(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 332 362**

(51) Int. Cl.:
C08G 18/46 (2006.01)
C08G 63/685 (2006.01)
C09D 175/12 (2006.01)
C08G 73/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **03750407 .3**
(96) Fecha de presentación : **01.08.2003**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1532187**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **25.05.2005**

(54) Título: **Poliésteres diluibles en agua con estructura de imida e isocianurato cíclica.**

(30) Prioridad: **14.08.2002 DE 102 37 195**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.02.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.02.2010

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

(72) Inventor/es: **Wamprecht, Christian;**
Pires, Raul;
Freudenberg, Ulrich y
Reyer, Robert

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Poliésteres diluibles en agua con estructura de imida e isocianurato cíclica.

La presente invención se refiere a nuevos poliolésteres diluibles en agua con estructura de imida e isocianurato cíclica y a su uso en agentes de recubrimiento.

Por el estado de la técnica se conoce que los poliisocianatos con grupos isocianato libres y determinadas propiedades seleccionadas como, por ejemplo, viscosidad o hidrofilia pueden utilizarse en combinación con diferentes aglutinantes hidroxifuncionales, por ejemplo poliésteres, poliacrilatos o poliuretanos, en medio acuoso como reticulantes bajo distintas condiciones. Tales sistemas son conocidos, por ejemplo, por los documentos EP-A 0 358 979, EP-A 0 469 389, EP-A 0 496 205, EP-A 0 537 568, EP-A 0 583 728, EP-A 0 654 053 y DE-A 41 35 571.

Por el estado de la técnica se conocen además barnices transparentes de agua basados en dispersiones de acrilato y aminorresinas especiales, dado el caso en combinación con poliisocianatos bloqueados. Ejemplos de éstos se dan a conocer en los documentos EP-A 0 365 775, EP-A 0 363 723, EP-A 0 521 926 y EP-A 0 521 927. Sin embargo, los barnices allí enumerados no son adecuados para bajas temperaturas de secado al horno. Especialmente no es posible un procesamiento en piezas de plástico.

El documento DE-A 195 38 061 describe poliésteres diluibles en agua con estrechas relaciones de composición que contienen unidades estructurales que contienen grupos de ácido tanto aromático como cicloalifático. Los poliésteres descritos se utilizan preferiblemente en barnices transparentes para automóviles para el barnizado en serie de automóviles. En estos poliésteres es desventajosa la insuficiente resistencia a la hidrólisis.

En el documento DE-A 42 26 242 se describen barnices de poliuretano de dos componentes que como polímero hidroxifuncional contienen poliolésteres diluibles en agua en los que como unidad estructural de poliol se utiliza isocianurato de trishidroxietilo.

Los polímeros con estructuras de imida cíclicas, por ejemplo, poliamidimidas a partir de diaminas o diisocianatos, anhídridos de ácido tricarboxílico y ε-caprolactama, se utilizan frecuentemente para recubrimientos resistentes al calor en el esmaltado de alambres, como se da a conocer en los documentos DE-A 38 17 614 o DE-A 33 32 031. También se describen combinaciones con poliésteres modificados, por ejemplo, en el documento DE-A 32 13 257. Sin embargo, estos polímeros no son diluibles en agua.

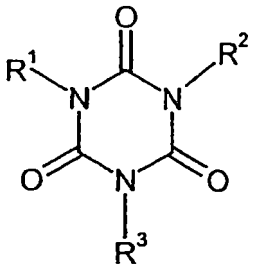
En el documento US-A-3 426 098 se describen poliésteres con estructura de imida cíclica a partir de anhídrido de ácido trimelítico y diaminas y estructuras de isocianurato.

El objetivo de la presente invención consistió en proporcionar nuevos poliésteres que fueran adecuados para la preparación de dispersiones o disoluciones de poliéster acuosas o diluibles en agua resistentes a la hidrólisis. Las dispersiones de poliéster deberán utilizarse además para la preparación de barnices de poliuretano de dos componentes acuosos de alta calidad y satisfacer los requisitos exigidos a las propiedades de barnices, por ejemplo, secado, calidad superficial como dureza, brillo, nivelación, lisura, cuerpo y efecto, capacidad de pulido y resistencia al agua, agentes químicos o el clima, envejecimiento e influencias mecánicas. Además, los poliésteres según la invención también deberán poseer una elasticidad tal que sea adecuada para el recubrimiento de sustratos de plástico.

Este objetivo pudo alcanzarse proporcionando poliésteres con estructura de imida e isocianurato cíclica.

Por tanto, son objeto de la invención poliolésteres

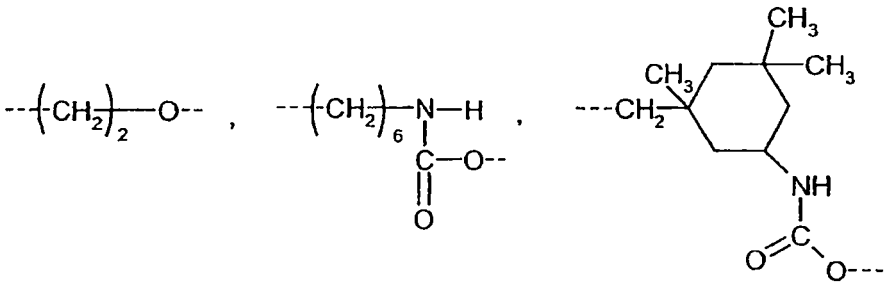
que contienen unidades estructurales de fórmula general (I)

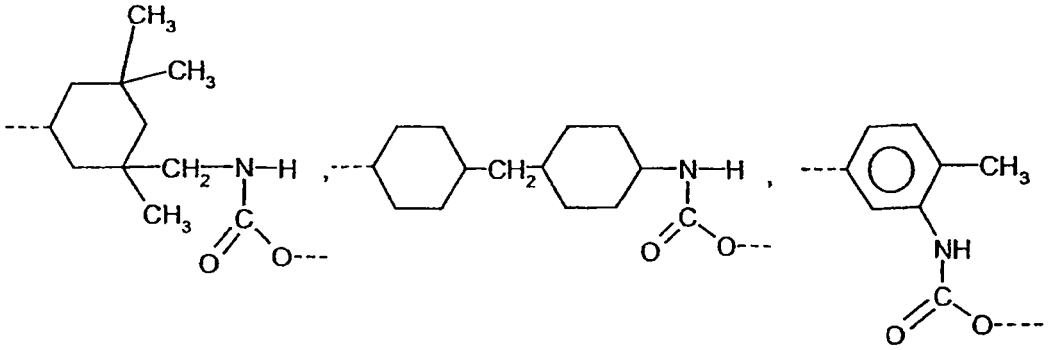


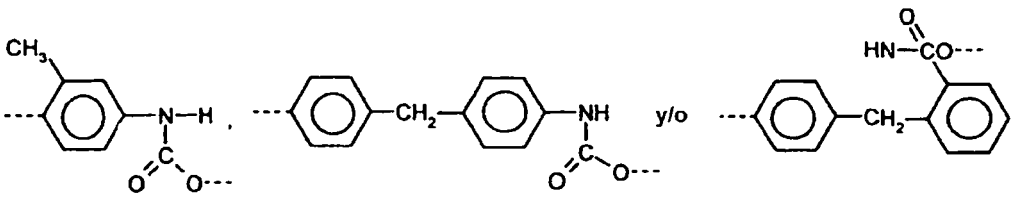
(I)

en la que

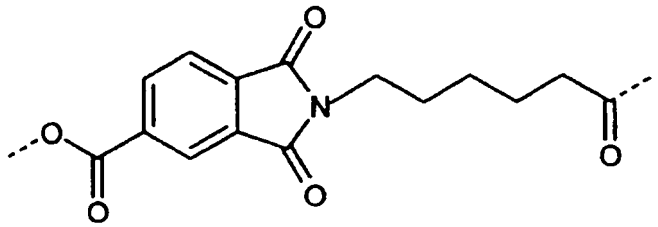
R^1, R^2, R^3, independientemente entre sí, son iguales o distintos y representan restos orgánicos que dado el caso contienen heteroátomos, que presentan una o varias de las siguientes unidades estructurales:





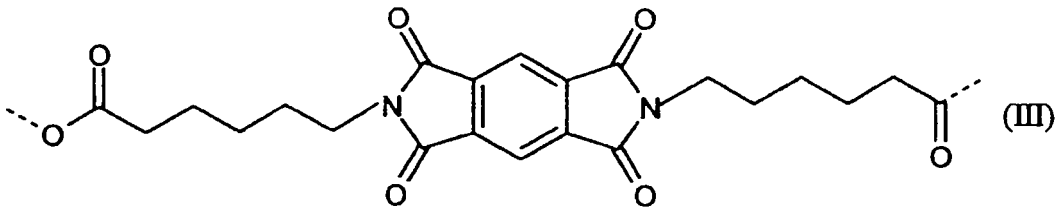


y por lo menos una unidad estructural seleccionada del grupo constituido por unidades estructurales de fórmula general (II),



(II)

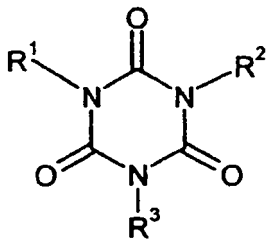
y contienen unidades estructurales de fórmula general (III)



(III)

También son objeto de la presente invención poliolésteres

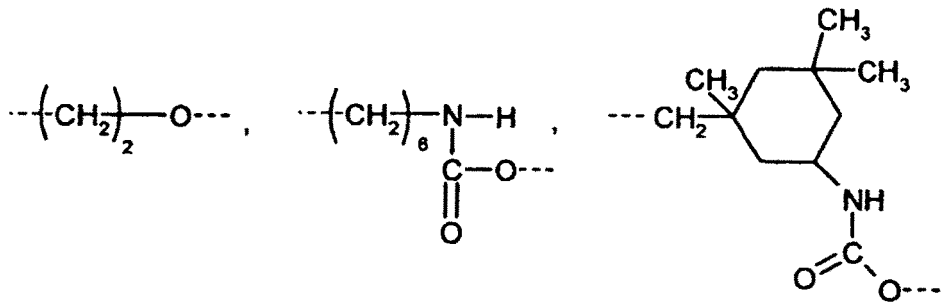
que contienen unidades estructurales de fórmula general (I)

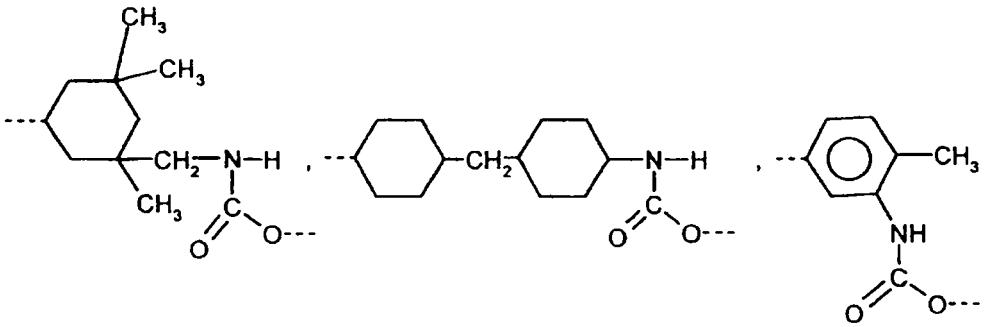


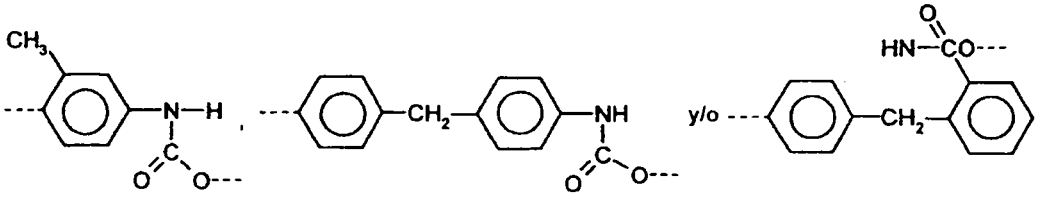
(I)

en la que

R^1, R^2, R^3, independientemente entre sí, son iguales o distintos y representan restos orgánicos que dado el caso contienen heteroátomos, que presentan una o varias de las siguientes unidades estructurales:



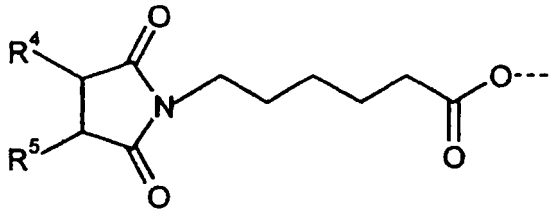




y que como grupos terminales

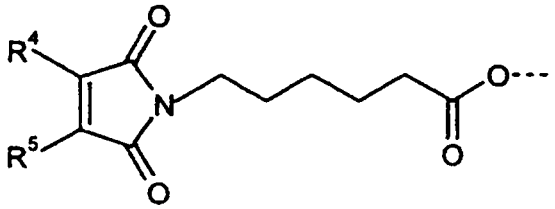
contienen por lo menos una unidad estructural seleccionada del grupo constituido por

- unidades estructurales de fórmula general (IV),



(IV)

- y unidades estructurales de fórmula general (V),



(V)

en las que

R^4, R^5, independientemente entre sí, son iguales o distintos y

- representan hidrógeno, halógeno, restos alquilo C_1-C_{18}, alquenilo C_2-C_{18}, alquinilo C_2-C_{18}, cicloalquilo C_3-C_{12}, heterocicloalquilo C_3-C_{12}, arilo C_6-C_{24}, heteroarilo C_6-C_{24}, alcoxi C_1-C_{18}, alquiltio C_1-C_{18}, alquilamino C_1-C_{18} dado el caso sustituidos

o

- con el átomo de C de unión del anillo de cinco miembros C_4N forman un resto cicloalquilo C_3-C_{12} o heterocicloalquilo C_2-C_{13} que dado el caso contiene oxígeno, nitrógeno y/o azufre

o

- los dos junto con los átomos de C de unión del anillo de cinco miembros C_4N forman un sistema de anillo condensado cíclico o policíclico que es saturado, insaturado, parcialmente o completamente aromático, dado el caso está sustituido y dado el caso contiene oxígeno, nitrógeno y/o azufre.

Los poliolésteres según la invención presentan grupos hidroxilo y carboxilo libres.

Los poliolésteres según la invención presentan índices de hidroxilo de 10 a 400 mg de KOH/g, preferiblemente de 15 a 350 mg de KOH/g y con especial preferencia de 20 a 300 mg de KOH/g, así como índices de acidez de 5 a 100 mg de KOH/g, preferiblemente de 10 a 80 mg de KOH/g y con especial preferencia de 20 a 60 mg de KOH/g.

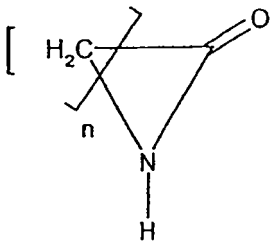
Los componentes de síntesis adecuados para los poliésteres según la invención son componentes de ácido (A), lactamas cíclicas (B), componentes de alcohol (C) y componentes de isocianurato (D).

Como componentes de ácido son adecuados, por ejemplo, ácidos carboxílicos difuncionales o sus derivados (A1) como ácidos carboxílicos difuncionales alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos o sus anhídridos. Los ácidos carboxílicos difuncionales alifáticos son, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos saturados alifáticos como ácido oxálico, ácido malónico, ácido dimetilmalónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico o los posibles anhídridos de estos ácidos, así como ácidos dicarboxílicos insaturados como, por ejemplo, ácido fumárico, ácido maleico, ácido itacónico, ácido cítrico o los posibles anhídridos de estos ácidos. Se prefieren ácido adípico y anhídrido de ácido maleico. Los ácidos carboxílicos difuncionales cicloalifáticos son, por ejemplo, ácido ciclopentanodicarboxílico, ácido 1,3-, 1,4-ciclohexanodicarboxílico, ácido 2,5-norbornenodicarboxílico, ácido endoetilenciclohexanodicarboxílico y ácido metiltetrahidroftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o los posibles anhídridos de estos ácidos. Se prefieren ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico y anhídrido de ácido hexahidroftálico. Como ácidos carboxílicos difuncionales aromáticos son adecuados, por ejemplo, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido naftalendicarboxílico, ácido bifenildicarboxílico o los posibles anhídridos de estos ácidos. También es posible utilizar mezclas de estos ácidos como componente (A1). Se prefieren anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

Como componente de ácido también son adecuados ácidos carboxílicos con una funcionalidad superior a 2 (A2) como, por ejemplo, ácido trimelítico o ácido trimésico (funcionalidad = 3, (A2')) o ácido piromelítico o ácido benzofenontetracarboxílico (funcionalidad = 4, (A2")) o los posibles anhídridos de estos ácidos. También es posible utilizar mezclas de estos ácidos como componente (A2).

Los ácidos monocarboxílicos (A3) adecuados se seleccionan del grupo de los ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos saturados o insaturados con 1 a 18 átomos de carbono, preferiblemente 1 a 12 y con especial preferencia 1 a 8 átomos de carbono como, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido valeriánico, ácido 2-metilbutanoico, ácido 3-metilbutanoico, ácido 2,2-dimetilpropanoico, ácido 2-etilbutanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido dodecanoico, ácido tetradecanoico, ácido hexadecanoico, ácido octadecanoico, ácidos grasos saturados e insaturados, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido ciclohexenoico, ácido fenilacético y ácido benzoico o los anhídridos de estos ácidos. También es posible utilizar mezclas de estos ácidos como componente (A3). Se prefieren ácido 2-etilhexanoico, ácidos grasos saturados y/o insaturados, ácido ciclohexanoico y ácido benzoico.

Las lactamas cíclicas (B) son compuestos de fórmula general (VI)



(VI)

en la que

n representa un número entero de 3 a 5.

Los compuestos adecuados del componente (B) son, por ejemplo, γ-butirolactama y ε-caprolactama, se prefiere ε-caprolactama.

Como componentes de alcohol (C) son adecuados:

(C1) polioles C_3-C_{10} alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad superior a 2,

(C2) dioles C_2-C_{18} alifáticos o cicloalifáticos,

(C3) alcoholes C_1-C_{18} monofuncionales alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos.

En el caso del componente (C1) se trata de polioles C_3-C_{10} alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad superior a 2 como, por ejemplo, glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, productos de reacción de estos polioles con ε-caprolactona u óxidos de alquileno. Se prefieren polioles C_3-C_8 como glicerina, trimetilolpropano y pentaeritritol. También pueden utilizarse mezclas de los polioles mencionados como componente (C1).

En el caso del componente (C2) se trata de dioles C_2-C_{18} alifáticos o cicloalifáticos, dado el caso alcoholes que contienen átomos de oxígeno éter, como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, neopentilglicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,2-, 1,3-, 2,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2-dietilpropanodiol, 1,6- y 2,5-hexanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexanodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano y octahidro-4,7-metano-1H-indenodimetanol o productos de reacción de estos dioles con ε-caprolactona u óxidos de alquileno. Se prefieren dioles C_2-C_{12}. Las mezclas de dioles de este tipo también pueden usarse como componente (C2). Se prefieren etilenglicol, dietilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol y ciclohexano-1,4-dimetanol.

Los compuestos adecuados para el componente (C3) son alcoholes C_1-C_{18} monofuncionales alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos como, por ejemplo, metanol, etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, isobutanol, terc-butanol, 1-, 2- y 3-pentanol, 2-metil-1-butanol, 3-metil-1-butanol, 2,2-dimetilpropanol, 1-, 2- y 3-hexanol, 4-metil- 2-pentanol, 2-etil-1-butanol, 2,2-dimetilpropanol, 1-octanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, trimetil-1-hexanol, 1- decanol, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, ciclohexanol, 2-, 3- y 4-metilciclohexanol, hidroximetilciclohexano,

3,3,5-trimetilciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol, alcohol bencílico, 1-metil-4t-isopropilciclohexanol = (-)-mentol, decahidro-2-naftol, (1R-endo)-1,7,7-trimetil-biciclo[2,2,1]heptan-2-ol, (1R-exo)-1,7,7-trimetil-biciclo-[2,2,1]heptan-2-ol y (1R)-6,6-dimetilbiciclo[3,1,1]hept-2-en-2-metanol o productos de reacción de estos monoalcoholes con ε-caprolactona u óxidos de alquileno. Se prefieren alcoholes C_1-C_{12} como, por ejemplo, 1- y 2-butanol, isobutanol, 2-etil-1-hexanol, 1-nonanol, 1-decanol, 1-dodecanol, ciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol, alcohol bencílico. Se prefieren especialmente alcoholes C_1-C_{10} como, por ejemplo, 2-etil-1-hexanol, ciclohexanol, 3,3,5-trimetilciclohexanol, 4-terc-butilciclohexanol y alcohol bencílico. Como componente (C3) también pueden usarse mezclas de monoalcoholes de este tipo.

Como componente de isocianurato (D) son adecuados isocianurato de trishidroxietilo (D1) o los productos de reacción con ε-caprolactona u óxidos de alquileno.

Como componente de isocianurato (D) también son adecuados productos de modificación de diisocianatos sencillos (D2) que contienen grupos isocianurato como, por ejemplo, hexametilendiisocianato (HDI), 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), diisocianatodiciclohexilmetano, 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano. Preferiblemente se utiliza (D1).

También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de los poliolésteres según la invención que contienen unidades estructurales de fórmula general (I) y por lo menos una unidad estructural seleccionada del grupo constituido por unidades estructurales de fórmula (II) y fórmula (III) mediante

(I) Reacción de un anhídrido de ácido trimelítico y/o de ácido piromelítico con una lactama cíclica (B),

(II) Síntesis de un poliéster hidroxifuncional mediante adición de

- isocianurato de trishidroxietilo (D1) y
- dado el caso un componente de alcohol (C) que contiene
- uno o varios polioles C_3-C_{10} alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad superior a 2 (C1),
- uno o varios dioles C_2-C_{18} alifáticos o cicloalifáticos (C2) y
- uno o varios alcoholes C_1-C_{18} monofuncionales alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos (C3),

así como dado el caso adición de un componente de ácido (A) que contiene

- uno o varios ácidos carboxílicos difuncionales o sus anhídridos (A1) y/o
- uno o varios ácidos carboxílicos polifuncionales o sus anhídridos (A2) y
- uno o varios ácidos monocarboxílicos (A3),

así como dado el caso adición de un componente de isocianato que contiene isocianurato (D2).

También es objeto de la invención un procedimiento para la preparación de los poliolésteres según la invención que contienen unidades estructurales de fórmula general (I) y por lo menos una unidad estructural seleccionada del grupo constituido por unidades estructurales de fórmula (IV) y fórmula (V) mediante

(I) Reacción de un anhídrido de un ácido carboxílico difuncional (A1) con una lactama cíclica (B),

(II) Síntesis de un poliéster hidroxifuncional mediante adición de

- isocianurato de trishidroxietilo (D1) y
- dado el caso un componente de alcohol (C) que contiene
- uno o varios polioles C_3-C_{10} alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad superior a 2 (C1),
- uno o varios dioles C_2-C_{18} alifáticos o cicloalifáticos (C2) y
- uno o varios alcoholes C_1-C_{18} monofuncionales alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos (C3),

así como dado el caso mediante adición de un componente de ácido (A) que contiene

- uno o varios ácidos carboxílicos difuncionales o sus anhídridos (A1) y/o
- uno o varios ácidos carboxílicos polifuncionales o sus anhídridos (A2) y
- uno o varios ácidos monocarboxílicos (A3),

así como dado el caso mediante adición de un componente de isocianato que contiene isocianurato (D2).

Una visión general para la preparación (preparativa) de poliolésteres y las condiciones de reacción se da, por ejemplo, en "Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie", editorial Chemie Weinheim, 4ª edición (1980) tomo 19, páginas 61 y siguientes o por H. Wagner y H. F. Sarx en "Lackkkunstharze", Carl Hanser Verlag, Munich (1971), páginas 86 a 152.

Los poliolésteres según la invención pueden procesarse tanto a aglutinantes o disoluciones que contienen disolventes, como también a aglutinantes acuosos o disoluciones o dispersiones acuosas. Para la preparación de dispersiones acuosas de los poliésteres según la invención, los grupos carboxilo libres se neutralizan con un agente neutralizador.

También es posible en el procedimiento según la invención introducir las unidades estructurales (I) exclusivamente mediante los componentes (D2).

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el anhídrido de ácido y la lactama, dado el caso en presencia de alcoholes (C) seleccionados del grupo (C1) a (C3) y del componente (D1), se hacen reaccionar entre sí en una primera etapa produciéndose unidades estructurales con grupos imida cíclicos. En este caso, como componentes de alcohol se prefiere utilizar (C2). En una segunda etapa se realiza luego la esterificación con las unidades estructurales de poliéster restantes, como componentes de ácido (A) y componentes de alcohol (C). Como componente de ácido se utiliza preferiblemente el componente de ácido (A1). Las estructuras de isocianurato (I) se introducen preferiblemente mediante el componente (D1) en los poliolésteres según la invención. El procedimiento según la invención se realiza preferiblemente en la masa fundida, dado el caso en presencia de una cantidad catalítica de un catalizador de esterificación habitual como, por ejemplo, ácidos, bases o metales de compuestos de transición como, por ejemplo, tetrabutilato de titanio, óxido de dibutilestaño o ácido butil-estánnico, a temperaturas de 80 a 270ºC, preferiblemente de 100 a 260ºC. Dado el caso también puede añadirse un agente de arrastre como, por ejemplo, xileno, para extraer el agua de reacción. La reacción de esterificación se realiza hasta que se hayan alcanzado los valores objetivo para el índice de hidroxilo y de acidez, así como para la viscosidad. Alternativamente, las estructuras de isocianurato (I) también pueden introducirse mediante reacción del poliolésteres con el componente de isocianato que contiene isocianurato (D2). Preferiblemente, en una tercera etapa se realiza la reacción del poliéster hidroxifuncional con un anhídrido de ácido carboxílico cíclico seleccionado del grupo de los ácidos carboxílicos difuncionales (A1) y/o ácidos carboxílicos trifuncionales (A2'), con apertura de anillo y formación de semiésteres.

En principio también es posible hacer reaccionar todos los componentes en una etapa para dar los poliésteres según la invención.

Los grupos carboxilo formados de los poliolésteres según la invención pueden neutralizarse dado el caso con un agente neutralizador completamente, parcialmente o sobreneutralizarse, de forma que los poliésteres según la invención se hacen diluibles en agua. En este caso, el agente neutralizador puede añadirse antes, durante o después de la conversión del éster según la invención a la fase acuosa.

Otro objeto de la invención son disoluciones o dispersiones acuosas que contienen los poliolésteres según la invención.

Para la preparación de las disoluciones o dispersiones de poliéster, el poliolésteres según la invención, dado el caso con fuerte cizallamiento, como, por ejemplo, fuerte agitación, se incorpora en agua o inversamente el agua se agita en el poliolésteres. En este caso, el medio de dispersión o disolución agua también puede contener al mismo tiempo el agente neutralizador y/u otros aditivos.

Los agentes neutralizadores adecuados (E) son tanto bases inorgánicas como orgánicas. Preferiblemente se usan aminas primarias, secundarias y terciarias como, por ejemplo, amoniaco, etilamina, propilamina, dimetilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, bencilamina, morfolina, piperidina, dietanolamina y trietanolamina. Preferiblemente se usan aminas terciarias como, por ejemplo, trietilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina, trietanolamina, triisopropilamina, N-metilmorfolina, 2-amino-2-metil-propanol. Se prefieren especialmente N,N-dimetiletanolamina, trietanolamina y trietilamina.

Normalmente, los agentes neutralizadores (E) se utilizan en cantidades de 0,4 a 1,3 mol, preferiblemente de 0,5 a 1,2 mol y con especial preferencia 0,6 a 1,1 mol, referido a cada mol de grupos carboxílicos libres del poliéster.

También es posible disolver los poliolésteres según la invención después de la 2ª o 3ª etapa de reacción en un disolvente orgánico y utilizar la disolución de poliéster para la preparación de aglutinantes que contienen disolvente.

Por tanto, son otro objeto de la invención disoluciones orgánicas de los poliolésteres según la invención.

Los disolventes adecuados son, por ejemplo, ésteres como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, acetato de metilglicol, acetato de etilglicol, acetato de éter monometílico de dietilenglicol; cetonas como, por ejemplo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, metilamilcetona; compuestos aromáticos como, por ejemplo, tolueno y xileno, así como las mezclas de hidrocarburos de mayor punto de ebullición habituales en la química de los barnices.

A partir de los poliolésteres según la invención o sus dispersiones acuosas o disoluciones acuosas u orgánicas pueden prepararse aglutinantes para barnices de poliuretano de dos componentes (2C).

En el caso de poliisociantos bloqueados también es posible utilizar los poliolésteres según la invención o sus disoluciones o dispersiones en barnices de poliuretano de un componente (1C). También es posible utilizar los poliolésteres según la invención en combinación con aminoresinas, por ejemplo, resinas de melamina en barnices de poliuretano de un componente (1C). Se prefiere el uso en barnices de poliuretano de 2C.

También son objeto de la invención agentes de recubrimiento que contienen los poliolésteres según la invención.

Como componentes de poliisocianato pueden utilizarse poliisocianatos sin bloquear o bloqueados que pueden obtenerse mediante modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, poliisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/u oxadiazintriona sintetizados a partir de al menos dos diisocianatos, como se describe a modo de ejemplo, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994), página 185-200.

Los diisocianatos adecuados para la preparación de los poliisocianatos son diisocianatos de intervalo de peso molecular 140 a 400 accesibles mediante fosgenación o según el procedimiento sin fosgeno, por ejemplo, mediante disociación térmica de uretanos, con grupos isocianato alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente unidos como, por ejemplo, 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)-isocianatometilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianatoprop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,5-diisocianatonaftaleno o mezclas discrecionales de tales diisocianatos.

Además, también son adecuados triisocianatos como trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato y/o 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato.

Preferiblemente se utilizan poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente.

Se prefieren especialmente poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con isocianurato y/o estructura de biuret basados en HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano.

Para conseguir una mejor incorporabilidad de los poliisocianatos mencionados en aglutinantes acuosos, los poliisocianatos se modifican preferiblemente de forma hidrófila. Además, se utilizan poliisocianatos del tipo anteriormente mencionado según procedimientos en sí conocidos. La hidrofilización puede realizarse, por ejemplo, aniónica, catiónica o no iónicamente, mediante emulsionantes internos o externos.

Los poliisocianatos hidrofilizados mediante emulsionantes internos son, por ejemplo, aquellos que se hidrofilizaron mediante grupos carboxilo y después de la neutralización de los grupos carboxilo pueden agitarse de forma muy fina en sistemas acuosos sin que sean necesarias altas fuerzas de cizallamiento. Tales poliisocianatos son, por ejemplo, objeto de los documentos EP-A 443 138 y EP-A 510 438. Además, pueden utilizarse poliisocianatos modificados hidrófilamente mediante poliéteres. La preparación de tales poliisocianatos que contienen grupos uretano dispersables en agua es, por ejemplo, objeto de los documentos EP-A 206 059, EP-A 540 985 y US-P 5 200 489. Los poliisocianatos que presentan grupos alofanato dispersables en agua modificados hidrófilamente con poliéteres y su preparación son objeto del documento EP-A 0 959 087. Los barnices de PUR de 2C basados en estos poliisocianatos son objeto de los documentos EP-A 959 115 y EP-A 1 065 228.

También son adecuados los poliisocianatos emulsionables en agua descritos en el documento EP-A 0 703 255 que como emulsionantes iónicos contienen productos de reacción de poliisocianatos y compuestos hidroxi-, mercapto- o aminofuncionales discrecionales con al menos un grupo de ácido sulfúrico o su anión. Como componentes de síntesis de ácido sulfúrico preferidos para la preparación de los emulsionantes se mencionan en este caso ácidos hidroxisulfónicos con grupos OH alifáticamente unidos o las sales de tales ácidos hidroxisulfónicos, por ejemplo, poliétersulfonatos especiales como se comercializan, por ejemplo, bajo la denominación Tegomer® (Th. Goldschmidt AG, Essen, GE),

aductos de bisulfito de alcoholes insaturados, ácido hidroxietano e hidroxipropanosulfónico, así como aminosulfobetaínas que pueden prepararse mediante cuaternización de aminoalcoholes terciarios con 1,3-propanosultona. También se prefieren ácido 2-(ciclohexilamino)-etanosulfónico y ácido 3-(ciclohexilamino)-propanosulfónico o sus sales como componentes de hidrofilización.

Los emulsionantes externos adecuados son, por ejemplo, emulsionantes aniónicos como aquellos basados en sulfato de alquilo, alquilarilsulfonatos, alquilfenolpoliétersulfatos como se especifican, por ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Erweiterungs- und Folgebände, 4ª edición, tomo E 20, 1987 (parte 1, páginas 259 a 262) o alquilpoliétersulfatos o emulsionantes no iónicos como, por ejemplo, los productos de alcoxilación, preferiblemente de etoxilación, de alcanoles, fenoles o ácidos grasos.

Los poliisocianatos presentan un contenido de NCO del 1 al 45% en peso, preferiblemente del 8 al 25% en peso. Dado el caso pueden diluirse con un disolvente al menos parcialmente miscible con agua, pero inerte frente a grupos isocianato.

Se prefieren poliisocianatos que contienen grupos uretano hidrofilizados mediante emulsionantes internos que se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 540 985, y poliisocianatos que contienen grupos alofanato que se utilizan, por ejemplo, en el documento EP-A 0 959 087. Se utilizan con especial preferencia poliisocianatos modificados con poliéteres que contienen grupos alofanato, dados a conocer en el documento EP-A 0 959 087. Preferiblemente, del 60 al 99% en mol del poliéter están unidos al poliisocianato mediante grupos alofanato.

También es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de agentes de recubrimiento que contienen disolventes o acuosos caracterizado porque el componente de poliisocianato y dado el caso otros aglutinantes se agitan o se emulsionan en el aglutinante que contiene los poliolésteres según la invención.

La relación cuantitativa de componente de aglutinante y de endurecedor se elige en este caso de forma que cada grupo hidroxilo del componente de resina se corresponde con 0,1 a 3,0, preferiblemente 0,5 a 2,0 y con especial preferencia 0,7 a 1,7, grupos isocianato del componente de endurecedor.

Antes de la adición del componente de endurecedor, los coadyuvantes y aditivos habituales de la tecnología de los barnices pueden incorporarse al componente de aglutinante o de endurecedor, pero preferiblemente al componente de aglutinante. A éstos pertenecen, por ejemplo, antiespumantes, espesantes, agentes nivelantes, pigmentos, cargas, emulsionantes, coadyuvantes de dispersión, agentes fotoprotectores y también disolventes.

La viscosidad de procesamiento deseada se ajusta en general mediante la adición de disolvente o agua. Para ajustar viscosidades de procesamiento muy determinadas o lograr propiedades reológicas especiales, también es posible utilizar espesantes o combinaciones de distintos espesantes, por ejemplo, espesantes iónicos y asociativos.

Los sustratos adecuados son, por ejemplo, superficies de materiales de construcción minerales, firmes de carretera, madera y materiales de madera, superficies metálicas, plásticos, vidrio, textiles, tejido o papel.

Los agentes de recubrimiento que contienen los poliolésteres según la invención se usan como barnices de un componente (1C) o como de dos componentes (2C).

Los agentes de recubrimiento que contienen los poliolésteres según la invención se usan preferiblemente como pinturas de imprimación, aparejos, barnices de cubrición pigmentados y barnices transparentes en el sector del barnizado de reparación de automóviles y de grandes vehículos, del barnizado industrial general, del barnizado de plásticos, del barnizado de madera, así como en aplicaciones de protección contra la corrosión. Especialmente se prefiere el uso para aplicaciones en las que se requiera una seguridad de aplicación especialmente alta, un rápido secado, un rápido aumento de la dureza con alta dureza final, pero a pesar de esto buena elasticidad, una óptica muy buena, caracterizado por muy buena nivelación y alto brillo, así como buenas resistencias a disolventes, productos químicos, agua y el clima como, por ejemplo, en el barnizado de reparación de automóviles y de grandes vehículos o en el barnizado industrial general.

Los agentes de recubrimiento que contienen los poliolésteres según la invención pueden aplicarse según los diferentes procedimientos de pulverización como, por ejemplo, procedimiento de pulverización a presión atmosférica, sin aire o electrostático usando equipos de pulverización de uno o dos componentes, pero también mediante pintura, rodillo, recubrimiento por derrame o rasqueta sobre los sustratos respectivos.

El secado y el curado de los recubrimientos se realiza en general bajo condiciones de temperatura normales, es decir, sin calentamiento del recubrimiento. Sin embargo, los agentes de recubrimiento según la invención también pueden utilizarse para la preparación de recubrimientos que después de la aplicación a alta temperatura, por ejemplo, a 40 a 250ºC, preferiblemente a 40 a 150ºC y con especial preferencia a 40 a 100ºC, se secan y se curan.

Los poliolésteres según la invención con grupos imida e isocianurato cíclicos conducen a propiedades mejoradas de los recubrimientos preparados a partir de ellos. Los barnices de poliuretano de dos componentes que contienen disolvente y acuosos que contienen los poliolésteres según la invención proporcionan recubrimientos con secado muy rápido, alta dureza y al mismo tiempo buena elasticidad, alta resistencia a disolventes, productos químicos y agua,

muy buena nivelación, así como un brillo muy alto. Las dispersiones acuosas basadas en los poliolésteres según la invención presentan en comparación con las dispersiones de poliéster del estado de la técnica una mejor estabilidad durante el almacenamiento, incluso a temperaturas elevadas de 40 a 50ºC, y una mejor resistencia a la hidrólisis.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, todos los datos en porcentaje se refieren al peso.

La indicación "contenido de sólido" se determinó según el procedimiento de capa gruesa en el que una cantidad de muestra definida se seca 1 h a 125ºC en un horno de convección y el contenido de sólido se calcula mediante la reducción de peso resultante (base DIN EN ISO 3251).

El índice de acidez (mg de KOH/g de muestra) se determinó mediante valoración con 0,1 mol/l de disolución de NaOH basándose en DIN 53 402.

El índice de OH (mg de KOH/g de muestra) se determinó mediante acetilación, hidrólisis y posterior valoración del HCl liberado con 0,1 mol/l de NaOH basándose en DIN 53 240.

Siempre y cuando no se especifique otra cosa, las viscosidades se determinaron a 23ºC en un viscosímetro rotacional VT 550 de la empresa Haake GmbH, Karlsruhe, GE.

Bajo la indicación "forma de suministro" se entiende la presente disolución o dispersión de los poliolésteres; por "resina sólida" se entiende la proporción de resina no volátil de la presente disolución o dispersión.

Ejemplo 1

Preparación de un polioléster I diluible en agua

Se introdujeron ya pesados 335 g de neopentilglicol, 636 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 734 g de anhídrido de ácido trimelítico y 432 g de ε-caprolactama juntos en un reactor que estaba equipado con agitador, calefacción, control automático de temperatura, entrada de nitrógeno, columna, separador de agua y recipiente de destilación y se calentaron con agitación y paso de nitrógeno hasta 230ºC hasta que la temperatura de cabeza en la columna no superó 103ºC. De este modo se separó el agua de reacción. Se condensó hasta un índice de acidez de $\leq$ 5 mg de KOH/g. Luego se enfrió hasta 150ºC y se añadieron 829 g de neopentilglicol, 394 g de trimetilolpropano, 627 g de isocianurato de trishidroxietilo y 1787 g de anhídrido de ácido ftálico. A continuación se calentó con agitación y paso de nitrógeno hasta 220ºC hasta que la temperatura de cabeza en la columna no superó 103ºC. Así se separó más agua de reacción. Después de terminar la destilación, el separador de agua se sustituyó por un puente de destilación y la mezcla de reacción se agitó hasta 220ºC hasta que la temperatura de cabeza de la columna se redujo a menos de 90ºC. Se quitó la columna y la mezcla de reacción se condensó a flujo de nitrógeno elevado hasta un índice de acidez de $\leq$ 5 mg de KOH/g. Después se enfrió hasta 140ºC, se añadieron 418 g de anhídrido de ácido trimelítico y se agitó a 170ºC hasta que se alcanzó un índice de acidez de 35 mg de KOH/g. Hasta este momento de la preparación del poliéster se extrajeron en total 1770 g de resina de poliéster mediante toma de muestras y otras extracciones. Después se enfrió hasta 130ºC, se añadieron 210 g de éter dimetílico de dipropilenglicol y se disolvieron 1 hora a 100ºC. Esta disolución formada se dejó reposar luego en una mezcla calentada hasta 50ºC de 104 g de N,N-dimetiletanolamina y 2805 g de agua desionizada y se agitó en ella en el plazo de 1 hora a 50ºC. El producto resultante se ajustó con más agua hasta un contenido de sólido del 53% en peso. Se formó una dispersión opaca con brillo azulado con un contenido de sólido del 52,0% en peso de poliolésteres, un índice de acidez de 16,9 mg de KOH/g (referido a la forma de suministro), un índice de OH de 104 mg de KOH/g (referido a la resina sólida) y una viscosidad de 1498 mPa·s a 23ºC. La dispersión contenía 2,8% en peso de éter dimetílico de dipropilenglicol, 1,5% en peso de N,N-dimetiletanolamina y 42,7% en peso de agua. El producto puede diluirse más con agua y es adecuado para la utilización en barnices de poliuretano de dos componentes acuosos.

Ejemplo 2

Preparación de un polioléster II diluible en agua

Análogamente al ejemplo 1 se preparó un poliolésteres diluible en agua o un poliéster acuoso a partir de los siguientes componentes:

1523 g de trimetilolpropano, 552 g de isocianurato de trishidroxietilo, 874 g de anhídrido de ácido trimelítico, 515 g de ε-caprolactama, 725 g de ácido 2-etilhexanoico, 446 g de ácido benzoico, 808 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico, 347 g de anhídrido de ácido trimelítico, 210 g de N-metilpirrolidona y 120 g de N,N-dimetiletanolamina. El producto resultante se ajustó con agua a un contenido de sólido del 43% en peso. Se formó una dispersión opaca con brillo azulado con un contenido de sólido del 42,6% en peso de poliolésteres, un índice de acidez de 18,3 mg de KOH/g (referido a la forma de suministro), un índice de OH de 84 mg de KOH/g (referido a la

resina sólida) y una viscosidad de 2253 mPa·s a 23ºC. La dispersión contuvo 2,2% en peso de N-metilpirrolidona, 1,4% en peso de N,N-dimetiletanolamina y 53,4% en peso de agua. El producto puede diluirse más con agua y es adecuado para la utilización en barnices de poliuretano de dos componentes acuosos.

Ejemplo 3

Preparación de un polioléster III diluible en agua

Análogamente al ejemplo 1 se preparó un polioléster diluible en agua o un poliéster acuoso a partir de los siguientes componentes:

1215 g de isocianurato de trishidroxietilo, 770 g de anhídrido de ácido trimelítico, 454 g de ε-caprolactama, 1006 g de trimetilolpropano, 725 g de ácido 2-etilhexanoico, 446 g de ácido benzoico, 727 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico, 347 g de anhídrido de ácido trimelítico, 210 g de N-metilpirrolidona y 121 g de N,N-dimetiletanolamina. El producto resultante se ajustó con agua a un contenido de sólido del 49% en peso. Se formó una dispersión opaca con brillo azulado con un contenido de sólido del 48,1% en peso de polioléster, un índice de acidez de 19,1 mg de KOH/g (referido a la forma de suministro), un índice de OH de 78 mg de KOH/g (referido a la resina sólida) y una viscosidad de 2830 mPa·s a 23ºC. La dispersión contuvo 2,6% en peso de N-metilpirrolidona, 1,6% en peso de N,N-dimetiletanolamina y 46,8% en peso de agua. El producto puede diluirse más con agua y es adecuado para la utilización en barnices de poliuretano de dos componentes acuosos.

Ejemplo 4, comparación

Preparación de un polioléster IV diluible en agua Polioléster preparado análogamente al ejemplo 1, sin embargo el anhídrido de ácido trimelítico y la ε-caprolactama se sustituyen por ácido isoftálico y el isocianurato de trishidroxietilo por trimetilolpropano.

Análogamente al ejemplo 1 se preparó un polioléster diluible en agua o un poliéster acuoso a partir de los siguientes componentes:

1286 g de neopentilglicol, 574 g de 1,4-ciclohexanodimetanol, 846 g de trimetilolpropano, 586 g de ácido isoftálico, 2089 g de anhídrido de ácido ftálico, 418 g de anhídrido de ácido trimelítico, 210 g de éter dimetílico de dipropilenglicol y 123 g de N,N-dimetiletanolamina. El producto resultante se ajustó con agua a un contenido de sólido del 41% en peso. Se formó una dispersión opaca con brillo azulado con un contenido de sólido del 40,5% en peso de polioléster, un índice de acidez de 13,8 mg de KOH/g (referido a la forma de suministro), un índice de OH de 115 mg de KOH/g (referido a la resina sólida) y una viscosidad de 442 mPa·s a 23ºC. La dispersión contuvo 2,2% en peso de éter dimetílico de dipropilenglicol, 1,3% en peso de N,N-dimetiletanolamina y aproximadamente 55,5% en peso de agua. El producto puede diluirse más con agua y es adecuado para la utilización en barnices de poliuretano de dos componentes acuosos.

Ejemplo 5, comparación

Preparación de un polioléster V diluible en agua Polioléster preparado análogamente al ejemplo 2 ó 3 sustituyéndose el anhídrido de ácido trimelítico y la ε-caprolactama por ácido isoftálico, el isocianurato de trishidroxietilo por trimetilolpropano y el ácido benzoico por ácido 2-etilhexanoico.

Análogamente al ejemplo 2 se prepara un polioléster diluible en agua o un poliéster acuoso a partir de los siguientes componentes:

1272 g de ácido 2-etilhexanoico, 957 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico, 2184 g de trimetilolpropano, 1032 g de ácido isoftálico, 288 g de anhídrido de ácido trimelítico, 215 g de N-metilpirrolidona y 133 g de N,N-dimetiletanolamina. El producto resultante se ajustó con agua a un contenido de sólido del 44% en peso. Se formó una dispersión opaca con brillo azulado con un contenido de sólido del 43,2% en peso de polioléster, un índice de acidez de 14,3 mg de KOH/g (referido a la forma de suministro), un índice de OH de 139 mg de KOH/g (referido a la resina sólida) y una viscosidad de 93 mPa·s a 23ºC. La dispersión contuvo 2,2% en peso de N-metilpirrolidona, 1,8% en peso de N,N-dimetiletanolamina y 52,8% en peso de agua. El producto puede diluirse más con agua y es adecuado para la utilización en barnices de poliuretano de dos componentes acuosos.

Ejemplos de aplicación

En los siguientes ejemplos de aplicación se prepararon barnices de poliuretano de dos componentes pigmentados según procedimientos habituales de la tecnología de los barnices para distintos campos de aplicación y se aplicaron en condiciones habituales sobre chapas de ensayo y se curaron. Además de las propiedades específicas de los barnices para las aplicaciones individuales como, por ejemplo, resistencia a disolventes y productos químicos, dureza de pelí-

cula y flexibilidad, principalmente se evaluaron la velocidad de secado de los barnices, la nivelación y el brillo de las películas, así como la resistencia al agua.

Productos utilizados

Surfynol® 104 E:	Humectante antiespumante, Air Products, comercializado por W. Biesterfeld & Co., Hamburgo, GE
Tronox® R-KB-4:	Pigmento de dióxido de titanio, Kerr McGee Pigments GmbH & Co. KG, GE
Acrysol® RM 8:	20% en etanol, espesante, Rohm & Haas Deutschland GmbH, Fráncfort/Meno, GE
Byk® 346	Aditivo nivelante/humectante de sustratos, Byk Chemie, Wesel, GE
Byk® 380	Aditivo nivelante/agente anticráteres, Byk Chemie, Wesel, GE
Bayhydur® VP LS 2319	Poliisocianato alifático hidrofilizado, Bayer AG Leverkusen, GE
Surfynol® 104 BC	Humectante antiespumante, Air Products, comercializado por W. Biesterfeld & Co., Hamburgo, GE
Baysilone® VP AI 3468	10% en butilglicol, aditivo de deslizamiento, Borchers GmbH, Monheim, GE
Borchigen® SN 95	Humectante y dispersante, Borchers GmbH, Monheim, GE
Borchigel® PW 25	Espesante, Borchers GmbH, Monheim, GE.

Ejemplo 6

Barniz de cubrición de dos componentes blanco para el barnizado industrial general basado en el poliolésteres según el ejemplo 1

Componente 1

Se preparó un material molido en un equipo de disolución comercial (15 min a una velocidad periférica de 10 m/s) según la siguiente formulación:

33,00 partes en peso de poliolésteres I

0,81 partes en peso de Surfynol® 104 E

30,12 partes en peso de dióxido de titanio Tronox® R-KB-4

3,13 partes en peso de agua desionizada.

El material molido se dispersó con perlas Siliquarz de 2 mm de diámetro en un agitador Skandex aproximadamente 60 minutos. Después, el material molido se separó mediante tamizado de las perlas de vidrio. Con agitación se añadieron los siguientes componentes de barniz (preparación del barniz):

12,20 partes en peso de poliolésteres I (del ejemplo 1)

0,55 partes en peso de Acrysol® RM 8, 20% en etanol

0,21 partes en peso de Byk® 346

0,32 partes en peso de Byk® 380.

Después, el componente 1 (componente de poliol formulado) está listo para uso posterior. Para la preparación de un barniz de dos componentes, el componente 1 se mezcló con el endurecedor de poliisocianato (componente 2). El componente 2 contiene los siguientes constituyentes:

Componente 2

15,73 partes en peso de Bayhydur® VP LS 2319
3,93 partes en peso de acetato de metoxipropilo
100,00 partes en peso

La mezcla de los componentes 1 y 2 se realizó en el transcurso de 2 minutos a un número de revoluciones del agitador de 2000 rpm. Después, el barniz de dos componentes acabado se ajustó a una viscosidad de pulverización de aproximadamente 30 s (tiempo de derrame de la copa DIN 4 mm a 23ºC). El barniz blanco así ajustado se aplicó mediante una pistola de pulverización comercial (Sata Jet B, boquilla 1,4 mm, presión 3,5 a 4 bar (350 a 400 kPa)) sobre chapas de ensayo [acero: 20 x 10 cm, aluminio: 15 x 7 cm, cinc: 16,5 x 6,5 cm y Unibond WH/60/OC (acero tratado con fosfato de hierro): 20 x 10 cm] y se analizó en ensayos de barniz después de 1 día, 7 días y 14 días de secado a temperatura ambiente (23ºC, 50% humedad rel. del aire).

Mediante una rasqueta (ancho de ranura de 120 μm), el barniz se aplicó sobre placas de vidrio y con secado a temperatura ambiente se determinó el secado inicial, la duración de la evaporación y el brillo. La vida útil (definida como la duración después de la cual se produce una duplicación de la viscosidad de pulverización) se determinó mediante la medición del tiempo de derrame (copa DIN 4 mm a 23ºC). La determinación del secado inicial se realizó según DIN 53 150. En los recubrimientos curados se analizaron las siguientes propiedades técnicas de barnices:

Placas de vidrio/acero:	Determinación del valor de brillo (20º/60º) según DIN 67530
Placas de vidrio:	Determinación de la duración de la evaporación según DIN 53 157
Chapa de acero/aluminio/cinc:	Ensayo de adhesión según EN ISO 2409
Chapa de acero:	Ensayo de embutición de Erichsen según DIN ISO 1520
Chapa de acero:	Ensayo de resistencia a productos químicos (acetona/xileno, exposición de 1 min/5 min)
Unibond WH/60/OC:	Ensayo de resistencia al agua después de 16 horas de secado a temperatura ambiente
Brillo:	según DIN 67 530
Formación de burbujas:	según DIN 53 209
Adhesión:	según EN ISO 2409.

Ejemplo 7

Barniz de cubrición de dos componentes blanco para el barnizado de vehículos grandes basado en el poliolésteR I

Componente 1

Se preparó un material molido en un equipo de disolución comercial (15 min a una velocidad periférica de 10 m/s) según la siguiente formulación:

38,91 partes en peso de poliolésteR I

1,09 partes en peso de Surfynol® 104 BC

0,91 partes en peso de Baysilone® VP AI 3468, 10% en butilglicol

6,98 partes en peso de Borchigen® SN 95

0,13 partes en peso de Borchigel® PW 25

29,02 partes en peso de dióxido de titanio Tronox® R-KB-4.

El material molido se dispersó con perlas Siliquarz de 2 mm de diámetro en un agitador Skandex aproximadamente 60 minutos. Después, el material molido se separó mediante tamizado de las perlas de vidrio. Después, el componente 1 (componente de poliol formulado) está listo para uso posterior. Para la preparación de un barniz de dos componentes, el componente 1 se mezcló con el endurecedor de poliisocianato (componente 2). El componente 2 contuvo los siguientes constituyentes:

Componente 2

15,53 partes en peso de Bayhydur® VP LS 2319
3,88 partes en peso de acetato de metoxipropilo
100,00 partes en peso

La mezcla de los componentes 1 y 2 se realiza en el plazo de 2 minutos a un número de revoluciones del agitador de 2000 rpm. Después, el barniz de dos componentes acabado se ajustó con agua desionizada a una viscosidad de pulverización de aproximadamente 25 s (tiempo de derrame de la copa DIN 4 mm a 23ºC). El barniz blanco así ajustado se aplicó mediante una pistola de pulverización comercial del tipo Sata Jet HVLP NR 2000 (boquilla de 1,3 mm, presión 3,5 a 4 bar (350 a 400 kPa)) de la empresa Sata Farbspritztechnik GmbH, Kornwestheim, GE, sobre chapas circularmente perforadas recubiertas, dimensión: 150 x 300 mm, que pueden obtenerse comercialmente bajo el nº de artículo 17542H11ME de la empresa Heinz Zanders, Liebigstraße 22, 42719 Solingen, GE. El curado se realizó durante 30 min a 60ºC y a continuación a temperatura ambiente.

Ejemplos 8 y 9

Análogamente al ejemplo 6 se prepararon y se aplicaron barnices de cubrición de dos componentes blancos para el barnizado industrial general basados en los poliolésteres II (ejemplo 2) y III (ejemplo 3).

Ejemplos 10 y 11

Análogamente al ejemplo 7 se prepararon y se aplicaron barnices de cubrición de dos componentes blancos para el barnizado de grandes vehículos basados en los poliolésteres II (ejemplo 2) y III (ejemplo 3).

Ejemplo comparativo 12

Análogamente al ejemplo 6 se preparó y se aplicó un barniz de cubrición de dos componentes blanco para el barnizado industrial general basado en el poliolésteres IV.

Ejemplo comparativo 13

Análogamente al ejemplo 7 se preparó y se aplicó un barniz de cubrición de dos componentes blanco para el barnizado de grandes vehículos basado en el poliolésteres V.

(Tabla pasa a página siguiente)

Resultados de ensayos de barnices de poliuretano de dos componentes acuosos basados en los poliolésteres I a IV (barnizado industrial general):

TABLA 1

Resultados de ensayos de los ensayos técnicos de barnices

Barniz del ejemplo nº		**6**	**8**	**9**	**12**
Vida útil, h		5	6	6	6
Secado, T1 / T3 en h		1 / 5	1,5 / 5,5	1 / 5	1,5 / 5,5
Amortiguación del	después de 1 d	90	87	98	110
péndulo, s	7 d	96	92	104	115
	14 d	98	96	107	118
Alargamiento de Erichsen, mm	después de 14 d	8,2	8,5	8,3	7,4
Brillo 20° / 60°		89 / 96	90 / 96	90 / 97	89 / 96
Resistencia[1)] a	1 d	2/2	2/2	1/2	2/2
xileno / acetona	7 d	1 / 2	1 / 2	1 / 2	1 / 2
Tiempo de acción de 5 min	14 d	0 / 2	0 / 1	0 / 1	1 / 2
Resistencia[2)]	después de 1 d	80/92	81 / 93	83/94	70/93
a agua	7 d	65 / 89	69 / 90	72 / 91	11/28
	14 d	46 / 74	57 / 78	61 / 82	------
Adhesión[1)] sobre	después de 1 d	2	2	2	2
acero	7d	1	1	1	2
	14d	1	1	1	1
Adhesión[1)] sobre	1 d	2	2	2	1
cinc después de	7d	2	1	1	2
	14 d	2	1	1	1
Adhesión[1)] sobre	1 d	2	2	2	2
aluminio después de	7d	2	2	2	2
	14d	2	2	2	2
Adhesión[1)] sobre	1 d	1	1	1	2
Unibond después de	7d	1	1	1	5
	14 d	2	1	1	----

[1)]0 = mejor valor (sin cambios), 5 = peor valor (película completamente disuelta o sin más adhesión)

[2)]Prueba de almacenamiento de agua: determinación del brillo después de días, cuanto mayor sea el valor, mejor es la resistencia al agua

Resultados de ensayos de barnices de poliuretano de dos componentes acuosos basados en los poliolésteres I a III y V (barnizado de grandes vehículos):

TABLA 2

Resultados de ensayos de los ensayos técnicos de barnices

Barniz del ejemplo nº		**7**	**10**	**11**	**13**
Vida útil, h		6	6	6	6
Secado, T1 / T3 in h		1,5 / 6	2,5 / 7	2 / 6,5	3 / 8
Amortiguación del péndulo, s	después de 1 d	102	82	91	71
	4 d	155	121	130	93
	7 d	159	123	134	96
Alargamiento de Erichsen, mm después de	14 d	9,6	10	10	10
Brillo 20°		96	95	95	87
Haze		20	23	24	28
Resistencia[1)] a xileno Tiempo de acción de 5 min	después de 1 d	1	1	1	2
	4 d	0	1	0	2
	7 d	0	0	0	1
Resistencia[1)] a MPA Tiempo de acción de 5 min	después de 1 d	1	1	1	2
	4 d	0	1	0	2
	7 d	0	0	0	1
Resistencia[1)] a gasolina súper Tiempo de acción de 5 min	después de 1 d	1	1	1	2
	4 d	0	0	0	2
	7 d	0	0	0	0
Resistencia[1)] a agua Tiempo de acción de 1 h	después de 1 d	1	2	1	3
	4 d	1	1	1	3
	7 d	1	1	1	2
[1)]0 = mejor valor (nada hallado), 5 = peor valor (película completamente disuelta o sin más adhesión)					

Estabilidad durante el almacenamiento de las dispersiones de poliéster I a V

Las dispersiones de poliéster I a V se guardaron a 40ºC en un armario térmico comercial y se examinó diariamente si se habían producido modificaciones visibles (por ejemplo, formación de dos fases o de un sedimento). En intervalos de 7 días se determinaron tanto la viscosidad como también el índice de acidez de las dispersiones. La dispersión de comparación IV mostró después de 94 días un sedimento incipiente y después de 97 días se formaron dos fases de suero y el sedimento completo, en la dispersión de comparación V esto se produjo después de 112 y 117 días. Las dispersiones que contenían los poliolésteres según la invención no presentaron después de 157 días ningún sedimento. Las dispersiones de comparación IV y V mostraron en el plazo de 94 ó 112 días una fuerte caída de la viscosidad y un claro aumento del índice de acidez de 13,8 a 17,4 mg de KOH/g o de 16,7 a 20,8 mg de KOH/g. Por el contrario, la caída de la viscosidad y el aumento del índice de acidez de las dispersiones que contenían los poliolésteres según la invención eran esencialmente más pequeños en el plazo de 157 días:

Dispersión de poliéster I: aumento de 16,9 a 18,8 mg de KOH/g

Dispersión de poliéster II: aumento de 18,3 a 20,2 mg de KOH/g

Dispersión de poliéster III: aumento de 19,1 a 21,2 mg de KOH/g.

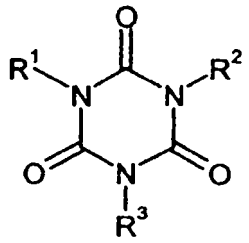
Discusión de los resultados experimentales

Con los poliolésteres de los ejemplos 1 a 5 pueden prepararse en combinación con poliisocianatos alifáticos diluibles en agua barnices de poliuretano de dos componentes acuosos que poseen un tiempo de procesamiento suficientemente largo, se secan rápidamente después de la aplicación sobre un sustrato y proporcionan películas de barniz brillantes a altamente brillantes. En este caso, los barnices basados en los poliolésteres I a III según la invención tienen sin excepción un secado más rápido, una mayor dureza, un mayor brillo y una mejor resistencia a disolventes que los barnices basados en los poliésteres IV y V de comparación. Sin embargo, es de importancia decisiva la resistencia al agua esencialmente mejor de las películas de barniz basadas en los poliolésteres según la invención en comparación con los barnices basados en los poliésteres de comparación, así como la estabilidad durante el almacenamiento claramente mejor de las dispersiones I a III que contienen los poliolésteres según la invención, en comparación con las dispersiones de poliéster IV y V.

REIVINDICACIONES

1. Poliolésteres

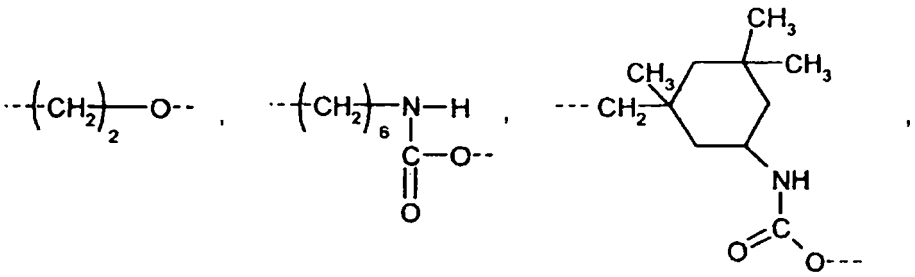
- que contienen unidades estructurales de fórmula general (I)

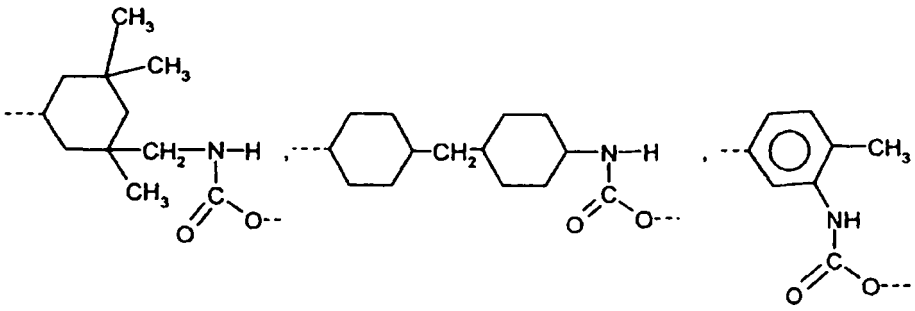


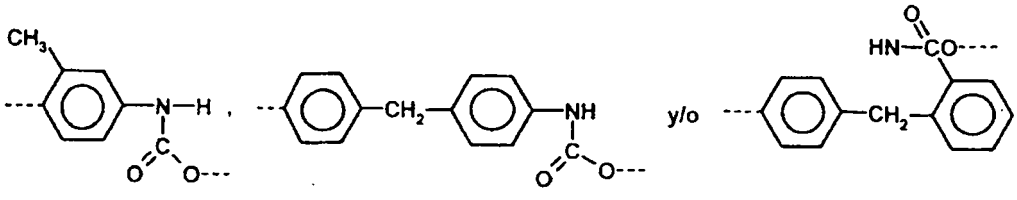
(I)

en la que

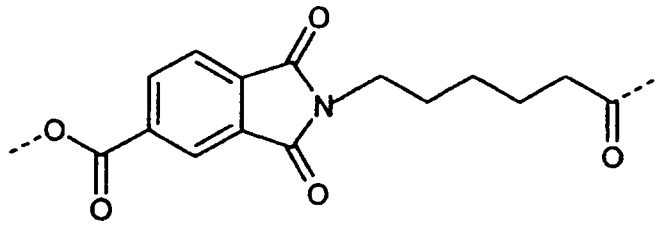
R^1, R^2, R^3, independientemente entre sí, son iguales o distintos y representan restos orgánicos que dado el caso contienen heteroátomos, que presentan una o varias de las siguientes unidades estructurales:





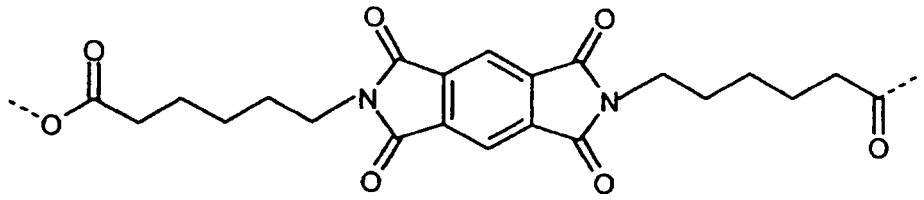


y por lo menos una unidad estructural seleccionada del grupo constituido por unidades estructurales de fórmula general (II),



(II)

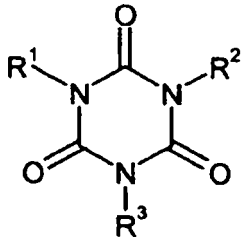
- y contienen unidades estructurales de fórmula general (III)



(III).

2. Poliolésteres

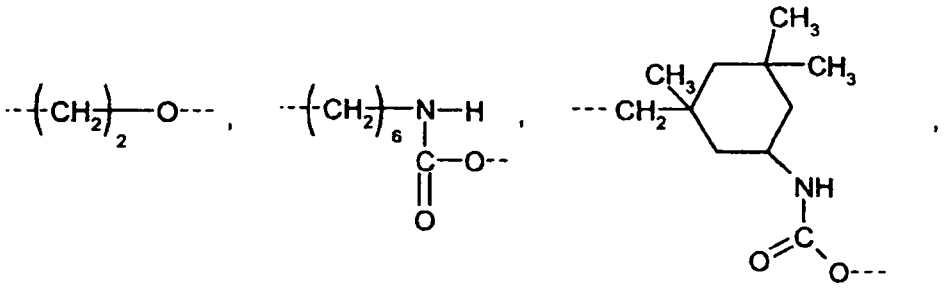
- que contienen unidades estructurales de fórmula general (I)

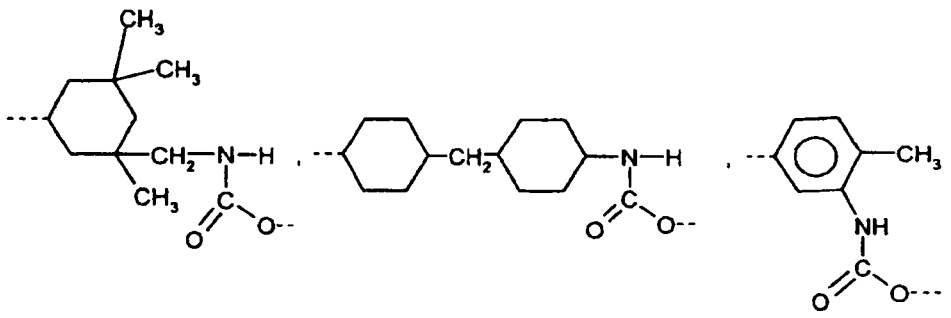


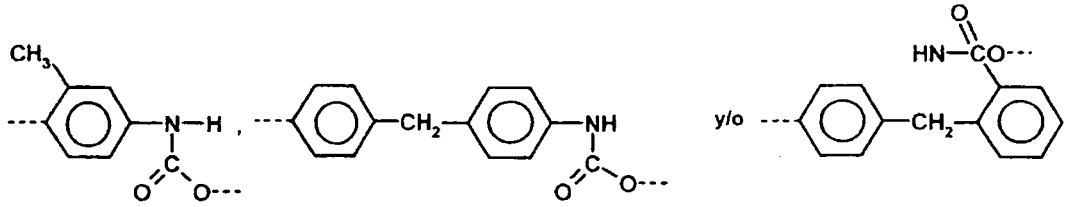
(I)

en la que

R^1, R^2, R^3, independientemente entre sí, son iguales o distintos y representan restos orgánicos que dado el caso contienen heteroátomos, que presentan una o varias de las siguientes unidades estructurales:



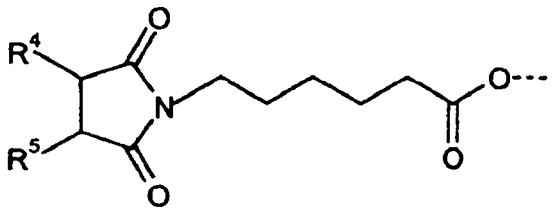




y que como grupos terminales

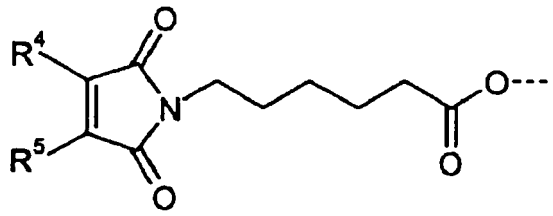
contienen por lo menos una unidad estructural seleccionada del grupo constituido por

- unidades estructurales de fórmula general (IV),



(IV)

- y unidades estructurales de fórmula general (V),



(V)

en las que

R^4, R^5, independientemente entre sí, son iguales o distintos y

- representan hidrógeno, halógeno, restos alquilo C_1-C_{18}, alquenilo C_2-C_{18}, alquinilo C_2-C_{18}, cicloalquilo C_3-C_{12}, heterocicloalquilo C_3-C_{12}, arilo C_6-C_{24}, heteroarilo C_6-C_{24}, alcoxi C_1-C_{18}, alquiltio C_1-C_{18}, alquilamino C_1-C_{18} dado el caso sustituidos

  o

- con el átomo de C de unión del anillo de cinco miembros C_4N forman un resto cicloalquilo C_3-C_{12} o heterocicloalquilo C_2-C_{13} que dado el caso contiene oxígeno, nitrógeno y/o azufre

  o

- los dos junto con los átomos de C de unión del anillo de cinco miembros C_4N forman un sistema de anillo condensado cíclico o policíclico que es saturado, insaturado, parcialmente o completamente aromático, dado el caso está sustituido y dado el caso contiene oxígeno, nitrógeno y/o azufre.

3. Poliolésteres según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque los poliolésteres presentan grupos hidroxilo y carboxilo libres.

4. Poliolésteres según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque el índice de hidroxilo asciende a de 10 a 400 mg de KOH/g.

5. Poliolésteres según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque el índice de acidez asciende a de 5 a 100 mg de KOH/g.

6. Procedimiento para la preparación de poliolésteres según la reivindicación 1 mediante

(I) Reacción de un anhídrido de ácido trimelítico y/o de ácido piromelítico con una lactama cíclica (B),

(II) Síntesis de un poliéster hidroxifuncional mediante adición de

- isocianurato de trishidroxietilo (D1) y
- dado el caso un componente de alcohol (C) que contiene
- uno o varios polioles C_3-C_{10} alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad superior a 2 (C1),
- uno o varios dioles C_2-C_{18} alifáticos o cicloalifáticos (C2) y
- uno o varios alcoholes C_1-C_{18} monofuncionales alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos (C3),

así como dado el caso adición de un componente de ácido (A) que contiene

- uno o varios ácidos carboxílicos difuncionales o sus anhídridos (A1) y/o
- uno o varios ácidos carboxílicos polifuncionales o sus anhídridos (A2) y
- uno o varios ácidos monocarboxílicos (A3),

así como dado el caso adición de un componente de isocianato que contiene isocianurato (D2).

7. Procedimiento para la preparación de poliolésteres según la reivindicación 2 que contiene las etapas

(I) Reacción de un anhídrido de un ácido carboxílico difuncional (A1) con una lactama cíclica (B),

(II) Síntesis de un poliéster hidroxifuncional mediante adición de

- isocianurato de trishidroxietilo (D1) y
- dado el caso un componente de alcohol (C) que contiene
- uno o varios polioles C_3-C_{10} alifáticos o cicloalifáticos con una funcionalidad superior a 2 (C1),
- uno o varios dioles C_2-C_{18} alifáticos o cicloalifáticos (C2) y
- uno o varios alcoholes C_1-C_{18} monofuncionales alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos (C3),

así como dado el caso mediante adición de un componente de ácido (A) que contiene

- uno o varios ácidos carboxílicos difuncionales o sus anhídridos (A1) y/o
- uno o varios ácidos carboxílicos polifuncionales o sus anhídridos (A2) y
- uno o varios ácidos monocarboxílicos (A3),

así como dado el caso mediante adición de un componente de isocianato que contiene isocianurato (D2).

8. Procedimiento según las reivindicaciones 6 ó 7, **caracterizado** porque en una tercera etapa se realiza la reacción del poliéster hidroxifuncional de la etapa (II) con un anhídrido de ácido carboxílico seleccionado del grupo de los ácidos carboxílicos difuncionales (A1) y/o ácidos carboxílicos trifuncionales (A2'), con apertura de anillo y formación de semiésteres.

9. Disoluciones o dispersiones que contienen poliolésteres según la reivindicación 1 y/o 2.

10. Agentes de recubrimiento que contienen poliolésteres según la reivindicación 1 y/o 2.

11. Agentes de recubrimiento según la reivindicación 10, **caracterizados** porque contienen agua.

12. Agentes de recubrimiento según la reivindicación 10, **caracterizados** porque contienen disolvente.

13. Procedimiento para la preparación de agentes de recubrimiento según la reivindicación 10, **caracterizado** porque uno o varios poliisocianatos dado el caso bloqueados, así como dado el caso otros aglutinantes y dado el caso coadyuvantes y aditivos, se agitan o emulsionan en uno o varios poliolésteres según la reivindicación 1 y/o 2 o en disoluciones o dispersiones según la reivindicación 9.

14. Uso de agentes de recubrimiento según la reivindicación 10 para el barnizado y/o pegado de sustratos.

15. Sustratos recubiertos con agentes de recubrimiento según la reivindicación 10.