



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 228**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/77** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01959191 .6**  
86 Fecha de presentación : **26.07.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1320565**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2003**

54 Título: **Composición de capa transparente con mejor resistencia al rayado y al desgaste usual.**

30 Prioridad: **26.09.2000 US 669587**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2007**

73 Titular/es: **BASF CORPORATION**  
**26701 Telegraph Road**  
**Southfield, Michigan 48034-2442, US**

72 Inventor/es: **Ramesh, Swaminathan y**  
**Gupta, Manoj**

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 266 228 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de capa transparente con mejor resistencia al rayado y al desgaste usual.

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento endurecibles. De forma más específica, la invención se refiere a composiciones de revestimiento que incluyen agentes de reticulación de poliisocianato.

**10 Antecedentes de la invención**

Las composiciones de revestimiento endurecibles o termoendurecibles son ampliamente utilizadas en el campo de los revestimientos, particularmente para capas de acabado en la industria de los revestimientos industriales y de automóviles. Las composiciones de revestimiento que incluyen agentes de reticulación de melamina proporcionan una buena resistencia al rayado y al desgaste usual, pero los revestimientos endurecidos con agentes reticulantes de melamina presentan una menor resistencia a la corrosión ambiental. “Corrosión ambiental” es un término aplicado a un tipo de degradación por exposición que se caracteriza por manchas o marcas sobre o en el acabado del revestimiento y que a menudo no se pueden eliminar. Por otro lado, los agentes reticulantes isocianato funcionales proporcionan una excelente resistencia a la corrosión ambiental pero son menos deseables debido a su menor resistencia al rayado y al desgaste usual así como por su mayor viscosidad.

El grado medio de funcionalidad de los agentes reticulantes poliisocianato es de gran importancia en la producción de revestimientos de alta calidad. En general, cuanto más alta es la funcionalidad media más alta es la densidad de los enlaces creados en el revestimiento durante su endurecimiento y más alta es su resistencia a la corrosión ambiental. Reticulantes de poliisocianato típicos utilizados en las composiciones de revestimiento son biurets, isocianuratos y oligómeros de diisocianatos que proporcionan aproximadamente tres grupos isocianato para la reticulación. Estos poliisocianatos proporcionan una excelente resistencia a la corrosión ambiental a los revestimientos endurecidos, pero los revestimientos no tienen la resistencia deseada al rayado y desgaste usual.

Schmalstieg y col., Patente de Estados Unidos No. 5.096.994, revelan poliisocianatos preparados mediante reacción de un cloruro de un ácido monoisocianatocarboxílico con un poliol sililado. Los dendrímeros allí descritos tienen un mayor contenido en sólidos que las composiciones de revestimiento basadas en isocianuratos, pero la síntesis resulta en un subproducto clorado que ha de ser eliminado. El cloro residual en el producto de reacción o como subproducto impureza consitituye un problema en las composiciones de revestimiento por diversas razones y, por tanto, al preparar los poliisocianatos de la patente 5.096.994 deben tomarse ciertas precauciones, incluyendo la utilización de un exceso de poliol sililado y la eliminación cuidadosa de todo el subproducto clorado. Además, la obtención de los monómeros utilizados para esta preparación de los poliisocianatos de Schmalstieg resulta cara.

Hult y col., Patente de Estados Unidos No. 5.418.301, describen la preparación de un poliéster dendrítico mediante reacción de una molécula de un iniciador con al menos un grupo hidroxilo y una molécula de alargamiento de cadena que tiene un grupo ácido carboxílico y dos grupos hidroxilo. Opcionalmente, los grupos hidroxilo terminales de la dendrita pueden someterse a reacción con un agente de bloqueo de cadena tal como un ácido carboxílico monofuncional o un diisocianato u oligómero de un diisocianato, que extiende luego el poliéster dendrítico. Por ejemplo, la patente 5.418.301 describe un ejemplo en el cual se utilizó un poliéster dendrítico hidroxilo funcional para preparar un poliuretano que no contenía grupos isocianato libres. La patente 5.418.301 no describe la preparación de los poliisocianatos.

Resultaría ventajoso tener un agente de reticulación poliisocianato que, además de la resistencia a la corrosión ambiental que se consigue a partir de los agentes de reticulación de poliisocianato, proporcionara una mejor resistencia al rayado y al desgaste usual sin incrementar dramáticamente la viscosidad de la composición de revestimiento. También sería ventajoso preparar un agente de reticulación de poliisocianato a partir de materiales más baratos y de los que se disponga más fácilmente en la industria de los revestimientos.

**Sumario de la invención**

En consecuencia, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar compuestos de poliisocianato con una mayor funcionalidad que sirvan como agentes de reticulación en composiciones de revestimiento. Las composiciones de revestimiento basadas en los compuestos reticulantes de poliisocianato de la invención permiten una notable mejora en la resistencia al rayado y al desgaste usual.

El compuesto poliisocianato éster es un material ramificado que tiene al menos dos enlaces éster, al menos cuatro enlaces uretano alejados del centro del compuesto en comparación con los enlaces éster y al menos un grupo isocianato terminal por cada enlace uretano, grupo isocianato que puede estar bloqueado. El compuesto de poliisocianato se prepara primero mediante la reacción de un compuesto poliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo con un compuesto ácido carboxílico que tiene un grupo ácido carboxílico y al menos dos grupos hidroxilo para formar un producto éster hidroxilo funcional. El producto éster hidroxilo funcional puede tener más de un enlace éster en promedio por cada grupo hidroxilo del compuesto poliol gracias a la reacción de más de un equivalente de ácido carboxílico del compuesto ácido carboxílico, con respecto a los equivalentes de hidroxilo del compuesto poliol. La reacción en exceso puede

llevarse a cabo en una etapa, introduciendo inicialmente en el reactor la totalidad del compuesto ácido carboxílico. Como alternativa, se puede llevar a cabo de forma progresiva, por ejemplo haciendo reaccionar inicialmente un equivalente de ácido carboxílico por cada equivalente de hidroxilo poliol hasta que la reacción concluya esencialmente y luego mediante reacción de una cantidad adicional del compuesto ácido carboxílico con el producto inicial éster para formar el producto éster de la primera etapa.

A continuación, el producto éster hidroxilo funcional se somete a reacción con un compuesto diisocianato en el cual los grupos isocianato tienen distintas reactividades. La reacción con el compuesto diisocianato se lleva a cabo en condiciones tales que solamente uno de los grupos isocianato sea reactivo frente a los grupos hidroxilo del producto éster de la primera etapa. Como cada uno de los isocianatos es monofuncional bajo las condiciones de reacción, el producto evita la formación de viscosidad. De esta forma, se puede utilizar un reticulante isocianato altamente funcional para la composición de revestimiento sin que aumente la viscosidad como ocurre con los reticulantes poliisocianato del estado de la técnica anterior.

Los reticulantes poliisocianato de la invención se preparan a partir de materiales que son relativamente baratos en comparación con la síntesis de cloruro de ácido isocianatocarboxílico/poliol sililado del estado de la técnica anterior y se sintetizan en una reacción que no conlleva impurezas o productos clorados. Las composiciones de revestimiento preparadas a partir de los reticulantes poliisocianato de la invención tienen un contenido en orgánicos volátiles reducido y generan revestimientos con una mejor resistencia al rayado y al desgaste usual.

### Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona un compuesto isocianato polifuncional. El compuesto puede formarse mediante esterificación de un poliol con un compuesto ácido monocarboxílico que tenga al menos dos grupos hidroxilo para formar un compuesto éster hidroxilo funcional, seguido de reacción de los grupos hidroxilo del compuesto éster con un compuesto diisocianato en el cual los grupos isocianato tienen distintas reactividades, para proporcionar un compuesto éster poliisocianato que tenga enlaces éster más cercanos al núcleo poliol con enlaces uretano más alejados del núcleo que los enlaces éster. Preferentemente, aparecen desde aproximadamente dos a aproximadamente seis enlaces éster entre cada dos enlaces uretano.

El poliol es un compuesto que tiene al menos dos grupos hidroxilo. Un poliol preferente tendrá más de dos grupos hidroxilo, y preferentemente tendrá de aproximadamente 3 a aproximadamente 8 grupos hidroxilo. El poliol puede ser un diol, triol, tetrol, alifático, cicloalifático o aromático, o un azúcar o un alcohol de azúcar y puede contener de dos a aproximadamente ocho grupos hidroxilo. Los polímeros polihidroxi funcionales no son compuestos poliol según la invención; "compuesto" se refiere a materiales no poliméricos.

Ejemplos de compuestos diol adecuados incluyen, sin limitación, 1,3-propanodiol, 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dimetilolpropano, neopentilglicol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, trimetil-1,6-hexanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, dioles cicloalifáticos como dimetanol-ciclohexano, 3-dioxano-5,5-dimetanol, dioles aromáticos como 4-xililenglicol, 1-fenil-1,2-etanodiol, Bisfenol A, hidroquinona y resorcinol, así como combinaciones de los mismos. Ejemplos de compuestos triol adecuados incluyen, sin limitación, trimetilolpropano, trimetiloletano, trimetilobutano, 3,5,5-trimetil-2,2-dihidroximetilhexano-1-ol, glicerol, 1,2,6-hexanotriol y combinaciones de los mismos. Ejemplos de compuestos tetrol adecuados incluyen, sin limitación, pentaeritrita, ditrimetilolpropano, diglicerol y ditrimetiloletano y combinaciones de los mismos. Ejemplos de azúcares o alcoholes de azúcar incluyen, sin limitación, azúcar o alcoholes de azúcar como manitol, sorbitol, formitol, fructosa, glucosa, sacarosa, lactosa y cualquier otro azúcar o alcohol de azúcar que contenga de aproximadamente cuatro a aproximadamente ocho grupos hidroxilo por molécula y combinaciones de los mismos. Los compuestos poliol preferentes son trimetilolpropano y pentaeritrita.

El poliol se esterifica con un compuesto ácido carboxílico monofuncional que tiene al menos dos grupos hidroxilo. Preferentemente, el compuesto ácido carboxílico posee más de dos grupos hidroxilo, en particular de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 grupos hidroxilo. Ejemplos de compuestos ácido monocarboxílico con grupos hidroxilo adecuados incluyen, sin limitación, ácido  $\alpha,\alpha$ -bis(hidroximetil)propiónico (ácido dimetilolpropiónico), ácido  $\alpha,\alpha$ -bis(hidroximetil)butírico, ácido  $\alpha,\alpha,\alpha$ -tri(hidroximetil)acético, ácido  $\alpha,\alpha$ -bis(hidroximetil)valérico, ácido  $\alpha,\alpha$ -bis(hidroximetil)propiónico, ácidos  $\alpha$ -fenilcarboxílicos que tienen al menos dos grupos hidroxilo directamente laterales al anillo fenilo (grupos hidroxilo fenólicos) como ácido 3,5-dihidroxibenzoico y combinaciones de los mismos. Son preferentes los compuestos alifáticos, particularmente el ácido dimetilolpropiónico, especialmente si el compuesto se utiliza como reticulantes en composiciones de revestimiento de capa final para automóviles (incluidas las composiciones de revestimiento de capa base y capa transparente).

El compuesto ácido monocarboxílico que tiene al menos dos grupos hidroxilo se somete a reacción con el compuesto poliol en una proporción preferente de al menos aproximadamente un equivalente de ácido procedente del compuesto ácido carboxílico monofuncional por cada equivalente de hidroxilo del compuesto poliol, preferentemente un equivalente aproximadamente de ácido por cada equivalente de hidroxilo del poliol. La reacción de esterificación se lleva a cabo bajo condiciones típicas para estas reacciones. Se puede utilizar un catalizador, por ejemplo un catalizador ácido tal como ácido sulfúrico, ácido *p*-toluensulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido fosfórico, cloruro de hidrógeno seco, tetracloruro de estaño, tricloruro de aluminio y trifluoruro de boro; una resina de intercambio catiónico,

## ES 2 266 228 T3

un titanato tal como titanato de tetrabutilo, o un catalizador de estaño como óxido de dibutilestaño. La reacción se puede llevar a cabo en masa fundida o en solución en un disolvente inerte. Por ejemplo, se puede utilizar tolueno, xileno, nafta, un disolvente cetólico o un disolvente éster como medio de reacción. Las temperaturas de reacción de esterificación típicas se encuentran en el rango de 140-160°C. Normalmente se elimina el subproducto acuoso para conducir la reacción hacia el producto éster.

En una realización, el compuesto ácido carboxílico monofuncional está presente en exceso, así que la proporción de equivalentes de ácido carboxílico con respecto a los equivalentes de hidroxilo procedentes del compuesto polioliol es mayor que uno a uno, preferentemente desde aproximadamente 1,5 hasta aproximadamente 2 equivalentes de ácido procedente del compuesto ácido carboxílico por cada equivalente de hidroxilo del compuesto polioliol. Así, el producto éster hidroxilo funcional tiene más de un enlace éster en promedio por cada grupo hidroxilo del compuesto polioliol. La reacción en exceso puede llevarse a cabo en una etapa, introduciendo la totalidad del compuesto ácido carboxílico inicialmente dentro del reactor. Como alternativa, se puede llevar a cabo de forma progresiva, por ejemplo sometiendo inicialmente a reacción un equivalente de ácido carboxílico por cada equivalente de hidroxilo del polioliol hasta que la reacción concluya sustancialmente y luego mediante reacción de una cantidad adicional del compuesto ácido carboxílico con el producto inicial éster para formar el producto éster de la primera etapa.

El alcance de la reacción puede controlarse mediante valoración del índice de acidez, por espectroscopía infrarroja o por la cantidad de subproducto acuoso recogido durante la síntesis. Típicamente, la reacción del compuesto polioliol y del compuesto ácido progresa básicamente hasta su conclusión sustancial, desde aproximadamente el 90 hasta aproximadamente el 95% de conclusión teórica. El producto resultante del compuesto éster hidroxilo funcional tiene típicamente una polidispersibilidad de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,8.

El compuesto éster hidroxilo funcional se somete a reacción con un compuesto diisocianato en el cual los grupos isocianato tienen distintas reactividades. Bajo las condiciones de reacción, esencialmente sólo reacciona uno de los grupos isocianato del compuesto poliisocianato. La velocidad de reacción del grupo o de los grupos isocianato remanentes es suficientemente baja como para que los grupos isocianato remanentes no reaccionen o no reaccionen en esencia. Entendemos por “no reaccionar en esencia” que el alcance de la reacción de los grupos isocianato remanentes es básicamente nulo y que menos de aproximadamente el 5%, preferentemente menos de aproximadamente el 1%, de los enlaces uretano formados implican a un segundo grupo isocianato del compuesto poliisocianato. Para que uno de los grupos isocianato sea notablemente más reactivo bajo las condiciones de reacción de modo tal que el isocianato sea esencialmente monofuncional en la reacción con el compuesto éster, los grupos isocianato del compuesto poliisocianato deben ser disimilares. Ejemplos de compuestos poliisocianato incluyen, sin limitación, 2,3-toluendiisocianato, 2,4-toluendiisocianato, 2,5-toluendiisocianato, los isómeros 2,3- 2,4-, y 2,5- de diisocianato de hexahidrotolueno, diisocianato de isoforona, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato y combinaciones de los mismos. Los poliisocianatos preferentes incluyen diisocianato de isoforona y 2,4-toluendiisocianato.

El compuesto éster y el isocianato reaccionan en una proporción equivalente de aproximadamente un equivalente de grupos hidroxilo del compuesto éster con al menos un equivalente del grupo isocianato que tiene una reactividad más alta bajo las condiciones de reacción. Se puede utilizar un exceso de compuesto isocianato, pero normalmente luego es deseable eliminar el exceso no reaccionado en una etapa adicional.

La reacción continúa con o sin catalizador y en condiciones de temperatura, disolvente y condiciones de purga/vacío que mantienen la diferencia de las reactividades de los grupos isocianatos. Se pueden determinar las condiciones específicas para cualquier poliisocianato particular de la literatura al respecto o mediante ensayos sencillos. La reacción puede continuar de la manera usual, por ejemplo por valoración del isocianato o de los grupos hidroxilo no sometidos a reacción o por espectroscopía infrarroja. Cada grupo hidroxilo del compuesto éster forma un grupo uretano en el producto éster poliisocianato. El poliisocianato puede utilizarse en exceso estequiométrico, eliminándose el poliisocianato no reaccionado, por ejemplo por destilación a vacío, después de la reacción.

El compuesto éster de poliisocianato en general es una estructura de dendrita que tiene, desplazándose desde el exterior del núcleo, un enlace éster en un primer punto de ramificación más cerca del núcleo y opcionalmente otros puntos de ramificación que tienen enlaces éster más allá del núcleo, con un enlace uretano alejado del último punto de ramificación éster. Los grupos isocianato se encuentran en los extremos de las ramificaciones de la dendrita.

El compuesto éster poliisocianato puede utilizarse como reticulante en composiciones de revestimiento termoendurecibles. La composición de revestimiento de la invención incluye al menos una resina o un polímero con una funcionalidad reactiva frente a los grupos isocianato. El polímero o resina incluida en la composición de revestimiento junto con el compuesto éster poliisocianato puede ser cualquiera de aquellos que tienen grupos funcionales isocianato reactivos. Ejemplos de grupos funcionales isocianato reactivos adecuados son, sin limitación, grupos de hidrógeno activos como grupos hidroxilo, grupos amina primaria y secundaria, grupos mercaptano, grupos carbamato primarios o secundarios y similares. Ejemplos adecuados de los tipos de polímero o resina que puedan incluirse en la composición de revestimiento de la invención y utilizarse junto con el reticulante de la invención son, sin limitación, polímeros acrílicos, poliuretanos, poliésteres, resinas epoxídicas y otros que tengan estos grupos funcionales.

La composición de revestimiento puede incluir además más de una resina o polímero y/u otros agentes de endurecimiento. Ejemplos de materiales adecuados como otros agentes de endurecimiento son, sin limitación, otros compuestos poliisocianato y resinas aminoplásticas, incluidas las resinas melamina-formaldehído. En una realización,

el compuesto éster poliisocianato de la invención está incluido en una composición de revestimiento junto con uno o más agentes de endurecimiento adicionales isocianato funcionales. Se puede incluir cualquiera de los reticulantes de poliisocianato usuales, por ejemplo, y sin limitación, diisocianatos, triisocianatos e isocianuratos, biurets, y alofanatos de diisocianatos. Ejemplos de otros reticulantes poliisocianato preferentes incluyen, sin limitación, isocianurato de diisocianato de isoforona, isocianurato de diisocianato de hexametileno y combinaciones de los mismos. El compuesto éster poliisocianato de la invención debe constituir al menos aproximadamente el 10% en peso del peso total del agente de endurecimiento isocianato funcional, preferentemente al menos el 15% en peso aproximadamente del peso total del agente de endurecimiento isocianato funcional. El compuesto éster poliisocianato de la invención se utiliza preferentemente en cantidades de aproximadamente el 10% en peso a aproximadamente el 50% en peso, en particular de aproximadamente el 15% en peso a aproximadamente el 25% en peso del peso total de los agentes de endurecimiento isocianato funcionales.

En algunas composiciones de revestimiento, se prefiere bloquear los grupos isocianato del agente de endurecimiento. Los compuestos isocianato bloqueado son conocidos en la técnica y se utilizan normalmente en las composiciones de revestimiento termoendurecibles cuando se desea que el grupo isocianato no sea reactivo frente a los componentes isocianato reactivos de la composición de revestimiento hasta que la composición se caliente a una temperatura a la cual el compuesto agente bloqueante se desbloquee y volatilice. Entonces el grupo isocianato es libre de reaccionar y de permite que tenga lugar el endurecimiento. Así, los sistemas de un componente (un lote) emplean normalmente reticulantes de isocianato bloqueado, mientras los reticulantes de isocianato desbloqueado se emplean para composiciones de revestimiento de dos componentes (dos lotes), almacenándose el reticulante y el polímero reactivo por separado y mezclándose justo antes de su uso. Agentes de bloqueo adecuados son, sin limitación, alcoholes monohídricos inferiores, especialmente aquellos alcoholes de hasta ocho carbonos, particularmente alcoholes secundarios o terciarios como isopropanol o tert-butanol, monobutil etilenglicol éter, monobutil dietilenglicol éter; hidroxilaminas; compuestos C-H ácidos como dialquil ésteres de ácido malónico, acetilacetona o alquil ésteres del ácido acetoacético y derivados de ácido malónico, por ejemplo malonato de dietilo; oximas como formaloxima, acetaldoxima, metil etil cetoxima, metil amil cetoxima, ciclohexanooxima, acetofenonoxima, benzofenonoxima o dietilglicoxima; aminas aromáticas secundarias como N-metilanilina, N-metiltoluidina, N-feniltoluidina y N-fenilxilidina; lactamas como  $\epsilon$ -caprolactama o  $\delta$ -valerolactama; compuestos fenólicos como fenol, cresoles, trimetilfenoles, tert-butilfenol o nonilfenol; amidas como succinamida; N-alquilamidias como N-metilacetamida; imidas como ftalimida; imidazoles como bencimidazol; triazoles como benzotriazol y tolitriazol; bisulfitos de metales alcalinos; mercaptanos como octilmercaptano, 2-mercaptobenzotiazol,  $\alpha$ -naftilmercaptano y dodecilmercaptano; y pirazoles como pirazol, 3,5-dimetilpirazol, 3-metilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol y 4-bromo-3,5-dimetilpirazol.

La composición de revestimiento puede incluir también otros materiales como pigmentos, cargas, disolventes y aditivos como catalizadores; agentes de fluencia como agentes de control de reología, fotoestabilizadores amina, agentes humectantes, agentes de dispersión y absorbentes ultravioleta. El pigmento puede ser cualquier compuesto orgánico o inorgánico o material coloreado, lamelar metálico u otros inorgánicos como escamas de mica o de aluminio, y demás materiales del tipo que en la técnica se incluyen normalmente en estos revestimientos. En la composición, los pigmentos y demás compuestos particulados insolubles tales como las cargas se utilizan normalmente en una cantidad del 1% al 100%, con respecto al peso de sólidos total de los componentes del ligante (es decir, una proporción de pigmento con respecto al ligante de 0,1 a 1).

La composición de revestimiento utilizada en la práctica de la invención puede incluir un catalizador para favorecer la reacción de endurecimiento entre el compuesto éster poliisocianato y el polímero o resina isocianato reactiva de la composición de revestimiento. Los catalizadores adecuados para estas reacciones de isocianato son bien conocidos e incluyen, sin limitación, óxido de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, diacetato de dibutilestano, DABCO (1,4-diazobis[2.2.2]octano) y similares.

En la composición de revestimiento se puede utilizar opcionalmente un disolvente usual para la práctica de la presente invención. Aunque se puede utilizar la composición según la presente invención, por ejemplo, en forma de polvo sustancialmente sólido, o como dispersión, a menudo es deseable que la composición esté en un estado básicamente líquido, lo que se puede conseguir empleando un disolvente. Este disolvente debe actuar como disolvente con respecto a los componentes de la composición. En general, el disolvente puede ser cualquier disolvente orgánico y/o agua. En una realización preferente, el disolvente es un disolvente orgánico polar. En particular, el disolvente se selecciona de entre los disolventes alifáticos polares o aromáticos polares. Todavía con más preferencia, el disolvente es una cetona, un éster, un acetato, una amida aprótica, un sulfóxido aprótico, una amina aprótica o una combinación de cualquiera de ellos. Ejemplos de disolventes útiles son, sin limitación, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de m-amilo, etilenglicol butil éter-acetato, monometil propilenglicol éter-acetato, xileno, N-metilpirrolidona, mezclas de hidrocarburos aromáticos y las mezclas de los mismos. En otra realización preferente, el disolvente es agua o una mezcla de agua con pequeñas cantidades de codisolventes. En una realización preferente de la invención, el disolvente está presente en la composición de revestimiento en una cantidad de aproximadamente el 0,01 por ciento en peso a aproximadamente el 99 por ciento en peso, preferentemente desde aproximadamente el 10 por ciento en peso hasta aproximadamente el 60 por ciento en peso, y en especial desde aproximadamente el 30 por ciento en peso hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso. El compuesto éster isocianato, si se utilizara en un medio disolvente que tenga disolventes hidrógeno activos como agua o alcoholes, tendría que estar bloqueado.

## ES 2 266 228 T3

Las composiciones de revestimiento pueden revestir el artículo mediante cualquiera de diversas técnicas bien conocidas en este campo. Estas incluyen, por ejemplo, revestimiento por pulverización, por inmersión, a rodillo, por cortina y similares. Para los paneles de carrocerías de automóviles se prefiere el revestimiento por pulverización. Después, el revestimiento es endurecido a temperaturas que van desde temperatura ambiente para los compuestos isocianato desbloqueado hasta 160°C o más cuando los grupos isocianato están bloqueados. El revestimiento resultante presenta una alta resistencia a los disolventes, al rayado y al desgaste usual.

La composición de revestimiento según la invención se utiliza preferentemente para revestimientos de alto brillo y/o como capa transparente de un revestimiento compuesto color-más-transparencia. Los revestimientos de alto brillo tal como se utilizan aquí son revestimientos que tienen un brillo de 20° (ASTM D523) o una DOI (ASTM E430) de al menos 80.

Cuando se utiliza la composición de revestimiento según la invención como capa transparente de un revestimiento compuesto color-más-transparencia, la composición pigmentada de la capa base puede ser cualquiera de las bien conocidas en la técnica y no necesita aquí ninguna explicación detallada. Entre los polímeros conocidos en la técnica por ser útiles en las composiciones de capa base se incluyen acrílicos, vinilos, poliuretanos, policarbonatos, poliésteres, alquidas y polisiloxanos. Entre los tipos de revestimientos para lo cuales el agente de reticulación de la invención es útil incluyen una capa transparente sobre una capa base, una capa base, una capa final, una imprimación y una electroimprimación.

El revestimiento puede ser utilizado sobre diversos sustratos, incluidos los sustratos metálicos o plásticos, especialmente sobre carrocerías de vehículos automóviles.

La invención se describe además en los siguientes ejemplos. Los ejemplos son simplemente ilustrativos y no limitan en modo alguno el alcance de la invención según está descrita y reivindicada. Todas las partes son partes en peso salvo que se indique de otro modo.

### Ejemplo 1

#### 30 *Compuesto éster poliisocianato*

Un reactor de 1 litro provisto de agitador, condensador de reflujo recto, termómetro y fuente de calor variable se cargó con 67 g de trimetilolpropano, 201 g de ácido dimetilolpropiónico y 0,2 g de ácido sulfúrico concentrado y se calentó a 140°C bajo purga de nitrógeno. Después de 30 minutos a la temperatura de reacción, se interrumpió la purga de nitrógeno y se aplicó vacío. Después de una hora bajo estas condiciones, se interrumpió el vacío y se restableció la purga con nitrógeno. Se añadieron 402 g más de ácido dimetilolpropiónico al reactor. Después de una hora y 30 minutos a la temperatura de reacción, se interrumpió la purga con nitrógeno y se aplicó vacío. Después de una hora y 30 minutos en estas condiciones, se interrumpió el vacío y se restableció la purga con nitrógeno. Se enfrió el reactor a 115°C y se añadieron 65,4 g de xileno. Se agitó la mezcla durante 30 minutos mientras se enfriaba y se vertió.

Los resultados (poliestireno estándar) de la cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) para la mezcla después de la primera adición de ácido dimetilolpropiónico fueron  $M_n = 520$ ,  $M_w = 680$ , polidispersibilidad (D) = 1,31. Los resultados de GPC para la mezcla después de la segunda adición de ácido dimetilolpropiónico fueron  $M_n = 900$ ,  $M_w = 1.400$ , polidispersibilidad (D) = 1,54.

Se cargó un reactor con 111 gramos del producto éster, 180 gramos de 2,4-toluendiisocianato y 50 gramos de acetato de n-butilo. Se calentó la mezcla a 100°C, luego se mantuvo a esta temperatura. La reacción continuó hasta que el contenido inicial en isocianato, de 6 meq/g, se redujo a 3,1 meq/g. A continuación, se añadieron 50 g de acetato de n-butilo, seguidamente 90 gramos de metil etil cetoxima para bloquear los grupos isocianato remanentes.

### 50 Ejemplo 2

#### *Compuesto éster poliisocianato*

55 Un reactor de 500 mililitros provisto de agitador, condensador de reflujo recto, termómetro y fuente de calor variable se cargó con 67 g de trimetilolpropano, 201 g de ácido dimetilolpropiónico y 0,2 g de ácido sulfúrico concentrado y se calentó a 140°C bajo purga de nitrógeno. Después de 60 minutos a la temperatura de reacción, se interrumpió la purga de nitrógeno y se aplicó vacío. Después de 45 minutos bajo estas condiciones, se interrumpió el vacío y se restableció la purga de nitrógeno. Se enfrió el reactor a 120°C y se añadieron 160 g de xileno. El producto de reacción 60 éster se agitó y enfrió durante 30 minutos.

Una parte de 146 gramos del producto de reacción éster se calentó a 45°C, temperatura a la cual se añadieron al reactor 222 g de diisocianato de isoforona. Se lavó abundantemente el embudo de adición con xileno y se añadió al reactor. Se introdujo una purga de nitrógeno y se aumentó la temperatura del reactor a 85°C. El contenido inicial de isocianato era de 4,3 miliequivalentes por gramo de mezcla. Después de 12 horas aproximadamente bajo estas condiciones de reacción, se midió el índice isocianato en 3,0 meq/gramo. Luego, se añadieron 30 g de N-metilpirrolidinona (NMP) y la temperatura de reacción aumentó a 100°C. Después de 5 horas aproximadamente, se añadieron a la mezcla 55 g más de NMP. El índice isocianato se midió en 2,4 meq/g.

## ES 2 266 228 T3

### Ejemplo 3

#### *Preparación del producto éster poliisocianato bloqueado*

- 5 Se calentó el producto del Ejemplo 2 a 100°C y luego se sometió a reacción con 122,6 gramos de metil etil cetoxima. Se enfrió el reactor a 70°C. Se midió el isocianato en 0,05 meq/g.

#### **Ejemplos de revestimientos**

- 10 Se prepararon composiciones de capa transparente con y sin el producto éster poliisocianato bloqueado del Ejemplo 2 tal como se muestra en la Tabla siguiente. Se mezclaron los componentes y se ajustó la viscosidad con acetato de n-butilo hasta viscosidad de pulverización. Se pulverizaron entonces las composiciones de revestimiento sobre paneles de acero con capa de imprimación y capa de base. La aplicación de la capa transparente sobre la capa base se realizó húmedo-sobre-húmedo. Se dejó enfriar rápidamente la composición de revestimiento aplicada, y luego se cocieron los paneles recubiertos a 130°C durante 30 minutos.

- 20 Se sometió a prueba el alcance del endurecimiento y la resistencia al rayado de los revestimientos endurecidos. El alcance del endurecido se midió por doble fricción con metil etil cetona. Se registró el número de dobles fricciones para producir el desgaste usual del revestimiento, interrumpiéndose el ensayo a las 200 dobles fricciones (No se registró ningún desgaste al final del ensayo a >200). Se midió la resistencia al rayado por medio del número de dobles fricciones con metil etil cetona, de 25 en 25, necesarios para ablandar la película antes de que un clavo con punta afilada pudiera rayar el revestimiento. Se repitió el ensayo de resistencia al rayado después de haber dejado envejecer el panel recubierto durante una semana.

	Ejp. Comp. A	Ejp. 4	Ejp. 5	Ejp. Comp. B	Ejp. 6	Ejp. 7
25 Acrílico 1 <sup>1</sup>	185	185	185			
30 Acrílico 2 <sup>2</sup>			170	170	170	
Poliisocianato 1 <sup>3</sup>	87,5	87,5	65,6			
Poliisocianato 2 <sup>4</sup>				85	85	64
35 Ejemplo 2		20	40		18	36
Dobles fricciones MEK	200	>200	>200	200	>200	>200
40 Rayado (inicial)	50	>125	>125	75	75	100
Rayado (1 semana)	125	>200	>200	>200	>200	>200

- 45 <sup>1</sup>Polímero acrílico con un peso equivalente de 392 gramos por equivalente de hidroxilo.  
<sup>2</sup>Polímero acrílico con un peso equivalente de 360 gramos por equivalente de hidroxilo.  
<sup>3</sup>Mezcla del 37% de isocianurato de diisocianato de hexametileno y del 63% de isocianurato de diisocianato de isoforona.  
<sup>4</sup>Mezcla del 75% de isocianurato de diisocianato de hexametileno y del 25% de isocianurato de diisocianato de isoforona

- 55 La invención ha sido descrita en detalle con referencia a las realizaciones preferentes de la misma. Ha de entenderse, sin embargo, que se pueden realizar variaciones y modificaciones dentro de los límites del espíritu y alcance de la invención.

60

65

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Compuesto éster poliisocianato que tiene al menos dos enlaces éster, al menos cuatro enlaces uretano alejados del centro del compuesto en comparación con los enlaces éster y al menos un grupo isocianato terminal para cada enlace uretano, grupo de isocianato que puede ser bloqueado o desbloqueado.
2. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los grupos isocianato están desbloqueados.
- 10 3. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los grupos isocianato están bloqueados.
- 15 4. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 3, **caracterizado** porque los grupos isocianato han sido bloqueados utilizando un elemento seleccionado de entre el grupo formado por alcoholes monohídricos inferiores, compuestos C-H-ácidos, oximas, aminas aromáticas secundarias, lactamas, compuestos fenólicos, amidas, N-alquilamidas, imidas, imidazoles, triazoles, bisulfitos de metales alcalinos, mercaptanos y pirazoles.
- 20 5. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto tiene al menos cuatro enlaces éster entre cada dos enlaces uretano.
6. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto tiene al menos seis enlaces éster aproximadamente entre cada dos enlaces uretano.
- 25 7. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el compuesto tiene desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 12 grupos isocianato terminales.
8. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 1, preparado mediante un proceso que comprende los pasos de:
- 30 (a) reacción de un compuesto poliol que tiene al menos dos grupos hidroxilo con un compuesto ácido carboxílico que tiene un grupo ácido carboxílico y al menos dos grupos hidroxilo para formar un producto éster hidroxilo funcional, y
- 35 (b) reacción del producto éster hidroxilo funcional con un compuesto poliisocianato bajo condiciones de reacción en las cuales solamente uno de los grupos isocianato es sustancialmente reactivo frente a los grupos hidroxilo del producto éster.
9. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el compuesto poliol tiene al menos tres grupos hidroxilo.
- 40 10. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el compuesto poliol tiene desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 8 grupos hidroxilo.
- 45 11. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el compuesto poliol comprende un elemento seleccionado de entre el grupo formado por trimetilolpropano y pentaeritrita.
12. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el compuesto ácido carboxílico tiene desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 5 grupos hidroxilo.
- 50 13. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el compuesto ácido carboxílico comprende ácido dimetilolpropiónico.
- 55 14. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 8, **caracterizado** porque se somete a reacción en el paso (a) más de un equivalente de ácido carboxílico del compuesto ácido carboxílico, con respecto a los equivalentes de hidroxilo del compuesto poliol.
- 60 15. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el paso (a) se lleva a cabo sometiendo primero a reacción un equivalente de ácido carboxílico, con respecto a los equivalentes de hidroxilo del compuesto poliol, hasta que la reacción concluya sustancialmente para formar un producto éster inicial y luego sometiendo a reacción una cantidad adicional del compuesto ácido carboxílico con el producto éster inicial para formar el producto éster hidroxilo funcional del paso (a).
- 65 16. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 8, que tiene una polidispersibilidad de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 1,8.
17. Compuesto éster poliisocianato según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el compuesto poliisocianato del paso (b) se selecciona de entre el grupo formado por diisocianato de isoforona, isómeros de toulendiisocianato y combinaciones de los mismos.

## ES 2 266 228 T3

18. Composición de revestimiento que comprende:

(a) un compuesto éster poliisocianato que tiene al menos dos enlaces éster, al menos cuatro enlaces uretano alejados del centro del compuesto en comparación con los enlaces éster, y al menos un grupo isocianato terminal para cada enlace uretano, grupo isocianato que puede ser bloqueado o desbloqueado, y

(b) una resina o polímero que tiene una funcionalidad reactiva frente a los grupos isocianato.

19. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque los grupos isocianato están desbloqueados.

20. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque los grupos isocianato están bloqueados.

21. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el compuesto éster poliisocianato tiene al menos cuatro enlaces éster entre cada dos enlaces uretano.

22. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el compuesto éster poliisocianato tiene al menos aproximadamente seis enlaces éster entre cada dos enlaces uretano.

23. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el compuesto éster poliisocianato tiene desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 12 grupos isocianato terminales.

24. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el compuesto éster poliisocianato se prepara por medio de los pasos de la reacción de un polioliol que tiene desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 8 grupos hidroxilo con un compuesto ácido carboxílico que tiene un grupo ácido carboxílico y desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 5 grupos hidroxilo para formar un producto éster, y luego reacción del producto éster con un poliisocianato seleccionado de entre el grupo formado por diisocianato de isoforona, isómeros de toluendiisocianato y combinaciones de los mismos.

25. Composición de revestimiento según la reivindicación 18, que incluye además al menos un compuesto adicional poliisocianato seleccionado de entre el grupo formado por diisocianatos, triisocianatos, isocianuratos de diisocianatos, biurets de diisocianatos, alofanatos de diisocianatos y combinaciones de los mismos.

26. Composición de revestimiento según la reivindicación 25, **caracterizada** porque la combinación del compuesto éster poliisocianato y del compuesto adicional de poliisocianato comprende aproximadamente al menos el 10% en peso del compuesto éster poliisocianato.

27. Composición de revestimiento según la reivindicación 25, **caracterizada** porque la combinación del compuesto éster poliisocianato y del compuesto adicional de poliisocianato comprende desde aproximadamente el 15% hasta aproximadamente el 25% en peso del compuesto éster poliisocianato.

28. Sustrato revestido, que comprende una capa de revestimiento producida a partir de la composición de revestimiento de la reivindicación 18.

29. Sustrato revestido según la reivindicación 28, **caracterizado** porque el sustrato se selecciona de entre el grupo formado por sustratos metálicos y sustratos plásticos.

30. Sustrato revestido según la reivindicación 28, **caracterizado** porque la capa de revestimiento es una capa transparente de revestimiento y el sustrato es la carrocería de un vehículo automóvil.