presentan entonces en exceso, es decir en más de un 50% en moles en la mezcla de los compuestos B).

10 La fabricación de los poliésterdioles B) alifáticos, lineales, no presentan ninguna particularidad en cuanto al método, sino que se lleva a cabo según los métodos usuales y conocidos de la química de los poliésteres, preferentemente en presencia de pequeñas cantidades de un disolvente adecuado como agente arrastrador. Como agentes arrastradores se emplearán, por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos tal como, especialmente, el xileno y los hidrocarburos (ciclo)alifáticos, por ejemplo el ciclohexano o el metilciclohexano.

15 Otros ejemplos de poliésterdioles B) alifáticos lineales, oligómeros o polímeros, adecuados, son los poliésterdioles que se obtienen por reacción de una lactona con un diol. Estos se caracterizan por la presencia de grupos hidroxilo situados en los extremos y partes de poliéster recurrentes de la fórmula $-(CO-(CHR^8)_m-CH_2-O)-$. En este caso el índice m significa, preferentemente, desde 4 hasta 6 y el sustituyente R^8 = hidrógeno o un resto alquilo, cicloalquilo o alcoxi. Ninguno de los sustituyentes contiene más de 12 átomos de carbono. El número total de los átomos de carbono en los sustituyentes no sobrepasa de 12 por anillo de lactona. Ejemplos a este respecto son el ácido hidroxicaprónico, 20 el ácido hidroxibutírico, el ácido hidroxidecanoico y/o el ácido hidroxisteárico.

25 Para la fabricación de los poliésterdioles B) de este tipo será preferente la -caprolactona insubstituida, en la cual m tenga el valor 4 y todos los sustituyentes R^8 signifiquen hidrógeno. La reacción con la lactona se iniciará por medio de polioles de bajo peso molecular tales como el etilenglicol, el 1,3-propanodiol, el 1,4-butanodiol o el dimetilolciclohexano. Sin embargo pueden hacerse reaccionar también otros componentes de la reacción tales como la etilendiamina, las alquildialcanolaminas o incluso la urea con caprolactona. Como dioles de elevado peso molecular son adecuados también los polilactamadióles, que se fabrican mediante reacción de -caprolactama con dioles de bajo peso molecular.

30 Ejemplos de poliésterdioles B) alifáticos, lineales, adecuados de una manera muy buena del tipo precedentemente descrito son los policaprolactonadióles, que se comercializan bajo las marcas CAPA[®] de la firma Solvay Interlox.

35 Ejemplos de trioles B) adecuados son el trimetiloletano, el trimetilolpropano o la glicerina, especialmente el trimetilolpropano.

Ejemplos de tetroles B) adecuados son la pentaeritrita o la homopentaeritrita.

40 Ejemplos de polioles B) de mayor funcionalidad, adecuados, son los alcoholes sacáricos tales como la treita, la eritrita, la arabita, la adonita, la xilita, la sorbita, la manita o la dulcita.

Todos los compuestos B), precedentemente descritos, pueden emplearse, tal como se ha citado ya precedentemente, para la fabricación de los diisocianatos A) oligómeros y polímeros.

45 Según la invención es ventajoso elegir los compuestos A) y los compuestos B) de tal manera, que resulten los poliuretanos según la invención, cuya fase blanda presente una temperatura de transición vítrea $T_g < 25^\circ C$.

50 El tercer producto de partida, según la invención, para la fabricación de los poliuretanos según la invención está constituido por, al menos, un compuesto C) olefinicamente insaturado con un grupo funcional reactivo frente a los isocianatos.

55 Ciertamente pueden emplearse según la invención también compuestos aromáticos, que contengan, al menos, un grupo con, al menos, un doble enlace olefinicamente insaturado, tales como por ejemplo los derivados del estireno, a modo de componentes C); sin embargo es ventajoso según la invención que los compuestos C) no contengan grupos aromáticos.

Ejemplos de grupos funcionales, reactivos frente a los isocianatos, adecuados, son los que se han descrito precedentemente, especialmente los grupos hidroxilo.

60 Ejemplos de grupos olefinicamente insaturados, adecuados, son los grupos (met)acrilato, viniléter, viniléster, alilo, aliléter y/o aliléster, preferentemente los grupos metacrilato, acrilato y/o alilo, especialmente sin embargo los grupos acrilato.

65 El compuesto C) a ser empleado según la invención contiene un doble enlace olefinicamente insaturado o dos o tres dobles enlaces olefinicamente insaturados. En casos especiales puede contener incluso más de tres dobles enlaces olefinicamente insaturados. Según la invención es ventajoso un doble enlace olefinicamente insaturado.

ES 2 265 358 T3

Ejemplos de compuestos C), a ser empleados según la invención, adecuados de una manera muy buena son, por lo tanto, los monómeros usuales y conocidos, que porten al menos un grupo hidroxilo por molécula, tales como

- el alcohol alílico;
- los hidroxialquilésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, especialmente del ácido acrílico, que pueden obtenerse mediante esterificación de dioles alifáticos, por ejemplo de los dioles B) de bajo peso molecular, precedentemente descritos, con ácido acrílico o con ácido metacrílico o mediante la reacción de ácido acrílico o de ácido metacrílico con un óxido de alquileo, especialmente los ésteres de hidroxialquilo del ácido acrílico o del ácido metacrílico, en los cuales los grupos hidroxialquilo contengan hasta 20 átomos de carbono, tales como el acrilato o el metacrilato de 2-hidroxietilo, de 2-hidroxipropilo, de 3-hidroxipropilo, de 3-hidroxibutilo, de 4-hidroxibutilo, de bis(hidroximetil)ciclohexano; o
- productos de reacción de ésteres cíclicos, tal como por ejemplo épsilon-caprolactona y estos ésteres de hidroxialquilo o de hidroxicicloalquilo.

Los poliuretanos según la invención se fabrican ventajosamente si

1. (1) se hace reaccionar, al menos, un diisocianato A) con, al menos, un compuesto C) en la proporción molar A):C) = 1:1 para dar un aducto A/C) que contenga un grupo isocianato y un grupo olefinicamente insaturado, después de lo cual
2. (2) se hace reaccionar el aducto A/C) con, al menos, un compuesto B) en una proporción molar A/C):B) = x:1, donde x es el número de los grupos reactivos frente a los isocianatos en, al menos, un compuesto B), para dar los poliuretanos según la invención.

Según otra variante ventajosa se fabrican los poliuretanos según la invención, si

1. (1) se hace reaccionar, al menos, un diisocianato A) con, al menos, un compuesto B) en la proporción molar A):B) = x:1, donde x significa el número de los grupos reactivos frente a los isocianatos en, al menos, un compuesto B), para dar el aducto A/B) con x grupos isocianato, después de lo cual
2. (2) se hace reaccionar el aducto A/B) con, al menos, un compuesto C) en una proporción molar C):A/B) = x:1, donde x significa el número de los grupos isocianato en el aducto A/B), para dar los poliuretanos alifáticos.

Según la invención es ventajoso que x sea un número, especialmente un número entero, desde 2 hasta 6, preferentemente desde 2 hasta 5, de forma especialmente preferente desde 2 hasta 4, de forma muy especialmente preferente 2 y 3 y, en particular, 2.

Desde el punto de vista metodológico, los procedimientos no presentan ninguna particularidad, sino que se llevan a cabo según los métodos usuales y conocidos de la química orgánica de los isocianatos. Preferentemente se llevarán a cabo las reacciones bajo gas inerte, aplicándose temperaturas desde 20 hasta 120, preferentemente desde 30 hasta 100, de forma especialmente preferente desde 40 hasta 80 y, especialmente, desde 50 hasta 70°C. En general es recomendable llevar a cabo la reacción en un disolvente o en una mezcla de disolventes orgánicos, que no sean reactivos con el isocianato. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son las cetonas o los ésteres tales como la metiletilcetona, la metilisobutilcetona o el propionato de etoxietilo. Además, es ventajoso emplear catalizadores usuales y conocidos tales como el dilaurato de dibutilestano, el decanoato de litio o el octoato de cinc en cantidades eficaces. El poliuretano según la invención, resultante, puede aislarse y purificarse mediante la evaporación del disolvente y/o mediante cristalización y/o recristalización.

El poliuretano, según la invención, puede emplearse como laca en polvo o para la fabricación de lacas en polvo.

Las lacas en polvo según la invención a base de al menos un poliuretano según la invención son térmicamente endurecibles y/o puede endurecerse bajo la acción de la irradiación actínica. En el caso de la combinación del endurecimiento térmico y del endurecimiento con irradiación actínica se habla de curado doble -Dual Cure-.

La composición de las lacas en polvo, según la invención, puede variar dentro de una amplitud extraordinaria, lo cual es una ventaja muy importante. En este caso la composición se orienta al método de endurecimiento o a los métodos de endurecimiento, que debe o que deben ser empleados y, por otro lado, se orienta a la finalidad de aplicación de la laca en polvo (laca clara exenta de pigmentos o laca pigmentada generadora de color y/o de efecto).

Ejemplos de otros componentes adecuados para el empleo en las lacas en polvo según la invención son oligómeros y/o polímeros, que sean térmicamente endurecibles o que puedan endurecerse bajo la acción de la irradiación actínica y que presenten una temperatura de transición vítrea Tg mayor que 40°C, tales como los poli(met)acrilatos o los copolímeros de acrilato, los poliésteres, los alquidos, los poliuretanos, los poliuretanos acrilados, los poliésteres acrilados,

ES 2 265 358 T3

las polilactonas, los policarbonatos, los poliéteres, los aductos de resina epoxi-amina, los (met)acrilatodíoles, los ésteres de polivinilo parcialmente saponificados o las poliureas térmicamente endurecibles y/o endurecibles bajo la acción de la irradiación actínica, lineales y/o ramificados y/o configurados en forma de bloque, en forma de peine y/o de manera estadística, o los copolímeros de (met)acrilato (met)acrilfuncionales, los poliéteracrilatos, los poliésteracrilatos, los poliésteres insaturados, los epoxiacrilatos, los uretanoacrilatos, los aminoacrilatos, los acrilatos de melamina, los acrilatos de silicona y los metacrilatos correspondientes endurecibles bajo la acción de la irradiación actínica.

Ejemplos de oligómeros o de polímeros adecuados de una manera especialmente buena, que pueden emplearse como otros componentes en las lacas en polvo según la invención son los copolímeros reticulables, como los que se han descrito en las memorias descriptivas de las patentes europeas EP-A-0 650 985, EP-A-0 650 978 o EP-A-0 650 979.

Además, las lacas en polvo según la invención pueden contener también aditivos usuales en las lacas. Ejemplos de aditivos usuales en las lacas, adecuados, para el empleo en las lacas en polvo según la invención son

- diluyentes reactivos usuales y conocidos termoendurecibles y/o endurecibles bajo la acción de la irradiación actínica tales como los dietiloctanodíoles con isomería de posición o los compuestos hiperramificados, que contengan grupos hidroxilo o los dendrímeros, los (met)acrilatos difuncionales o de funcionalidad elevada o los poliisocianatos que contengan grupos (met)acrilato;
- otros agentes reticulantes tales como resinas de aminoplasto, compuestos o resinas que contengan grupos anhídrido, compuestos o resinas que contengan grupos epóxido, tris(alcoxycarbonilamino)triazinas, compuestos o resinas que contengan grupos carbonato, poliisocianatos bloqueados y/o no bloqueados, beta-hidroxialquilamidas así como compuestos con en promedio, al menos, dos grupos reactivos, por ejemplo productos de reacción de diésteres del ácido malónico y poliisocianatos o de ésteres y ésteres parciales de alcoholes polivalentes del ácido malónico con monoisocianatos, como los que se han descrito en la memoria descriptiva de la patente europea EP-A-0 596 460;
- absorbedores de los UV;
- agentes protectores contra la luz tales como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas,
- captadores de radicales;
- iniciadores por radicales termolábiles tales como los peróxidos orgánicos, los compuestos azoicos orgánicos o los iniciadores que disocian C-C tales como los peróxidos de dialquilo, los ácido peroxocarboxílicos, los peroxodicarbonatos, los peroxiésteres, los hidroperóxidos, los cetoperóxidos, los azodinitrilos o los benzopinacolsililéteres;
- catalizadores para la reticulación tales como el dilaurato de dibutilestaño, el decanoato de litio o el octoato de cinc;
- agentes de ventilación tales como el diazadicicoundecano o la benzoína;
- los fotoiniciadores tales como aquellos del tipo Norrish II, cuyo mecanismo de actuación está basado en una variante intramolecular de la reacción de abstracción de hidrógeno, como se presenta muchas veces en las reacciones fotoquímicas (por ejemplo se hará referencia aquí a la publicación Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición ampliada y revisada, Georg Thieme Verlag Stuttgart, tomo 4, 1991) o fotoiniciadores catiónicos (por ejemplo se hará referencia aquí a la publicación Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, páginas 444 hasta 446), especialmente la benzofenona, la benzoína o el benzoinéter o el óxido de fosfina;
- aditivos lubricantes;
- inhibidores de la polimerización;
- favorecedores de la adherencia tal como el triclododecanodimetanol;
- agentes extendedores;
- cargas transparentes a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio u óxido de circonio, haciéndose referencia, como complemento, además a la publicación Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, páginas 250 hasta 252;
- agentes protectores contra la llama;
- agentes para el mateado tales como el estearato de magnesio;

ES 2 265 358 T3

- pigmentos eléctricamente conductores, tales como pigmentos metálicos, hollines conductores, pigmentos nacarantes dopados o sulfato de vario conductor; los pigmentos eléctricamente conductores adecuados de una manera especialmente buena son los hollines conductores; como complemento se hará referencia a la publicación Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Metallpigmente”, página 381, y “Leitfähige Pigmente”, página 354;
- pigmentos para proporcionar un efecto, tales como los pigmentos de plaquetas metálicas como los bronces de aluminio usuales en el comercio, bronces de aluminio cromado según la publicación DE-A-36 36 183 y bronces de acero inoxidable usuales en el comercio, así como pigmentos proporcionadores de efectos no metálicos tales como por ejemplo los pigmentos nacarantes o bien de interferencia; como complemento se hará referencia a la publicación Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 176, “Effektpigmente” y páginas 380 y 381 “Metalloxid-Glimmer-Pigmente” hasta “Metallpigmente”;
- pigmentos proporcionadores de color, inorgánicos, tales como el dióxido de titanio, los óxidos de hierro, el amarillo sicotrans y hollín o pigmentos proporcionadores de color orgánicos tales como pigmentos de tíoíndigo, azul de indantreno, rojo de cromofalato, anaranjado de irgazina y verde de heliógeno; como complemento se hará referencia a la publicación Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 180 y 181, “Eisenblau-Pigmente” hasta “Eisenoxidschwarz”, páginas 451 hasta 453 “Pigmente” hasta “Pigmentvolumenkonzentration”, página 563 “ThioindigoPigmente” y página 567 “Titandioxid-Pigmente”, o
- cargas orgánicas e inorgánicas tales como cretas, sulfatos de calcio, sulfato de bario, silicatos, tales como talco o caolín, ácidos silícicos, óxidos tales como el hidróxido de aluminio y el hidróxido de magnesio o cargas orgánicas tales como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o serrín de madera; como complemento se hará referencia a la publicación Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 250 y siguientes, “Füllstoffe”.

Otros ejemplos de aditivos adecuados para lacas han sido descritos en el manual Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998.

Estos aditivos se añadirán a las lacas en polvo según la invención en cantidades eficaces usuales y conocidas, que pueden encontrarse, según el aditivo, desde 0,001 hasta 500 partes en peso por cada 100 partes en peso del poliuretano según la invención.

La fabricación de las lacas en polvo según la invención no presenta ninguna particularidad metodológica sino que se lleva a cabo de manera usual y conocida preferentemente por mezcla de los componentes en fusión, mediante extrusión o amasado, descarga de la fusión a partir del aparato de mezcla, solidificación de la masa homogeneizada resultante, desmenuzado de la masa hasta que resulte el tamaño de grano deseado, así como en caso dado, tamizado de la laca en polvo según la invención, resultante en condiciones, bajo las cuales no se produzca una reticulación térmica prematura y/o una reticulación por irradiación actínica y/o un deterioro de otro tipo de los componentes individuales de la laca en polvo según la invención, por ejemplo por degradación térmica.

En este caso se ha revelado como otra ventaja especial de la laca en polvo según la invención el que puede dispersarse en agua, con lo cual resulta una lechada de laca en polvo según la invención.

Del mismo modo, la aplicación de la laca en polvo según la invención no presenta ninguna particularidad metodológica, sino que se lleva a cabo con ayuda de los procedimientos y de los dispositivos usuales y conocidos, por ejemplo mediante pulverización electrostática, empleándose también aquí condiciones bajo las cuales no se produzca una reticulación térmica prematura y/o una reticulación bajo la acción de la irradiación actínica y/o otros deterioros de los componentes individuales de la laca en polvo según la invención, por ejemplo por degradación térmica.

La lechada de la laca en polvo según la invención, puede aplicarse, por el contrario, con ayuda de procedimientos y de dispositivos como los que se aplican usualmente para la aplicación de lacas por pulverización.

La laca en polvo según la invención, y la lechada de laca en polvo según la invención puede aplicarse con diversos espesores de capa, de tal manera que resulten recubrimientos con espesores variables, especialmente desde 10 hasta 250 μm . El espesor de los recubrimientos depende de las finalidades de aplicación de los recubrimientos y puede ajustarse por lo tanto sin mayor problema por el técnico en la materia.

Tampoco presenta particularidades metodológicas el endurecimiento de las capas de laca en polvo aplicadas sino que se emplean los procedimientos y los dispositivos usuales y conocidos.

De este modo, puede llevarse a cabo el endurecimiento con irradiación actínica con irradiación electromagnética tal como irradiación de rayos C, irradiación de UV, luz visible o luz próxima al IR (NIR) o con irradiación corpuscular tal como irradiación electrónica. Los procedimientos y los dispositivos para el endurecimiento con irradiación actínica son usuales y conocidos y se describen, por ejemplo, en la publicación de R. Holmes, “U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks”, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, Londres, Reino Unido (UK) 1984.

ES 2 265 358 T3

El endurecimiento térmico tampoco presenta particularidades metodológicas sino que se lleva a cabo según los métodos usuales y conocidos tales como calentamiento en un horno con circulación de aire o irradiación con lámparas de IR.

5 Como substratos entran en consideración todas las superficies de objetos a ser lacadas, que sean accesibles al endurecimiento de las capas de laca que se encuentran sobre las mismas, bajo aplicación de calor y/o de irradiación actínica, siendo éstos por ejemplo objetos de metales, de materiales sintéticos, de madera, de cerámica, de piedra, textiles, de haces de fibras, de cuero, de vidrio, de fibras de vidrio, de lana de vidrio o de lana mineral o materiales de construcción minerales y aglutinados por medio de resinas, tales como placas de yeso y de cemento o tejas. Por lo tanto la laca en 10 polvo o la lechada de la laca en polvo según la invención es adecuada, en gran medida, como laca transparente para aplicaciones en el lacado del automóvil, en el lacado de muebles y en el lacado industrial, con inclusión del revestimiento de chapa en rollo (Coil Coating), lacado de recipientes (Container Coating) y el recubrimiento de componentes eléctricos. En el ámbito de los lacados industriales, es adecuada para el lacado de prácticamente todas las piezas para el uso privado o industrial tales como radiadores, utensilios domésticos, pequeñas piezas de metal, tapacubos, llantas 15 o bobinados de motores eléctrico.

El lacado transparente según la invención es adecuado, especialmente, como recubrimiento de las lacas de base, preferentemente en la industria del automóvil. El lacado transparente es especialmente adecuado por encima de las lacas basadas en agua a base de poliésteres, de resinas de poliuretano y de resinas de aminoplasto. 20

Los substratos metálicos empleados en este caso pueden presentar una capa de fondo, especialmente un lacado por electroinmersión depositado por vía catódica o por vía anódica y termoendurecido. En caso dado el lacado por electroinmersión puede recubrirse además con una capa de fondo protectora contra los impactos de las piedras o con una carga. 25

Especialmente pueden lacarse con la laca en polvo o bien con la lechada de laca en polvo según la invención especialmente también materiales sintéticos tratados con una capa de fondo o no tratados con una capa de fondo tales como por ejemplo ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, 30 PP-EPDM y UP (denominación abreviada según DIN 7728T1). Los materiales sintéticos a ser lacados pueden ser evidentemente también mixturas polímeras, materiales sintéticos modificados o materiales sintéticos reforzados con fibras. También pueden emplearse los materiales sintéticos utilizados usualmente para el recubrimiento en la construcción de vehículos automóviles, especialmente en la construcción de camiones.

35 En el caso de superficies del substrato no funcionalizadas y/o apolares, éstos pueden someterse, como paso previo al recubrimiento, de manera conocida, a un tratamiento previo con plasma o con llameado y/o pueden recubrirse con una hidrocapa de fondo a partir de un hidropriemer.

Los recubrimientos según la invención, fabricados a partir de las lacas en polvo y de las lechadas de lacas en polvo 40 según la invención, presentan un excelente extendido y una impresión óptica excelente en conjunto. Estos son estables a la intemperie y no se amarillean incluso en clima tropical. Por lo tanto pueden emplearse para un gran número de finalidades de aplicación en el ámbito interno y en el ámbito externo. Por lo tanto los substratos tratados con una capa de fondo y no tratados con una capa de fondo, especialmente las carrocerías de los automóviles y de los vehículos automóviles útiles, las piezas industriales, con inclusión de las piezas de material sintético, los embalajes, las bobinas 45 y las piezas eléctricas, o los muebles, que han sido recubiertos con, al menos, un recubrimiento según la invención, presentan ventajas industriales y económicas especiales, especialmente una larga duración de uso, lo cual les hace atractivos para el usuario.

50 Ejemplos

Ejemplos 1 hasta 16

La fabricación de los poliuretanos 1 hasta 16 según la invención

55 Para la fabricación de los poliuretanos 1 hasta 16 según la invención se preparó, en primer lugar, un aducto a partir de hexametildiisocianato y de acrilato de hidroxietilo (proporción molar 1:1) según la rutina siguiente:

Se dispusieron 1.680 partes en peso de hexametildiisocianato y 0,84 partes en peso de dilaurato de dibutilestano 60 (500 ppm, referido al hexametildiisocianato) bajo nitrógeno en un recipiente de reacción adecuado y se calentaron a 60°C. A esta temperatura se añadieron, gota a gota, en el transcurso de 30 minutos, 116 partes en peso de acrilato de hidroxietilo. A continuación se prosiguió la reacción de la mezcla de la reacción resultante durante 60 minutos a 60°C. A continuación se liberó la mezcla de la reacción, mediante destilación en el evaporador de capa delgada, a 165°C (temperatura del aceite) y a una presión de 2,5 mbares, del hexametildiisocianato monómero. El aducto 65 resultante era un aceite viscoso que cristalizó lentamente a temperatura ambiente. Su contenido residual en monómero se encontraba por debajo de 0,2% en peso.

ES 2 265 358 T3

Los poliuretanos 1 a 16 según la invención se fabricaron según la rutina general siguiente:

Se disolvió 0,1 mol de un compuesto B) (véase la tabla 1) en 250 ml de metiletilcetona. A la solución resultante se le añadieron las cantidades equimolares indicadas en la tabla 1 del aducto precedentemente descrito. A continuación se añadieron 500 ppm, con relación al aducto, de dilaurato de dibutilestano y la mezcla de la reacción resultante se calentó a 60°C. Ésta se agitó durante otras dos horas más a esta temperatura, a continuación se enfrió y se mantuvo a 3°C en un armario refrigerador durante doce horas. El producto sólido formado en este caso se separó mediante filtración por succión, se lavó dos veces con 50 ml, cada vez, de metiletilcetona y se secó en vacío. Los puntos de fusión de los poliuretanos según la invención 1 hasta 16 se encuentran en la tabla 1.

TABLA 1

Productos de partida y sus proporciones molares así como los intervalos de fusión o los puntos de fusión de los poliuretanos según la invención

Ejemplo Nr.	Compuesto B) (°C)	Proporción molar B): aducto A/C)	Intervalo de fusión/ punto de fusión
1	Etilenglicol	1:2	124
2	1,2-Propanodiol	1:2	91
3	1,3-Propanodiol	1:2	118
4	1,3-Butanodiol	1:2	97 hasta 100
5	1,4-Butanodiol	1:2	135
6	1,5-Pentanodiol	1:2	125
7	1,6-Hexanodiol	1:2	128
8	CAPA® 200	1:2	115
9	CAPA® 212	1:2	125 hasta 128
10	CAPA® 222	1:2	119 hasta 122
11	Etanolamina	1:2	128 hasta 130
12	1,4-Ciclohexanodiol	1:2	105 hasta 108
13	Glicerina	1:3	105 hasta 107
14	Manita	1:6	105 hasta 108
15	Trimetiloletano	1:3	117 hasta 118
16	Agua	1:3	120 hasta 125

CAPA® = policaprolactonadióles de la firma Solvay Interox

Los poliuretanos 1 hasta 16 según la invención fueron excelentemente adecuados para la fabricación de lacas en polvo.

Ejemplos 17 hasta 21

La fabricación de los poliuretanos 17 hasta 21 según la invención

Los poliuretanos 17 hasta 21 según la invención se fabricaron según la rutina siguiente:

Se disolvió 0,1 mol de al menos un compuesto B) (véase la tabla 2) en 250 ml de metiletilcetona. A la solución se añadieron, referido a la cantidad de hexametildiisocianato, 500 ppm de dilaurato de dibutilestano, después de lo cual se calentó la mezcla resultante hasta 70°C. A continuación se añadieron las cantidades equimolares, indicadas en la tabla 2, de hexametildiisocianato en el transcurso de 10 minutos, después de lo cual se agitó la mezcla de reacción

ES 2 265 358 T3

5 resultante durante una hora a 70°C. A continuación se añadieron, durante 10 minutos, las cantidades equimolares, indicadas en la tabla 2, de acrilato de hidroxietilo. La mezcla de la reacción resultante se agitó de nuevo durante una hora a 70°C, después de lo cual se dejó enfriar y se mantuvo durante doce horas en el armario refrigerador a 3°C. El producto sólido precipitado en este caso se separó mediante filtración por succión, se lavó dos veces con 50 ml, cada vez, de metiletilcetona y se secó en vacío. La tabla 2 muestra una recopilación de los productos de partida, de sus proporciones molares y de los intervalos de fusión o bien de los puntos de fusión.

TABLA 2

10 *Productos de partida y sus proporciones molares así como los intervalos de fusión o los puntos de fusión de los poliuretanos según la invención*

Ejemplo Nr.	Compuestos B)	Proporción molar B) :C):A)	Intervalo de fusión/ punto de fusión (°C)
17	1,4-Butanodiol	1:2:2	161
18	CAPA® 222	1:2:2	120 hasta 122
19	CAPA® 212 Etilenglicol	(0,2:0,8):2:2	102
20	Etilenglicol	1:0,5:1,5	145 hasta 150
21	1,4-Ciclohexanodiol	1:2:2	180 hasta 185
A) = hexametilendiisocianato; C) = acrilato de hidroxietilo; CAPA® = policaprolactonadióles de la firma Solvay Interox;			

Los poliuretanos 17 hasta 21 según la invención eran adecuados de una manera excelente para la fabricación de lacas en polvo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Poliuretanos alifáticos sólidos, que contienen dobles enlaces, olefínicamente insaturados, polimerizables, con un intervalo de fusión desde 0,5 hasta 10°C en el intervalo de temperaturas desde 40 hasta 200°C, que pueden obtenerse si
- (a1) se hace reaccionar al menos un diisocianato A) con, al menos, un compuesto C) en la proporción molar A):C) = 1:1, para dar un aducto A/C) que contiene un grupo isocianato y un grupo olefínicamente insaturado, después de lo cual
- 10 (a2) se hace reaccionar el aducto A/C) con, al menos, un compuesto B) en una proporción molar A/C):B) = x:1, donde x es el número de los grupos reactivos con isocianato en, al menos, un compuesto B), para dar el poliuretano alifático,
- 15 o si,
- (b1) se hace reaccionar al menos un diisocianato A) con al menos un compuesto B) en una proporción molar A):B) = x:1, donde x significa el número de grupos reactivos con isocianato en al menos un compuesto B), para dar el aducto A/B) con x grupos isocianato, después de lo cual
- 20 (b2) se hace reaccionar el aducto A/B) con al menos un compuesto C) en una proporción molar C):A/B) = x:1, siendo x el número de grupos isocianato en el aducto A/B), para dar el poliuretano alifático.
- 25 2. El poliuretano alifático según la reivindicación 1, **caracterizado** porque presenta un intervalo de fusión desde 1 hasta 6°C.
3. El poliuretano alifático según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque presenta un punto de fusión nítido.
- 30 4. El poliuretano alifático según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque presenta un intervalo de fusión muy estrecho o un punto de fusión nítido en el intervalo de temperaturas desde 60 hasta 185°C.
- 35 5. El poliuretano alifático según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque contiene dobles enlaces olefínicamente insaturados terminales y/o laterales, especialmente terminales.
- 40 6. El poliuretano alifático según la reivindicación 5, **caracterizado** porque los dobles enlaces olefínicamente insaturados están contenidos en grupos (met)acrilato, viniléter, viniléster, alilo, aliléter y/o aliléster, preferentemente están contenidos en grupos metacrilato y/o acrilato, especialmente están contenidos en grupos acrilato.
- 45 7. El poliuretano alifático según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el diisocianato A) alifático, lineal, representa un diisocianato monómero y/o un diisocianato oligómero o polímero, que puede obtenerse a partir de
- A) al menos un diisocianato alifático lineal y
- B) al menos un compuesto alifático con, al menos, dos grupos funcionales reactivos con el isocianato.
- 50 8. El poliuretano alifático según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque los grupos funcionales, reactivos con el isocianato están constituidos por grupos amino, grupos tiol y/o grupos hidroxilo, preferentemente están constituidos por grupos amino y/o por grupos hidroxilo, especialmente están constituidos por grupos hidroxilo.
- 55 9. El poliuretano alifático según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el compuesto alifático B) es lineal.
10. El poliuretano alifático según la reivindicación 9, **caracterizado** porque el compuesto B) alifático, lineal, es una diamina, una triamina, un aminoalcohol con al menos un grupo amino y al menos un grupo hidroxilo, un diol, un triol, un tetrol y/o un alcohol sacárico.
- 60 11. El poliuretano alifático según la reivindicación 10, **caracterizado** porque se emplea, como compuesto B) alifático, lineal, un diol, un triol o un tetrol de bajo peso molecular o un alcohol sacárico con un peso molecular desde 62 hasta 200 Daltons y/o un poliésterdiol y/o un poliéterdiol alifáticos, lineales, oligómeros y/o polímeros.
- 65 12. El poliuretano alifático según la reivindicación 1, **caracterizado** porque x significa un número, especialmente un número entero, desde 2 hasta 6.
13. El poliuretano alifático, según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque su fase blanda tiene una temperatura de transición vítrea $T_g < 25^\circ\text{C}$.

ES 2 265 358 T3

14. Empleo del poliuretano alifático según una de las reivindicaciones 1 a 13 como laca en polvo o para la fabricación de lacas en polvo.

5 15. Laca en polvo térmicamente endurecible y/o endurecible por la acción de la irradiación actínica, que contiene al menos un poliuretano alifático según una de las reivindicaciones 1 a 13 o que está constituida por el mismo.

10 16. La laca en polvo según la reivindicación 15, **caracterizada** porque contiene, además, oligómeros y/o polímeros que pueden endurecerse térmicamente y/o bajo la acción de la irradiación actínica y que presentan una temperatura de transición vítrea Tg mayor que 40°C.

15 17. La laca en polvo según las reivindicaciones 15 o 16, **caracterizada** porque contiene, además, aditivos usuales para laca.

20 18. La laca en polvo según una de las reivindicaciones 15 a 17, **caracterizada** porque se presenta en forma de lechada de laca en polvo.

25 19. Recubrimiento obtenible a partir de una laca en polvo según una de las reivindicaciones 15 hasta 18.

30 20. Substratos tratados con una capa de fondo o no tratados con una capa de fondo, especialmente carrocerías de automóviles y de vehículos útiles, piezas industriales, con inclusión de piezas de materiales sintéticos, embalajes, bobinas y piezas eléctricas, o muebles, que contienen, al menos, un recubrimiento según la reivindicación 19.

35

40

45

50

55

60

65