



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 274**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00922553 .3**

86 Fecha de presentación : **27.03.2000**

87 Número de publicación de la solicitud: **1165646**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.01.2002**

54

Título: **Material de revestimiento que consiste en al menos tres componentes, procedimiento para su producción y utilización del mismo.**

30

Prioridad: **01.04.1999 DE 199 14 899**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

73

Titular/es: **BASF Coatings AG.**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

72

Inventor/es: **Lettmann, Bernhard y**
Nienhaus, Egbert

74

Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 272 274 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

Material de revestimiento que consiste en al menos tres componentes, procedimiento para su producción y utilización del mismo.

El objetivo de la presente invención consiste en un material de revestimiento que consiste en al menos tres componentes, incluyendo un componente (I) que contiene como mínimo una resina oligomérica o polimérica con grupos funcionales que reaccionan frente a grupos isocianato, como ligante (A); un componente (II) que contiene como mínimo un poliisocianato como reticulante (B); y un componente (III) que contiene agua. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de este material de revestimiento y a su utilización en el lacado inicial y de reparación de automóviles, el lacado industrial, incluyendo *coil coating* (revestimiento de bobinas) y *container coating* (revestimiento de contenedores), el lacado de plásticos y el lacado de muebles.

Los documentos de patente alemana DE-A-195 42 626 o DE-A-44 21 823 dan a conocer materiales de revestimiento del tipo indicado en la introducción. Estos materiales de revestimiento conocidos ya presentan relativamente pocos problemas superficiales tales como formación de burbujas o estructuras, y proporcionan también un buen perfil de propiedades en lo que respecta al brillo, la aplicación, seguridad de pulverización, cuerpo, resistencia a la intemperie y otras propiedades tecnológicas importantes. Estos materiales de revestimiento conocidos contienen poliésteres hidrófilos.

Sin embargo, los cada vez más estrictos requisitos del mercado hacen que sea necesario mejorar aun más estos materiales de revestimiento conocidos en cuanto a su homogeneidad, su estabilidad en reposo, su manipulación y el límite de formación de burbujas. Además, el contenido en disolventes se ha de reducir más de lo que es posible hasta la fecha. Por otra parte, los revestimientos resultantes han de presentar una mayor resistencia a la gasolina y una menor formación de velos grises.

En consecuencia, se descubrió el nuevo material de revestimiento consistente en al menos tres componentes que incluye

(I) un componente que contiene como mínimo una resina oligomérica o polimérica con grupos funcionales reactivos frente a grupos isocianato, como ligante (A);

(II) un componente que contiene como mínimo un poliisocianato como reticulante (B); y

(III) un componente que contiene agua,

caracterizado porque los componentes (I) y/o (III) contienen como mínimo un poliéster hidrófobo (C) de bajo peso molecular y/u oligomérico, en esencia no ramificado, con como mínimo dos grupos hidroxilo en su molécula, un índice OH de 56 a 500 mg KOH/g, un índice de acidez < 10 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número Mn de 300 a 2.000 dalton.

En lo sucesivo y para abreviar, el nuevo material de revestimiento consistente en al menos tres componentes se denominará "material de revestimiento según la invención".

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción del material de revestimiento según la invención y a su utilización en el lacado inicial y de reparación de automóviles, el lacado industrial, incluyendo *coil coating* y *container coating*, el lacado de plásticos y el lacado de muebles.

En vista del estado actual de la técnica no era previsible que la solución del objetivo arriba indicado con todas sus ventajas se pudiera alcanzar con ayuda de los poliésteres hidrófobos (C) de bajo peso molecular y/u oligoméricos, en esencia no ramificados, con como mínimo dos grupos hidroxilo en su molécula, un índice OH de 56 a 500 mg KOH/g, un índice de acidez < 10 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número Mn de 300 a 2.000 dalton, a utilizar según la invención.

En lo sucesivo, estos poliésteres hidrófobos (C) de bajo peso molecular y/u oligoméricos, en esencia no ramificados, de la especificación indicada a utilizar según la invención se denominarán "poliésteres hidrófobos (C)".

Sorprendentemente, el material de revestimiento según la invención se caracteriza por un perfil de propiedades mejorado en comparación con el estado actual de la técnica, en particular en lo que respecta al brillo, al cuerpo, a una tendencia claramente menor a la formación de burbujas, seguridad de pulverización y nivelación y también la resistencia a la intemperie.

También resulta sorprendente que el material de revestimiento según la invención se pueda preparar a partir de los al menos tres componentes, por ejemplo al menos a partir de (I), (II) y (III), mediante un simple procedimiento de mezcla, sin que sean necesarios aparatos costosos para la mezcla o dispersión tal como los descritos, por ejemplo, en el documento de patente alemán DE-A-195 10 651. Por consiguiente, el material de revestimiento según la invención es particularmente adecuado para el campo del lacado de reparación de automóviles, dado que son preparados por el pintor por simple mezcla de los componentes directamente antes de su aplicación y se pueden endurecer a bajas temperaturas.

ES 2 272 274 T3

Otra ventaja consiste en que el material de revestimiento según la invención presenta tan sólo un bajo contenido en disolventes orgánicos volátiles, aunque se prepara utilizando ligantes y reticulantes disueltos o dispersos en sustancias orgánicas.

5 Además, el material de revestimiento según la invención asegura una alta variabilidad, dado que no sólo se pueden utilizar los reticulantes, pigmentos y aditivos recomendados para materiales de revestimiento acuosos, sino también aquellos empleados en sistemas convencionales.

10 Por último, los componentes (I), (II) y (III) a utilizar según la invención en el material de revestimiento según la invención se caracterizan por una excelente estabilidad de almacenamiento que se corresponde con la de los materiales de revestimiento convencionales.

El material de revestimiento según la invención es endurecible térmicamente y/o con radiación actínica.

15 En el marco de la presente invención, el concepto “endurecimiento térmico” implica el endurecimiento iniciado por calor de una capa de laca de un material de revestimiento en la que habitualmente está presente un reticulante por separado. En el mundo técnico, habitualmente esto se denomina reticulación externa.

20 En el marco de la presente invención, por el concepto “radiación actínica” se ha de entender haz electrónico o, preferentemente, radiación UV. El endurecimiento por radiación UV se suele iniciar mediante fotoiniciadores radicales o catiónicos.

Si en un material de revestimiento se utilizan conjuntamente el endurecimiento térmico y el endurecimiento con luz actínica, se habla también de “*dual cure*” (endurecimiento doble).

25 El ingrediente esencial para la invención del material de revestimiento según la invención consiste en los poliésteres hidrófobos (C).

30 De acuerdo con la invención, éstos están contenidos en los componentes (I) y/o (III) descritos detalladamente más abajo. En este contexto es ventajoso si las cantidades presentes en dichos componentes son tales que en el material de revestimiento según la invención ya acabado resulte una proporción en peso entre ligantes (A), descritos detalladamente más abajo, y poliésteres (C) de hasta 30:1, preferentemente hasta 20:1, en especial hasta 15:1 y en particular hasta 10:1. De acuerdo con la invención, resulta especialmente ventajoso que los poliésteres hidrófobos (C) se encuentren principal o exclusivamente en el componente (I).

35 Los poliésteres hidrófobos (C) pueden ser compuestos de bajo peso molecular, en particular con un peso molecular de 300 a 700 dalton. De acuerdo con la invención, resultan ventajosos aquellos poliésteres hidrófobos (C) de bajo peso molecular no volátiles bajo las condiciones de producción y aplicación del material de revestimiento según la invención.

40 No obstante, los poliésteres hidrófobos (C) también pueden ser compuestos oligoméricos con un peso molecular promedio en número M_n de 400 a 2.000, preferentemente de 450 a 1.500, en especial de 600 a 1.200 y en particular de 650 a menos de 1.000.

45 Los poliésteres hidrófobos (C) de bajo peso molecular y oligoméricos se pueden utilizar bien individualmente o bien en forma de mezcla.

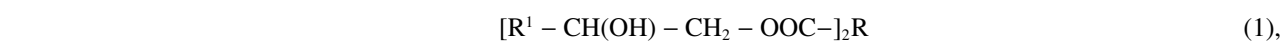
50 Los poliésteres (C) son hidrófobos. En el marco de la presente invención, el término “hidrófobo” designa, según DIN EN ISO 862:1995-10, la propiedad constitucional de una molécula para comportarse de forma exófila frente al agua, es decir, su tendencia a no penetrar en agua o a abandonar la fase acuosa.

En esencia, los poliésteres hidrófobos (C) no están ramificados, es decir, sus moléculas son básicamente lineales en comparación con los dendrímeros descritos posteriormente como diluyentes reactivos.

55 Los poliésteres hidrófobos (C) presentan como mínimo 2, preferentemente 4 y en particular 3 grupos hidroxilo en su molécula. Ventajosamente, la cantidad de grupos hidroxilo se elige de tal modo que resulte un índice OH de 56 a 500, preferentemente de 70 a 450, en especial de 80 a 350 y en particular de 100 a 300 mg KOH/g.

60 Los poliésteres hidrófobos (C) están esencialmente libres de grupos ácido, es decir, presentan un índice de acidez < 3 mg KOH/g.

Los poliésteres hidrófobos (C) utilizados preferentemente según la invención tienen la fórmula general 1



donde las variables tienen el siguiente significado:

ES 2 272 274 T3

R = un grupo alcanodifilo(C₁-C₂₀), alquenodifilo(C₂-C₂₀), cicloalcanodifilo(C₄-C₂₀) o (C₄-C₂₀)cicloalquenodifilo, arilideno(C₆-C₁₂) bivalente sustituido o no sustituido o un grupo arilalquilo(C₆-C₂₀), arilalquenilo(C₆-C₂₀), arilcicloalquilo(C₆-C₂₀) o arilcicloalquenilo(C₆-C₂₀) bivalentes; o un grupo bivalente alifático, cicloalifático, acíclico o cíclico olefinicamente insaturado, aromático, alifático-aromático, cicloalifático-aromático, acíclico-insaturado-aromático o cíclico-insaturado-aromático, sustituido o no sustituido, que contiene como mínimo un grupo éster de ácido carboxílico;

R¹ = un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C₁-C₂₀), alquenilo(C₂-C₂₀), cicloalquilo(C₄-C₁₂) o cicloalquenilo(C₄-C₁₂), arilo(C₆-C₁₂) o arilalquilo(C₆-C₂₀), arilalquenilo(C₆-C₂₀), arilcicloalquilo(C₆-C₂₀), arilcicloalquenilo(C₆-C₂₀), alquilarilo(C₆-C₂₀), alquenilarilo(C₆-C₂₀), cicloalquilarilo(C₆-C₂₀), cicloalquenilarilo(C₆-C₂₀), alquilcicloalquilo(C₆-C₂₀), alquilcicloalquenilo(C₆-C₂₀), alquenilcicloalquilo(C₆-C₂₀), alquenilcicloalquenilo(C₆-C₂₀), cicloalquilalquilo(C₆-C₂₀), cicloalquenilalquilo(C₆-C₂₀), cicloalquilalquenilo(C₆-C₂₀) o cicloalquenilalquenilo(C₆-C₂₀), monovalente, sustituido o no sustituido.

Grupos alcanodifilo(C₁-C₂₀) R adecuados son, por ejemplo, metileno, etileno, propano-1,3-difilo, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, heptametileno, dodecano-1,12-difilo o hexadecano-1,16-difilo.

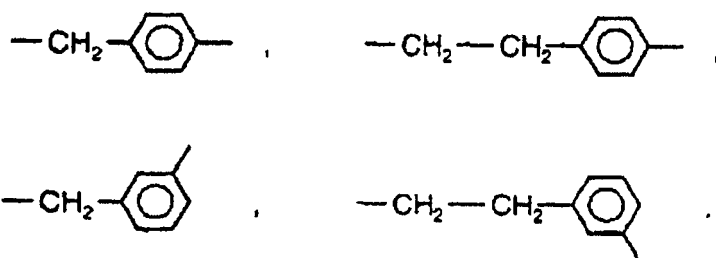
Grupos alquenodifilo(C₂-C₂₀) R adecuados son, por ejemplo, eteno-1,2-difilo, propeno-1,3-difilo o deceno-1,12-difilo.

Grupos cicloalcanodifilo(C₄-C₂₀) R adecuados son, por ejemplo, ciclopentano-1,2- o -1,3-difilo o ciclohexano-1,2-, -1,3- o -1,4-difilo.

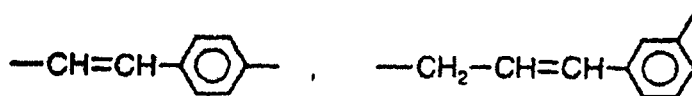
Grupos cicloalquenodifilo(C₄-C₂₀) R adecuados son, por ejemplo, ciclopenteno-1,2- o -1,3-difilo o ciclohexeno-1,2-, -1,3- o -1,4-difilo.

Grupos arilideno(C₆-C₁₂) R adecuados son, por ejemplo, 1,2-, 1,3- o 1,4-fenileno o 1,3-, 1,4- o 2,5-naftileno o 1,4'-bifenileno.

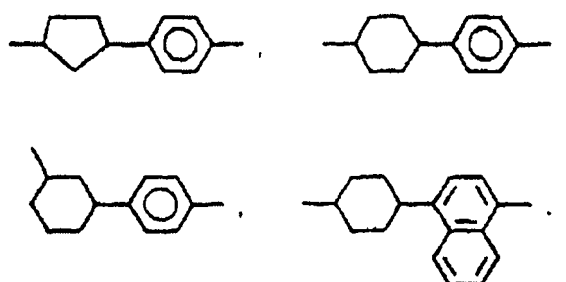
Grupos arilalquilo(C₆-C₂₀) bivalentes R adecuados son, por ejemplo,



Grupos arilalquenilo bivalentes adecuados son, por ejemplo,



Grupos arilcicloalquilo bivalentes R adecuados son, por ejemplo,



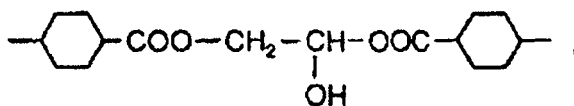
Grupos arilcicloalquenilo bivalentes R adecuados son, por ejemplo,



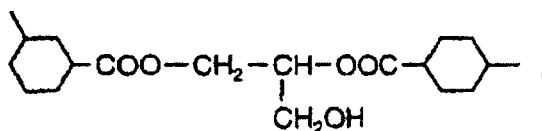
ES 2 272 274 T3

Grupos bivalentes adecuados R alifáticos, cicloalifáticos, acíclicos o cíclicos olefínicamente insaturados, aromáticos, alifático-aromáticos, cicloalifático-aromáticos, acíclico-insaturado-aromáticos o cíclico-insaturado-aromáticos que contienen como mínimo un grupo éster de ácido carboxílico son, por ejemplo,

5

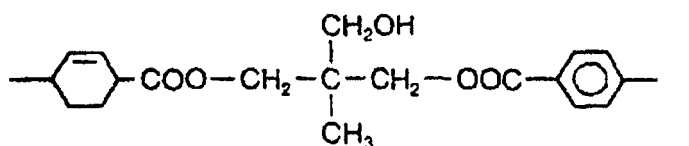


10



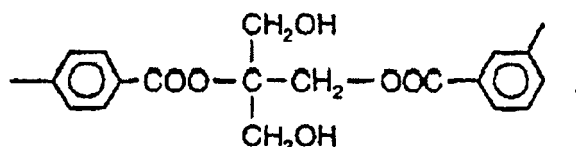
15

20

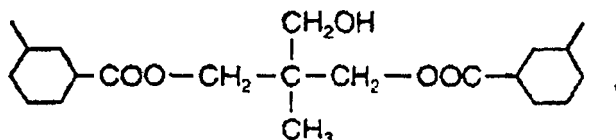


25

30

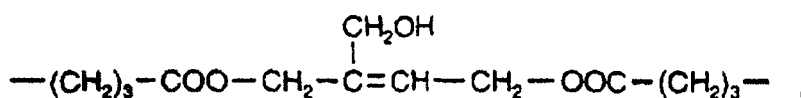


35

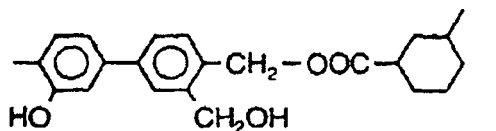


40

45

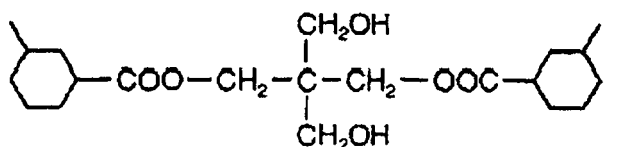


50



55

60



65

Como sustituyentes para estos grupos R entran en consideración todos los grupos funcionales orgánicos esencialmente inertes, es decir, que no experimenten reacciones con los reticulantes (B). Grupos orgánicos inertes adecuados son, por ejemplo, átomos de halógenos, grupos nitro, grupos nitrilo o grupos alcoxi. También entran en consideración como sustituyentes grupos funcionales que experimentan reacciones de reticulación con los reticulantes (B), por ejem-

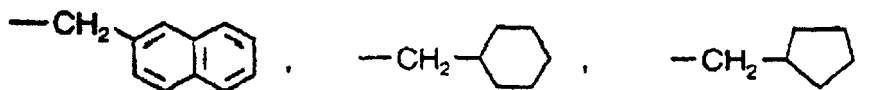
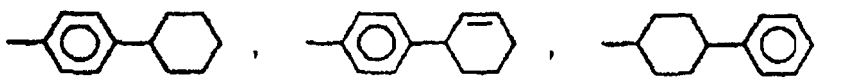
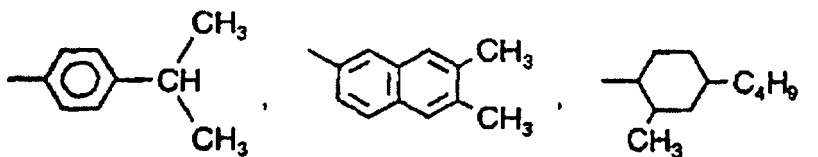
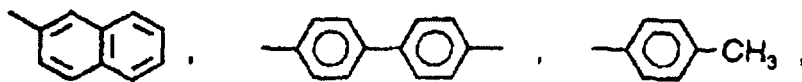
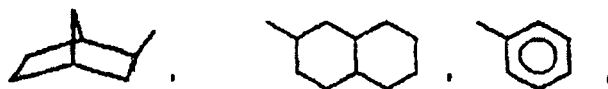
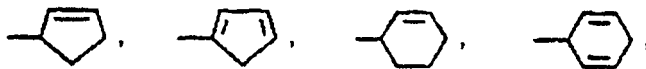
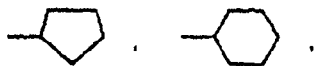
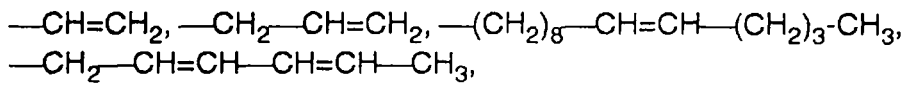
ES 2 272 274 T3

plu grupos amino, tiol o hidroxilo. Entre éstos, los grupos hidroxilo son especialmente ventajosos según la invención y, por ello, se utilizan de forma especialmente preferente.

De acuerdo con la invención resulta totalmente ventajoso que el grupo R contenga como mínimo un grupo hidroxilo como sustituyente.

Grupos alquilo(C₁-C₁₀) R¹ adecuados, dado el caso sustituidos, a utilizar según la invención son, por ejemplo, los grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo.

Grupos alqueno(C₂-C₂₀), cicloalquilo(C₄-C₁₂) o cicloalqueno(C₄-C₁₂), arilo(C₆-C₁₂) o arilalquilo(C₆-C₂₀), arilalqueno(C₆-C₂₀), arilcicloalquilo(C₆-C₂₀), arilcicloalqueno(C₆-C₂₀), alquilarilo(C₆-C₂₀), alquenilarilo(C₆-C₂₀), cicloalquilarilo(C₆-C₂₀), cicloalquenilarilo(C₆-C₂₀), alquilocicloalquilo(C₆-C₂₀), alquilocicloalqueno(C₆-C₂₀), alquencilicloalquilo(C₆-C₂₀), alquencilicloalqueno(C₆-C₂₀), cicloalquilalquilo(C₆-C₂₀), cicloalquenalquilo(C₆-C₂₀), cicloalquilalqueno(C₆-C₂₀) o cicloalquenalqueno(C₆-C₂₀) R¹ sustituidos o no sustituidos adecuados son, por ejemplo,



ES 2 272 274 T3

De acuerdo con la invención resulta ventajoso que el grupo R¹ esté sustituido.

Sustituyentes adecuados para el grupo R¹ son, por ejemplo, -F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂, -OH, OR², -SH, -SR², -NH₂, -NHR², -N(NR²)₂ y/o -OOC-R², teniendo la variable R² el mismo significado que R¹ excepto hidrógeno.

Grupos R² de este tipo adecuados son, por ejemplo, los anteriormente descritos en el caso de R¹.

Otros ejemplos de grupos R² adecuados son grupos alquilo(C₄-C₁₂) ramificados, en particular 1,1-dimetil-etan-1-ilo, -propan-1-ilo, -butan-1-ilo, -pentan-1-ilo, -hexan-1-ilo o -heptan-1-ilo, los cuales son ventajosos según la invención y, por consiguiente, se utilizan de forma preferente.

De acuerdo con la invención resulta especialmente ventajoso que el grupo R¹ sea un grupo metilo monosustituido.

De acuerdo con la invención también resulta especialmente ventajoso que el grupo R¹, en particular el grupo metilo, esté sustituido con -OOC-R².

La preparación de los poliésteres hidrófobos (C) no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar con ayuda de los métodos habituales y conocidos de preparación de poliésteres de bajo peso molecular y oligoméricos. Métodos adecuados son, por ejemplo, los descritos más abajo para la preparación del ligante (A2).

Se pueden preparar poliésteres hidrófobos (C) de bajo peso molecular especialmente ventajosos según la invención, en particular, por reacción de ácidos hidroxidicarboxílicos con epóxidos.

Ácidos hidroxidicarboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácido tartrónico, ácido málico o ácido tartárico.

Epóxidos adecuados, en particular aquellos que contienen grupos glicidilo, son, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de propileno, epíclorhidrina, glicidol, glicidil éteres, en particular arilglicidil y alquilglicidil éteres, o glicidil ésteres, en particular aquellos de ácidos monocarboxílicos terciarios saturados y muy ramificados vendidos por la firma Deutsche Shell Chemie con el nombre comercial de ácidos Versatic^R. Entre éstos, los glicidil ésteres del ácido Versatic^R vendidos con el nombre comercial Cardura^R E10 son totalmente ventajosos y, por consiguiente, se utilizan de forma totalmente preferente.

Un ejemplo de poliéster hidrófobo (C) de bajo peso molecular totalmente ventajoso es el producto de reacción de ácido málico con Cardura^R E10.

Se pueden producir poliésteres hidrófobos (C) oligoméricos especialmente ventajosos según la invención, en particular, por reacción de los dioles, trioles o tetroles descritos más abajo para el caso de los ligantes (A2) con los ácidos dicarboxílicos descritos más abajo para el caso de los ligantes (A2), y también por reacción de los poliésteres resultantes con los epóxidos anteriormente descritos. Para preparar los poliésteres, los polioles se someten a reacción entre sí en relaciones molares tales que resulten estructuras lineales. Por consiguiente, los especialistas pueden determinar las proporciones adecuadas basándose en su experiencia o mediante sencillos ensayos preliminares. Ventajosamente, la relación molar entre los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo para los dioles es de aproximadamente 1,0; en caso de trioles de aproximadamente 1,5; y en caso de tetroles de aproximadamente 2,0. La reacción puede realizarse por lotes o en un procedimiento en un solo recipiente.

Los trioles son especialmente ventajosos de acuerdo con la invención y, por consiguiente, se utilizan de forma especialmente preferente. Un ejemplo de triol especialmente ventajoso es trimetilolpropano, que se utiliza de forma totalmente preferente.

Los ácidos dicarboxílicos alifáticos y cicloalifáticos son especialmente ventajosos según la invención y, por consiguiente, se utilizan de forma especialmente preferente. Un ejemplo de ácido dicarboxílico alifático especialmente ventajoso es el ácido adípico; un ejemplo de ácido dicarboxílico cicloalifático especialmente ventajoso es el ácido hexahidroftálico.

En lugar de ácidos dicarboxílicos también se pueden utilizar, siempre que existan, sus anhídridos o sus derivados aptos para la transesterificación, por ejemplo sus alquil ésteres.

Otro ingrediente esencial del componente (I) del material de revestimiento según la invención consiste en como mínimo una resina oligomérica o polimérica con grupos funcionales que reaccionan frente a grupos isocianato, disuelta o dispersa en uno o más disolventes orgánicos dado el caso diluibles con agua, como ligante (A).

Grupos funcionales adecuados a utilizar según la invención y que reaccionan frente a grupos isocianato son, por ejemplo, grupos amino, tio y/o hidroxilo. Entre éstos, los grupos hidroxilo son especialmente ventajosos y, por consiguiente, se utilizan de forma especialmente preferente según la invención.

ES 2 272 274 T3

En consecuencia, los ligantes (A) preferentes según la invención consisten en resinas oligoméricas o poliméricas que contienen grupos hidroxilo.

5 Ligantes (A) adecuados preferentes según la invención son, por ejemplo, poli(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, lineales y/o ramificados y/o formados a modo de bloque, a modo de peine y/o estadísticamente, poliésteres, alquidas, poliuretanos, poliuretanos acrilados, poliésteres acrilados, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, aductos de resina epóxido-amina, (met)acrilatodiolos, polivinil ésteres parcialmente saponificados o poliureas. Entre éstos, los poli(met)acrilatos, poliésteres, poliuretanos, poliéteres y los aductos de resina epóxido-amina son especialmente ventajosos y, por consiguiente, se utilizan de forma especialmente preferente.

10 Los poli(met)acrilatos, los poliésteres y/o los poliuretanos (A) ofrecen ventajas muy especiales en cuanto a la facilidad de preparación, la manipulación y para las propiedades especialmente ventajosas del material de revestimiento según la invención producido con ellos, por ello se utilizan de forma totalmente preferente según la invención.

15 Además de los grupos hidroxilo, estos ligantes (A) también pueden contener otros grupos funcionales tales como grupos acrilóilo, amida, imida, carbonato o epóxido.

20 De acuerdo con la invención, también resulta ventajoso que como mínimo uno de los ligantes (A) utilizados en cada caso en el componente (I) o todos los ligantes (A) utilizados en cada caso en el componente (I) sean de por sí solubles o dispersables en agua.

Los ejemplos de ligantes (A) solubles o dispersables en agua adecuados contienen

25 (i) grupos funcionales que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización, y/o grupos catiónicos

o

30 (ii) grupos funcionales que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización, y/o grupos aniónicos,

y/o

35 (iii) grupos hidrófilos no iónicos.

Como ejemplos de grupos funcionales adecuados a utilizar según la invención y que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización se mencionan los grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos sulfuro secundarios o grupos fosfina terciarios, en particular grupos amino terciarios o grupos sulfuro secundarios.

40 Como ejemplos de grupos catiónicos adecuados a utilizar según la invención se mencionan grupos amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios o grupos fosfonio cuaternarios, preferentemente grupos amonio cuaternarios o grupos amonio cuaternarios, grupos sulfonio terciarios, pero principalmente grupos sulfonio terciarios.

45 Como ejemplos de grupos funcionales adecuados a utilizar según la invención y que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización se mencionan los grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico.

50 Como ejemplos de grupos aniónicos adecuados a utilizar según la invención se mencionan los grupos carboxilato, sulfonato o fosfonato, en particular grupos carboxilato.

55 Grupos hidrófilos no iónicos adecuados a utilizar según la invención son, por ejemplo, grupos poliéter, en particular grupos de poli(alquilen éter).

60 Los ligantes (A) que contienen grupos formadores de aniones y/o aniones (ii), en particular los grupos ácido carboxílico y/o carboxilato, ofrecen ventajas muy especiales en cuanto a la facilidad de preparación, la manipulación y para las propiedades especialmente ventajosas de los materiales de revestimiento según la invención producidos con ellos, por lo que se utilizan de forma totalmente preferente según la invención.

Como ejemplos de ligantes (A) de este último tipo a utilizar de forma totalmente preferente según la invención se mencionan:

65 (A1) copolímeros de acrilato (A1) con contenido en grupos hidroxilo y grupos ácido carboxílico y/o carboxilato, solubles o dispersables en uno o más disolventes orgánicos dado el caso diluibles con agua, con un peso molecular promedio en número Mn entre 1.000 y 30.000 dalton, un índice OH de 40 a 200 mg KOH/g y un índice de acidez de 5 a 150 mg KOH/g;

ES 2 272 274 T3

(A2) resinas de poliéster (A2) hidrófilas dispersables en agua con contenido en grupos hidroxilo y grupos ácido carboxílico y/o carboxilato, solubles o dispersables en uno o más disolventes orgánicos dado el caso diluibles con agua, con un peso molecular promedio en número Mn entre 1.000 y 30.000 dalton, un índice OH de 30 a 250 mg KOH/g y un índice de acidez de 5 a 150 mg KOH/g, y/o

(A3) resinas de poliuretano (A3) con contenido en grupos hidroxilo y ácido carboxílico y/o carboxilato, solubles o dispersables en uno o más disolventes orgánicos dado el caso diluibles con agua, con un peso molecular promedio en número Mn entre 1.000 y 30.000 dalton, un índice OH de 20 a 200 mg KOH/g y un índice de acidez de 5 a 150 mg KOH/g.

Los ligantes (A1), (A2) y (A3) están presentes en el componente (I) bien individualmente o bien en forma de mezcla. En caso dado, el componente (I) también puede contener, en caso dado, uno de los ligantes (A) anteriormente mencionados, exceptuando aquellos ligantes (A) que contienen grupos funcionales (i) que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o de cuaternización y/o grupos catiónicos. En lo sucesivo, estos ligantes (A) a utilizar en caso dado junto con los ligantes (A1), (A2) y/o (A3) se denominarán ligantes (A4).

De acuerdo con la invención, los componentes (I) que contienen los ligantes (A1), (A2) y/o (A3), y en caso dado también (A4), ofrecen ventajas muy especiales y, por consiguiente, se utilizan de forma totalmente preferente.

Del mismo modo, los materiales de revestimiento que contienen este componente (I) totalmente preferente ofrecen ventajas muy especiales y, por consiguiente, se utilizan de forma totalmente preferente.

Cuando la mezcla de los componentes (I), (II) y (III) se vaya a realizar mediante agitación manual, resulta ventajoso para el material de revestimiento según la invención elegir los ligantes (A), en particular los ligantes (A1), (A2) y/o (A3) y (A4), de tal modo que una solución de los ligantes (A) al 50% en propionato de etoxietilo a 23°C presente una viscosidad ≤ 10 dPas. Siempre que se vaya a realizar una mezcla mecánicamente se pueden utilizar ligantes (A) de mayor viscosidad, cuya solución al 50% en propionato de etoxietilo a 23°C presente una viscosidad ≤ 100 dPas. La viscosidad máxima sólo está limitada por la potencia de los equipos de mezcla.

Como copolímeros de acrilato (A1) son adecuados todos aquellos con los índices OH, índices de acidez, pesos moleculares y viscosidades indicados.

Principalmente se utilizan copolímeros de acrilato (A1) que se pueden obtener mediante polimerización, en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes y en presencia de como mínimo un iniciador de polimerización, de

a1) un éster de ácido (met)acrílico esencialmente libre de grupos ácido diferente de (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6) y copolimerizable con (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6), o una mezcla de monómeros de este tipo,

a2) un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con (a1), (a3), (a4), (a5) y (a6) y diferente de (a5), que porta como mínimo un grupo hidroxilo por molécula y está esencialmente libre de grupos ácido, o una mezcla de monómeros de este tipo,

a3) un monómero etilénicamente insaturado copolimerizable con (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6), que porta por molécula como mínimo un grupo ácido que se puede transformar en el grupo de anión ácido correspondiente, o una mezcla de monómeros de este tipo, y

a4) dado el caso uno o más vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula y/o

a5) dado el caso como mínimo un producto de reacción de los ácidos acrílico y/o metacrílico con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula o, en lugar del producto de reacción, una cantidad equivalente de ácido acrílico y/o metacrílico que, en ese caso, se somete a reacción, durante la reacción de polimerización o después de la misma, con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula,

a6) dado el caso un monómero etilénicamente insaturado esencialmente libre de grupos ácido copolimerizable con (a1), (a2), (a3), (a4) y (a5) y diferente de (a1), (a2), (a4) y (a5), o una mezcla de monómeros de este tipo,

seleccionándose el tipo y la cantidad de (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6) de modo que la resina de poliacrilato (A1) presente el índice OH, el índice de acidez y el peso molecular deseados.

Para preparar las resinas de acrilato utilizadas según la invención, como monómero (a1) se puede utilizar cualquier alquil o cicloalquil éster de ácido (met)acrílico copolimerizable con (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6) de hasta 20 átomos de carbono en la parte alquilo; en particular acrilato o metacrilato de metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, hexilo, etilhexilo, estearilo y laurilo; ésteres cicloalifáticos de ácido (met)acrílico, en particular (met)acrilato de ciclohexilo, isobornilo, didiclopentadienilo, octahidro-4,7-metano-1H-indenmetanol o terc-butil-ciclohexilo; oxaalquil u

ES 2 272 274 T3

oxacicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico como (met)acrilato de etiltriglicol y (met)acrilato de metoxioligoglicol, preferentemente con un peso molecular Mn de 550; u otros derivados de ácido (met)acrílico etoxilados y/o propoxilados libres de grupos hidroxilo. Éstos pueden contener cantidades menores de alquil o cicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico de funcionalidad superior, por ejemplo di(met)acrilato de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, octahidro-4,7-metano-1*H*-indendimetanol o 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol; di(met)acrilato o tri(met)acrilato de trimetilolpropano; o di(met)acrilato, tri(met)acrilato o tetra(met)acrilato de pentaeritrita. En el marco de la presente invención, por el concepto “cantidades menores” de monómeros de funcionalidad superior se han de entender aquellas cantidades que no producen ninguna reticulación o gelificación de las resinas de poliacrilato.

Como monómeros (a2) se pueden emplear monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6) y diferentes de (a5), que porten como mínimo un grupo hidroxilo por molécula y estén esencialmente libres de grupos ácido, por ejemplo hidroxialquil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico o de otro ácido carboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado, derivados de un alquilenglicol esterificado con el ácido, o que se pueden obtener mediante reacción del ácido con un óxido de alquileo; en particular hidroxialquil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, crotónico, maleico, fumárico o itacónico en los que el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, por ejemplo acrilato, metacrilato, etacrilato, crotonato, maleato, fumarato o itaconato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 3-hidroxibutilo o 4-hidroxibutilo; monoacrilato, monometacrilato, monoetacrilato, monocrotonato, monomaleato, monofumarato o monoitaconato de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, octahidro-4,7-metano-1*H*-indendimetanol o metilpropanodiol; o productos de reacción de ésteres cíclicos, por ejemplo épsilon-caprolactona, y estos hidroxialquil ésteres; o alcoholes olefínicamente insaturados como alcohol alílico o polioles como monoalil o dialil trimetilolpropano éter o monoalil, dialil o trialil pentaeritrita éter. En cuanto a estos monómeros (a2) de funcionalidad superior es aplicable respectivamente lo indicado para los monómeros (a1) de funcionalidad superior. La proporción de monoalil trimetilolpropano éter oscila habitualmente entre un 2 y un 10% en peso con respecto al peso total de los monómeros (a1) a (a6) utilizados para la preparación de la resina de poliacrilato. Sin embargo, también es posible añadir entre un 2 y un 10% en peso, con respecto al peso total de los monómeros utilizados para la preparación de la resina de poliacrilato, de monoalil trimetilolpropano éter a la resina de poliacrilato acabada. Los polioles olefínicamente insaturados, especialmente el monoalil trimetilolpropano éter, se pueden emplear como únicos monómeros con contenido en grupos hidroxilo, pero en especial, se emplean de forma proporcionada en combinación con otros de los monómeros con contenido en grupos hidroxilo mencionados.

Como monómero (a3) se puede emplear cualquier monómero etilénicamente insaturado que porte como mínimo un grupo ácido por molécula, preferentemente un grupo carboxilo, y que sea copolimerizable con (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6), o una mezcla de monómeros de este tipo. En especial, como componente (a3) se emplea ácido acrílico y/o metacrílico. No obstante, también se pueden emplear otros ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados de hasta 6 átomos de C en su molécula. Como ejemplos de este tipo de ácidos se mencionan los ácidos etacrílico, crotónico, maleico, fumárico e itacónico. También se pueden utilizar como componente (a3) ácidos sulfónicos o fosfónicos etilénicamente insaturados, o sus ésteres parciales. Como componente (a3) también entran en consideración maleatos de mono(met)acriloiloxietilo, succinatos de mono(met)acriloiloxietilo y ftalatos de mono(met)acriloiloxietilo.

Como monómeros (a4) se emplean uno o más vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa de 5 a 18 átomos de C en su molécula. Los ácidos monocarboxílicos ramificados se pueden obtener por reacción de ácido fórmico o monóxido de carbono y agua con olefinas en presencia de un catalizador líquido muy ácido; las olefinas pueden ser productos de craqueo de hidrocarburos parafínicos, por ejemplo fracciones de aceite mineral, y pueden contener olefinas acíclicas y/o cicloalifáticas, tanto ramificadas como lineales. En la reacción de estas olefinas con ácido fórmico o con monóxido de carbono y agua se forma una mezcla de ácidos carboxílicos en los que los grupos carboxilo están situados principalmente en un átomo de carbono cuaternario. Otras sustancias de partida olefínicas son, por ejemplo, trímero de propileno, tetrámero de propileno y diisobutileno. No obstante, los vinil ésteres también se pueden preparar de forma conocida en sí a partir de los ácidos, por ejemplo sometiendo a reacción el ácido con acetileno. Debido a su buena disponibilidad, de forma especialmente preferente se emplean vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados de 9 a 11 átomos de C ramificados en el átomo de C alfa.

Como monómero (a5) se utiliza el producto de reacción de ácido acrílico y/o metacrílico con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula. Se pueden obtener glicidil ésteres de ácidos monocarboxílicos muy ramificados con el nombre comercial “Cardura”. La reacción de ácido acrílico o metacrílico con el glicidil éster de un ácido carboxílico con un átomo de carbono alfa terciario puede tener lugar antes, durante o después de la reacción de polimerización. Preferentemente, como componente (a5) se emplea el producto de reacción de ácido acrílico y/o metacrílico con el glicidil éster del ácido Versatic. Este glicidil éster se puede obtener en el mercado con el nombre “Cardura E10”.

Como monómeros (a6) se pueden emplear todos los monómeros etilénicamente insaturados esencialmente libres de grupos ácido copolimerizables con (a1), (a2), (a3), (a4) y (a5) y diferentes de (a1), (a2), (a3) y (a4), o mezclas de monómeros de este tipo. Como componentes (a6) entran en consideración

- olefinas, como etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, ciclohexeno, ciclopenteno, norboneno, butadieno, isopreno, ciclopentadieno y/o dicitopentadieno;

ES 2 272 274 T3

- amidas de ácido (met)acrílico como (met)acrilamida, N-metil(met)acrilamida, N,N-dimetil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N,N-dietil(met)acrilamida, N-propil(met)acrilamida, N,N-dipropil(met)acrilamida, N-butil(met)acrilamida, N,N-dibutil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida y/o N,N-ciclohexilmetil(met)acrilamida;
- monómeros con contenido en grupos epóxido como glicidil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, crotónico, maleico, fumárico y/o itacónico;
- hidrocarburos vinilaromáticos como estireno, alfa-alkilestirenos, principalmente alfa-metilestireno, y/o viniltolueno;
- nitrilos como acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo;
- compuestos vinílicos como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, dicloruro de vinilideno, difluoruro de vinilideno; N-vinilpirrolidona; vinil éteres como etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter y/o ciclohexil vinil éter; vinil ésteres como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo y/o 2-metil-2-etilheptanoato de vinilo; y/o
- macromonómeros de polisiloxano que presentan un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 40.000, preferentemente de 2.000 a 20.000, en especial de 2.500 a 10.000 y en particular de 3.000 a 7.000 y, por término medio, entre 0,5 y 2,5, preferentemente entre 0,5 y 1,5, enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula, tal como los descritos en los documentos DE-A 38 07 571, páginas 5 a 7, DE-A 37 06 095, columnas 3 a 7, EP-B-0 358 153, páginas 3 a 6, US-A 4,754,014, columnas 5 a 9, DE-A 44 21 823 o en la solicitud de patente internacional WO 92/22615, página 12, renglón 18, hasta página 18, renglón 10, o monómeros vinílicos con contenido en aciloxisilano, que se pueden preparar mediante reacción de silanos hidroxil funcionales con epíclorhidrina y reacción subsiguiente del producto de reacción con ácido metacrílico y/o con hidroxialquil ésteres de ácido (met)acrílico.

Preferentemente se utilizan hidrocarburos vinilaromáticos.

Resulta ventajoso utilizar los macromonómeros de polisiloxano (a6) junto con otros monómeros (a6). En este caso, la cantidad de macromonómero(s) de polisiloxano (a6) para modificar los copolímeros de acrilato (A1) ha de ser inferior al 5% en peso, preferentemente de entre un 0,05 y un 2,5% en peso y en especial de entre un 0,05 y un 0,8% en peso, en cada caso con respecto al peso total de los monómeros utilizados para la preparación del copolímero (A1). La utilización de este tipo de macromonómeros de polisiloxano conduce a una mejora del deslizamiento ("slip") y de la nivelación de los revestimientos según la invención.

El tipo y la cantidad de los componentes (a1) a (a6) se seleccionan de tal modo que la resina de poliacrilato (A1) presente el índice OH, el índice de acidez y la temperatura de transición vítrea deseados. En especial, las resinas de acrilato utilizadas se obtienen mediante la polimerización de

(a1) entre un 20 y un 60% en peso, preferentemente entre un 30 y un 50% en peso, del componente (a1),

(a2) entre un 10 y un 50% en peso, preferentemente entre un 15 y un 40% en peso, del componente (a2),

(a3) entre un 1 y un 15% en peso, preferentemente entre un 1 y un 8% en peso, del componente (a3),

(a4) entre un 0 y un 25% en peso, preferentemente entre un 5 y un 15% en peso, del componente (a4),

(a5) entre un 0 y un 25% en peso, preferentemente entre un 5 y un 15% en peso, del componente (a5) y

(a6) entre un 5 y un 30% en peso, preferentemente entre un 10 y un 20% en peso, del componente (a6),

siendo la suma de las proporciones en peso de los componentes (a1) a (a6) del 100% en peso en cada caso.

La preparación de las resinas de poliacrilato (A1) utilizadas según la invención tiene realizarse en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes y en presencia de como mínimo un iniciador de polimerización. Como disolventes orgánicos e iniciadores de polimerización se utilizan los disolventes e iniciadores de polimerización habituales para la preparación de resinas de poliacrilato y adecuados para la preparación de dispersiones acuosas. Los disolventes pueden participar en la reacción con el componente reticulante (II) y, en consecuencia, actuar como diluyentes reactivos (E).

Diluyentes reactivos (E) adecuados para la reticulación térmica son, por ejemplo, polioles oligoméricos obtenidos a partir de productos intermedios oligoméricos, producidos mediante reacciones de metátesis de monoolefinas acíclicas y cíclicas, mediante hidroformilación y posterior hidrogenación. Como ejemplos de monoolefinas cíclicas adecuadas se mencionan ciclobuteno, ciclohexeno, cicloocteno, ciclohepteno, norboneno o 7-oxanorboneno. Como ejemplos de monoolefinas acíclicas adecuadas se mencionan las contenidas en las mezclas de hidrocarburos obtenidas mediante craqueo en la refinación del crudo (fracción C₅). Los ejemplos de polioles oligoméricos adecuados a utilizar

ES 2 272 274 T3

según la invención presentan un índice hidroxilo entre 200 y 450, un peso molecular promedio en número Mn entre 400 y 1.000 y un peso molecular promedio en masa Mw entre 600 y 1.100.

5 Otros ejemplos de diluyentes reactivos (E) adecuados son, por ejemplo, alcanos(C₉-C₁₆) ramificados, cíclicos y/o acíclicos funcionalizados con como mínimo dos grupos hidroxilo, en particular dietiloctanodiolos.

10 Otros ejemplos de diluyentes reactivos (E) adecuados son compuestos hiperramificados con un grupo central tetrafuncional derivado de ditrimetilopropano, diglicerina, ditrimetileetano, pentaeritrita, tetraquis(2-hidroxiethyl)metano, tetraquis(3-hidroxiethyl)metano o 2,2-bishidroxiethyl-1,4-butanodiol (homopentaeritrita). La preparación de estos diluyentes reactivos puede realizarse siguiendo los métodos habituales y conocidos de producción de compuestos hiperramificados y dendrímeros. Por ejemplo, en los documentos de patente WO 93/17060 o WO 96/12754 o en el libro de G. R. Newkome, C. N. Moorefield y F. Vögtle, "Dendritic Molecules, Concepts, Syntheses, Perspectives", VCH, Weinheim, Nueva York, 1996, se describen métodos de síntesis adecuados.

15 Otros ejemplos de diluyentes reactivos (E) adecuados son policarbonatodiolos, poliésterpoliolos, poli(met)acrilatodiolos o productos de poliadición con contenido en grupos hidroxilo.

20 Como ejemplos de disolventes reactivos frente a isocianato adecuados que se pueden considerar diluyentes reactivos (E) monofuncionales se mencionan butilglicol, 2-metoxipropanol, n-butanol, metoxibutanol, n-propanol, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoethyl éter, etilenglicol monobutyl éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoethyl éter, dietilenglicol monobutyl éter, trimetilopropano, 2-hidroxiethylpropanoato de ethilo o 3-metil-3-metoxibutanol, y también derivados basados en propilenglicol, por ejemplo isopropoxipropanol.

25 Los diluyentes reactivos y/o los disolventes reactivos frente a isocianato (E) mencionados también pueden estar presentes en el componente (III).

También es posible preparar en primer lugar las resinas de poliacrilato (A1) en un disolvente no diluible con agua y, después de la polimerización, sustituir este disolvente, dado el caso parcialmente, por un disolvente diluible con agua.

30 Iniciadores de polimerización adecuados son, por ejemplo, iniciadores formadores de radicales libres, por ejemplo hexanoato de terc-butylperoxyethyl, peróxido de benzoilo, peróxido de di-terc-amilo, azo-bisisobutironitrilo y perbenzoato de terc-butilo. Los iniciadores se utilizan preferentemente en una cantidad entre un 1 y un 25% en peso, en especial de entre un 2 y un 10% en peso, con respecto al peso total de los monómeros.

35 La polimerización se lleva a cabo convenientemente a una temperatura de 80 a 200°C, preferentemente de 110 a 180°C.

40 Preferentemente, la resina de poliacrilato (A1) se prepara mediante un procedimiento en dos etapas, ya que de este modo los materiales de revestimiento según la invención resultantes presentan mejores propiedades de procesamiento. Por tanto, preferentemente se emplean resinas de poliacrilato que se pueden obtener

1. polimerizando una mezcla de los monómeros (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6) o una mezcla de parte de los monómeros (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6), en un disolvente orgánico y/o en uno de los diluyentes reactivos arriba mencionados,
- 45 2. después de añadir como mínimo un 60% en peso de la mezcla compuesta por los monómeros (a1), (a2), (a4), (a5) y en caso dado (a6), añadiendo (a3) y, si es el caso, el resto de los monómeros (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6) y continuando con la polimerización y,
- 50 3. una vez concluida la polimerización, en caso dado neutralizando, como mínimo parcialmente, la resina de poliacrilato obtenida; es decir, transformando los grupos ácidos en los grupos anión de ácido correspondientes.

55 No obstante, también es posible cargar en el recipiente, en primer lugar, los componentes (a4) y/o (a5) junto con como mínimo una parte del disolvente y añadir de forma dosificada el resto de los componentes. También se puede cargar en el recipiente sólo una parte de los componentes (a4) y/o (a5) junto con como mínimo una parte del disolvente y añadir el resto de los componentes como se describe más arriba. Preferentemente se carga en primer lugar, por ejemplo, como mínimo un 20% en peso del disolvente y aproximadamente un 10% en peso de los componentes (a4) y (a5), y en caso dado también parte de los componentes (a1) y (a6).

60 También es preferente la preparación de las resinas de poliacrilato (A1) utilizadas según la invención mediante un procedimiento en dos etapas en el que la primera etapa dura entre 1 y 8 horas, preferentemente entre 1,5 y 4 horas, y la adición de la mezcla de (a3) y el resto en caso dado existente de los componentes (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6) se realiza en un plazo de 20 a 120 minutos, preferentemente en un plazo de 30 a 90 minutos. Una vez finalizada la adición de la mezcla de (a3) y el resto en caso dado existente de los componentes (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6), se continúa polimerizando hasta que hayan reaccionado en lo esencial por completo todos los monómeros empleados. La segunda etapa puede tener lugar inmediatamente después de la primera. No obstante, la segunda etapa también puede comenzar después de un tiempo determinado, por ejemplo después de 10 minutos a 10 horas.

ES 2 272 274 T3

La cantidad y velocidad de adición de iniciador se eligen preferentemente de modo que se obtenga una resina de poliacrilato (A1) con un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 30.000 dalton. Es preferible comenzar la adición del iniciador un tiempo antes que la de los monómeros, en general aproximadamente 15 minutos. También es preferente un procedimiento en el que la adición de iniciador comienza al mismo tiempo que la de los monómeros y finaliza aproximadamente media hora después de haber concluido ésta. El iniciador se añade preferentemente en una cantidad constante por unidad de tiempo. Una vez finalizada la adición de iniciador, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de polimerización hasta que hayan reaccionado en lo esencial por completo todos los monómeros utilizados (por regla general 1,5 horas). “Haber reaccionado en lo esencial por completo” quiere decir que preferentemente ha reaccionado el 100% en peso de los monómeros utilizados, pero que también es posible que quede sin reaccionar un pequeño contenido de monómeros residual de como máximo hasta aproximadamente un 0,5% en peso con respecto al peso de la mezcla de reacción.

Preferentemente, para preparar las resinas de poliacrilato (A1), los monómeros se polimerizan con un contenido en sólidos de polimerización no demasiado alto, preferentemente de entre un 80 y un 50% en peso con respecto a los comonómeros, y a continuación los disolventes se separan parcialmente por destilación, de modo que las soluciones de resina de poliacrilato (A1) formadas presenten un contenido en sólidos preferente de entre un 100 y un 60% en peso.

La preparación de las resinas de poliacrilato (A1) a utilizar según la invención no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar con ayuda de los métodos habituales y conocidos del campo de los plásticos de copolimerización continua o discontinua, bajo presión normal o sobrepresión, en recipientes de agitación, autoclaves, reactores tubulares o reactores de Taylor.

En los documentos de patente DE-A-197 09 465, DE-C-197 09 476, DE-A-28 48 906, DE-A-195 24 182, EP-A-0 554 783, WO 95/27742 o WO 82/02387 se describen ejemplos de procedimientos de (co)polimerización adecuados.

Los reactores de Taylor, que sirven para transformar sustancias bajo las condiciones de la corriente de Taylor, son conocidos. Consisten esencialmente en dos cilindros coaxiales dispuestos concéntricamente, de los cuales el exterior es estacionario y el interior giratorio. El espacio de reacción consiste en el volumen formado por la separación entre los cilindros. A medida que aumenta la velocidad angular ω_i del cilindro interior se produce una serie de formas de corriente diferentes caracterizadas por un número característico adimensional, el llamado número de Taylor Ta. Además de la velocidad angular del agitador, el número de Taylor depende también de la viscosidad cinemática ν del fluido en el espacio de separación y de parámetros geométricos, el radio exterior del cilindro interior r_i , el radio interior del cilindro exterior r_a y la anchura del espacio de separación d , la diferencia de los dos radios, según la siguiente fórmula:

$$Ta = \omega_i r_i d \nu^{-1} (d/r_i)^{1/2} \quad (I)$$

en la que $d = r_a - r_i$.

Con una velocidad angular baja se forma la corriente Couette laminar, una corriente tangencial simple. Si aumenta la velocidad de rotación del cilindro interior, por encima de un valor crítico aparecen vórtices de rotación alternativamente opuesta (contrarrotación) con ejes a lo largo de la dirección circunferencial. Estos llamados vórtices de Taylor presentan simetría de rotación y tienen un diámetro aproximadamente igual a la anchura del espacio de separación. Dos vórtices adyacentes configuran un par o célula de vórtices.

Este comportamiento se debe a que, con la rotación del cilindro interior estando el cilindro exterior estacionario, las partículas de fluido cercanas al cilindro interior están expuestas a una fuerza centrífuga mayor que las partículas más alejadas del cilindro interior. Esta diferencia de las fuerzas centrífugas activas impulsa las partículas de fluido desde el cilindro interior hacia el cilindro exterior. La fuerza de viscosidad actúa en contra de la fuerza centrífuga, dado que en el movimiento de las partículas de fluido se ha de superar el rozamiento. Cuando aumenta la velocidad de rotación también aumenta la fuerza centrífuga. Los vórtices de Taylor se forman cuando la fuerza centrífuga es mayor que la fuerza de viscosidad estabilizadora.

En el caso de una corriente de Taylor con una corriente axial baja, cada par de vórtices se desplaza por el espacio de separación, con lo que sólo se produce una transferencia de masa reducida entre pares de vórtices adyacentes. Dentro de estos pares de vórtices la mezcla es muy alta. En cambio, la mezcla axial a través de los límites de pares es muy baja. Por consiguiente, un par de vórtices se puede considerar como un recipiente de agitación bien mezclado. Por tanto, el sistema de corriente se comporta como un tubo de corriente ideal en el que los pares de vórtices se desplazan por el espacio de separación como recipientes de agitación ideales con un tiempo de permanencia constante.

De acuerdo con la invención son ventajosos los reactores de Taylor con una pared de reactor exterior y un rotor dispuesto de forma concéntrica o excéntrica dentro de ella, un suelo de reactor y una tapa de reactor, que definen conjuntamente el volumen de reactor en forma de espacio anular, como mínimo un dispositivo para dosificar eductos y también un dispositivo para la descarga del producto, estando configurados geométricamente la pared de reactor y/o el rotor de tal modo que se cumplan las condiciones para la corriente de Taylor en el volumen de reactor, en lo esencial, a lo largo de todo el reactor, es decir, que el espacio anular se ensanche en la dirección de la corriente.

ES 2 272 274 T3

Como poliésteres (A2) son adecuados todos los poliésteres con los índices OH, índices de acidez, pesos moleculares y viscosidades indicados.

Principalmente se utilizan poliésteres (A2) que se pueden obtener mediante la reacción de

p1) ácidos policarboxílicos, dado el caso sulfonados, o sus derivados aptos para esterificación, en caso dado junto con ácidos monocarboxílicos,

p2) polioles, dado el caso junto con monooles,

p3) en caso dado otros componentes modificadores, y

p4) en caso dado un componente reactivo con el producto de reacción de (p1), (p2) y dado el caso (p3).

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos a utilizar como componente (p1) se mencionan ácidos policarboxílicos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos. Preferentemente, como componente (p1) se utilizan ácidos policarboxílicos aromáticos y/o alifáticos.

Como ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados se mencionan los ácidos ftálico, isoftálico, tereftálico, monosulfonato de ácido ftálico, monosulfonato de ácido isoftálico o monosulfonato de ácido tereftálico, ácidos haloftálicos como ácido tetracloroftálico o ácido tetrabromoftálico, ácido adípico, ácido glutárico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 1,2-ciclohexanodioico, ácido 1,3-ciclohexanodioico, ácido 1,4-ciclohexanodioico, ácido 4-metilhexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido triciclododecanodioico, ácido endoetilenhexahidroftálico, ácido canfórico, ácido ciclohexanotetraoico o ácido ciclobutanotetraoico. Los ácidos policarboxílicos cicloalifáticos se pueden utilizar tanto en su forma "cis" como en su forma "trans", o como una mezcla de ambas formas. También son adecuados los derivados aptos para esterificación de los ácidos policarboxílicos arriba mencionados, por ejemplo sus ésteres monovalentes o polivalentes con alcoholes alifáticos de 1 a 4 átomos de C o hidroxialcoholes de 1 a 4 átomos de C. Además se pueden emplear los anhídridos de los ácidos arriba mencionados, siempre que existan.

En caso dado, junto con los ácidos policarboxílicos también se pueden utilizar ácidos monocarboxílicos, por ejemplo los ácidos benzoico, terc-butilbenzoico, láurico, isononanoico y ácidos grasos de aceites naturales. Preferentemente, como ácido monocarboxílico se utiliza ácido isononanoico.

Como componentes alcohólicos (p2) adecuados para la preparación del poliéster (A2) se mencionan alcoholes polivalentes como etilenglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, neopentil éster de ácido hidroxipivalínico, neopentilglicol, dietilenglicol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilpentanodiol, etilbutilpropanodiol, ditrimetilolpropano, trimetiloletano, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritrita, homopentaeritrita, dipentaeritrita, isocianato de trishidroxietilo, polietilenglicol, polipropilenglicol, en caso dado junto con alcoholes monovalentes, por ejemplo butanol, octanol, alcohol láurico, ciclohexanol, terc-butilciclohexanol, fenoles etoxilados o propoxilados. También entran en consideración los dioles (u1) de fórmula general 2 y los dioles (u2) de fórmula general 3 descritos más abajo en relación con los ligantes (A3).

Compuestos adecuados como componentes (p3) para preparar los poliésteres (A2) son principalmente aquellos que presentan un grupo reactivo frente a los grupos funcionales del poliéster, excepto los compuestos mencionados como componente (p4). Como componente modificador (p3) se utilizan preferentemente poliisocianatos y/o compuestos diepóxido, dado el caso también monoisocianatos y/o compuestos monoepóxido. Por ejemplo en el documento DE-A-40 24 204, página 4, renglones 4 a 9, se describen componentes (p3) adecuados.

Compuestos adecuados como componentes (p4) para preparar los poliésteres (A2) son aquellos que, además de un grupo reactivo frente a los grupos funcionales del poliéster (A2), también presentan un grupo amino terciario, por ejemplo monoisocianatos con como mínimo un grupo amino terciario o compuestos mercapto con como mínimo un grupo amino terciario. Para más detalles, véase el documento DE-A-40 24 204, página 4, renglones 10 a 49.

La preparación de los poliésteres (A2) tiene lugar de acuerdo con los métodos de esterificación conocidos, tal como se describe por ejemplo en el documento DE-A-40 24 204, página 4, renglones 50 a 65.

La reacción se realiza habitualmente a temperaturas entre 180 y 280°C, en caso dado en presencia de un catalizador de esterificación adecuado, por ejemplo octoato de litio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o ácido *para*-toluensulfónico.

Habitualmente, la preparación de los poliésteres (A2) se lleva a cabo en presencia de pequeñas cantidades de un disolvente adecuado como agente de arrastre. Como agentes de arrastre se utilizan, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos, principalmente xileno, e hidrocarburos (ciclo)alifáticos, por ejemplo ciclohexano o metilciclohexano.

De forma especialmente preferente, como componentes (A2) se utilizan poliésteres producidos mediante un procedimiento en dos etapas, en el que en primer lugar se prepara un poliéster con contenido en grupos hidroxilo con un índice OH de 100 a 300 mg KOH/g, un índice de acidez inferior a 10 mg KOH/g y un peso molecular promedio

ES 2 272 274 T3

en número Mn de 500 a 2.000 dalton, que después, en una segunda etapa, se somete a reacción con un anhídrido de ácido carboxílico para obtener el poliéster (A2) deseado. La cantidad de anhídrido de ácido carboxílico se elige de tal modo que el poliéster obtenido presente el índice de acidez deseado. Para esta reacción son adecuados todos los anhídridos de ácido utilizados habitualmente, por ejemplo los anhídridos hexahidroftálico, trimelítico, piromelítico, ftálico, canfórico, tetrahidroftálico, succínico y mezclas de éstos y/u otros anhídridos, y en particular anhídridos de ácidos policarboxílicos aromáticos como anhídrido trimelítico.

En caso dado, la resina de poliacrilato (A1) también se puede haber preparado, como mínimo parcialmente, en presencia del poliéster (A2). En este caso, ventajosamente como mínimo un 20% en peso y en especial entre un 40 y un 80% en peso del componente (A1) se prepara en presencia del componente (A2).

La cantidad dado el caso restante del componente (A1) se añade a continuación a la solución de ligante. En este contexto, dicha resina ya polimerizada puede presentar la misma composición de monómeros que la resina de poliacrilato formada en presencia del poliéster. No obstante, también se puede añadir una resina de poliacrilato con contenido en grupos hidroxilo con una composición de monómeros diferente. También es posible añadir una mezcla de diferentes resinas de poliacrilato y/o poliésteres, presentando una resina en caso dado la misma composición de monómeros que la formada en presencia de la resina de poliéster.

Como resina de poliuretano (A3) a utilizar según la invención con contenido en grupos hidroxilo y grupos ácido son adecuadas todas las resinas de poliuretano con los índices OH, índices de acidez, pesos moleculares y viscosidades indicados.

Por ejemplo en los siguientes documentos se describen resinas de poliuretano adecuadas: EP-A-355 433, DE-A-35 45 618, DE-A-38 13 866, DE-A-32 10 051, DE-A-26 24 442, DE-A-37 39 332, US-A-4,719,132, EP-A-89 497, US-A-4,558,090, US-A-4,489,135, DE-A-36 28 124, EP-A-158 099, DE-A-29 26 584, EP-A-195 931, DE-A-33 21 180 y DE-A-40 05 961.

En el componente (I) se utilizan preferentemente resinas de poliuretano (A3) que se pueden preparar mediante reacción de prepolímeros que contienen grupos isocianato con compuestos reactivos frente a grupos isocianato.

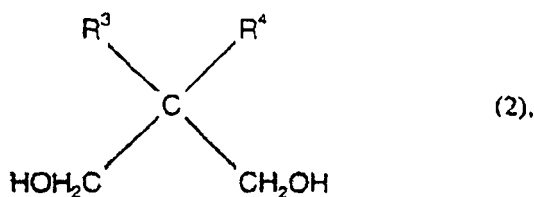
La preparación de prepolímeros que contienen grupos isocianato puede realizarse por reacción de polioles con un índice hidroxilo de 10 a 1.800, preferentemente de 50 a 1.200 mg KOH/g, con un exceso de poliisocianatos, a temperaturas de hasta 150°C, preferentemente de 50 a 130°C, en disolventes orgánicos que no reaccionen con isocianatos. La relación en equivalentes entre los grupos NCO y OH oscila entre 2,0:1,0 y >1,0:1,0, preferentemente entre 1,4:1 y 1,1:1.

Los polioles utilizados para la preparación del prepolímero pueden ser de bajo y/o de alto peso molecular y contener grupos aniónicos o grupos aptos para la formación de aniones poco reactivos. También se pueden utilizar conjuntamente polioles de bajo peso molecular con un peso molecular de 60 a 400 dalton para la preparación de los prepolímeros que contienen grupos isocianato. En este contexto se utilizan cantidades de hasta un 30% en peso de los componentes del poliol total, de forma preferente aproximadamente entre un 2 y un 20% en peso.

Para obtener un prepolímero de NCO de alta flexibilidad se debería añadir una alta proporción de un poliol preponderantemente lineal con un índice OH preferente entre 30 y 150 mg KOH/g. Hasta un 97% en peso del poliol total puede consistir en poliésteres y/o poliéteres saturados e insaturados con un peso molecular promedio en número Mn de 400 a 5.000 dalton. Los poliéterdioles elegidos no deben incorporar cantidades excesivas de grupos éter, ya que de lo contrario los polímeros formados se hinchan en agua. Los poliésterdioles se producen mediante esterificación de ácidos dicarboxílicos orgánicos, o sus anhídridos, con dioles orgánicos, o se derivan de un ácido hidroxicarboxílico o una lactona. Para preparar poliésterpolioles ramificados se pueden utilizar pequeñas cantidades de polioles o de ácidos policarboxílicos con una valencia mayor.

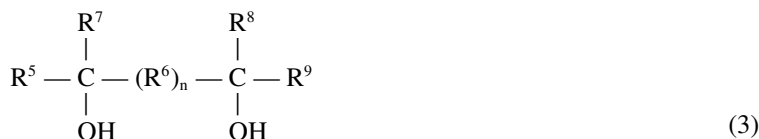
Preferentemente, el componente alcohólico utilizado para la preparación de las resinas de poliuretano consiste, como mínimo en una proporción determinada, en

u₁) al menos un diol de la fórmula 2



donde R³ y R⁴ representan, en cada caso, un grupo igual o diferente y son un grupo alquilo de 1 a 18 átomos de C, un grupo arilo o un grupo cicloalifático, con la condición de que R³ y/o R⁴ no sean metilo, y/o

u₂) al menos un diol de la fórmula 3



donde R⁵, R⁷, R⁸ y R⁹ representan, en cada caso, grupos iguales o diferentes y son un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de C, un grupo cicloalquilo o arilo, y R⁶ representa un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de C, un grupo arilo o un alquilo insaturado de 1 a 6 átomos de C, y n es 0 ó 1.

Como dioles (u₁) son adecuados todos los propanodiolos de fórmula 2 en los que R³ o R⁴, o R³ y R⁴, no sean metilo, por ejemplo 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-fenil-2-metil-1,3-propanodiol, 2-propil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-di-terc-butil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-propil-1,3-propanodiol, 1-dihidroximetilbicyclo[2.2.1]heptano, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2-dipropil-1,3-propanodiol, 2-ciclohexil-2-metil-1,3-propanodiol y otros.

Como dioles (u₂) (fórmula 2) se pueden utilizar, por ejemplo, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,5-dietil-2,5-hexanodiol, 2-etil-5-metil-2,5-hexanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2,3-dimetil-2,3-butanodiol, 1,4-(2'-hidroxipropil)benceno y 1,3-(2'-hidroxipropil)benceno.

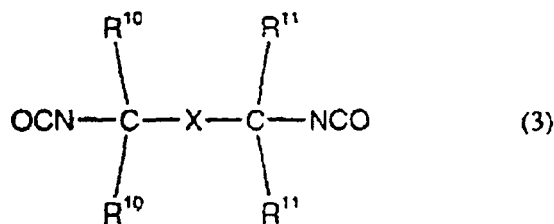
Preferentemente, como dioles (u₁) se utilizan 2-propil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y 2-fenil-2-etil-1,3-propanodiol, y como componente (u₂) se utiliza 2,3-dimetil-2,3-butanodiol y 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol. En especial, como componente (u₁) se utiliza 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y 2-fenil-2-etil-1,3-propanodiol, y como componente (u₂) se utiliza 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol.

Los dioles (u₁) y/o (u₂) se utilizan habitualmente en una cantidad entre un 0,5 y un 15% en peso, preferentemente entre un 1 y un 7% en peso, en cada caso con respecto al peso total de los componentes estructurales utilizados para la preparación de las resinas de poliuretano (A3).

Como isocianatos multifuncionales típicos para la preparación de las resinas de poliuretano se utilizan poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con como mínimo dos grupos isocianato por molécula. Preferentemente se emplean isómeros o mezclas de isómeros de diisocianatos orgánicos. Debido a su buena resistencia frente a la luz ultravioleta, los diisocianatos (ciclo)alifáticos forman productos con poca tendencia al amarilleo. El componente poliisocianato utilizado para la formación del prepolímero también puede contener una parte de poliisocianatos de valencia superior, siempre que ello no provoque ninguna gelificación. Como triisocianatos se han obtenido buenos resultados con productos formados mediante trimerización u oligomerización de diisocianatos o mediante reacción de diisocianatos con compuestos polifuncionales que contienen grupos OH o NH. Dado el caso, la funcionalidad media se puede reducir por adición de monoisocianatos.

Como ejemplos de poliisocianatos a utilizar se mencionan diisocianato de fenileno, diisocianato de toluileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de bisfenileno, diisocianato de naftileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de isoforona, diisocianato de ciclobutano, diisocianato de ciclopentileno, diisocianato de ciclohexileno, diisocianato de metilciclohexileno, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de etileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno, diisocianato de pentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de propileno, diisocianato de etiletileno y diisocianato de trimetilhexano.

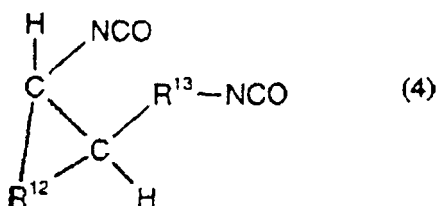
Para producir soluciones de resina de poliuretano ricas en sólidos se utilizan en particular diisocianatos de fórmula general 3



en la que X es un grupo hidrocarburo aromático bivalente, preferentemente un grupo naftileno, difenileno o 1,2-, 1,3- ó 1,4-fenileno, dado el caso sustituido con halógeno, metilo o metoxi, en especial un grupo 1,3-fenileno, y R¹⁰ y R¹¹ son grupos alquilo de 1-4 átomos de C, preferentemente metilo. Ya se conocen los diisocianatos de fórmula general 3 (su preparación se describe por ejemplo en los documentos EP-A-101 832, US-PS-3,290,350, US-PS-4,130,577 y US-PS-4,439,616), lo cuales, en parte, están disponibles en el mercado (por ejemplo, American Cynamid Company vende 1,3-bis(2-isocianatoprop-2-il)benceno con el nombre comercial TMXDÍ (META)[®]).

ES 2 272 274 T3

También son preferentes como componentes poliisocianato los diisocianatos de fórmula 4:



en la que:

15 R^{12} es un grupo alquilo o aralquilo bivalente de 3 a 20 átomos de carbono, y

R^{13} es un grupo alquilo o aralquilo bivalente de 1 a 20 átomos de carbono;

en particular 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano.

20 En general, los poliuretanos no son compatibles con agua, a no ser que durante su síntesis se incorporen ingredientes especiales y/o se lleven a cabo pasos de producción especiales. Por consiguiente, para preparar las resinas de poliuretano se utilizan compuestos que contienen dos grupos H-activos reactivos con grupos isocianato y como mínimo un grupo que asegura la dispersabilidad en agua. Grupos de este tipo adecuados son grupos no iónicos (por ejemplo poliéteres), grupos aniónicos, mezclas de ambos o grupos catiónicos.

25 De este modo, en la resina de poliuretano se puede incorporar un índice de acidez tan alto que el producto neutralizado se pueda dispersar establemente en agua. Para ello se pueden utilizar compuestos que contengan como mínimo un grupo reactivo frente a grupos isocianato y como mínimo un grupo apto para la formación de aniones. Grupos adecuados reactivos frente a grupos isocianato son, en particular, grupos hidroxilo y también grupos amino primarios y/o secundarios. Como grupos aptos para la formación de aniones se mencionan los grupos carboxilo, ácido sulfónico y/o ácido fosfónico. Preferentemente se utilizan ácidos alcanóico con dos sustituyentes en el átomo de carbono alfa. El sustituyente puede ser un grupo hidroxilo, un grupo alquilo o un grupo alquiloilo. Estos polioles tienen como mínimo un grupo carboxilo, en general de 1 a 3, en su molécula. Tienen entre dos y aproximadamente 25, preferentemente entre 3 y 10 átomos de carbono. El poliol con contenido en grupos carboxilo puede constituir entre un 3 y un 100% en peso, preferentemente entre un 5 y un 50% en peso, del componente poliol total en el prepolímero NCO.

40 La cantidad de grupos carboxilo ionizables disponibles en forma de sal por neutralización de grupos carboxilo en general es de como mínimo un 0,4% en peso, preferentemente como mínimo un 0,7% en peso, con respecto a la sustancia sólida. El límite máximo es de aproximadamente un 12% en peso. La cantidad de ácidos dihidroxialcanóico en el prepolímero no neutralizado da como resultado un índice de acidez de como mínimo 5 mg KOH/g, preferentemente de como mínimo 10 mg KOH/g. En caso de índices de acidez muy bajos generalmente se requieren medidas adicionales para lograr la dispersabilidad en agua. El límite máximo del índice de acidez es de 150 mg KOH/g, preferentemente 40 mg KOH/g, con respecto a la sustancia sólida. El índice de acidez oscila preferentemente entre 20 y 40 mg KOH/g.

50 Los grupos isocianato del prepolímero con contenido en grupos isocianato se someten a reacción con un agente modificador. El agente modificador se utiliza preferentemente en la cantidad necesaria para que produzca prolongaciones de cadena y, con ello, un aumento del peso molecular. Como agentes modificadores se utilizan preferentemente compuestos orgánicos que contienen grupos hidroxilo y/o grupos amino secundarios y/o primarios, en particular polioles bifuncionales, trifuncionales y/o de funcionalidad superior. Como ejemplos de polioles a utilizar se mencionan trimetilolpropano, 1,3,4-butanotriol, glicerina, eritrita, mesoeritrita, arabita, adonita, etc. Preferentemente se utiliza trimetilolpropano.

55 Preferentemente, para preparar la resina de poliuretano según la invención primero se prepara un prepolímero que presenta grupos isocianato a partir del cual se prepara después la resina de poliuretano deseada mediante otra reacción, preferentemente una prolongación de cadena. La reacción de los componentes tiene lugar de acuerdo con los métodos bien conocidos de la química orgánica (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, tomo 7: Polyurethane, publicado por Dr. Y. Oertel, Carl Hanser Verlag, Munich, Viena 1983). En los documentos DE-OS 26 24 442 y DE-OS 32 10 051 se describen ejemplos de preparación de los prepolímeros. La preparación de las resinas de poliuretano puede tener lugar de acuerdo con los métodos conocidos (por ejemplo procedimiento acetona).

65 En caso dado, la reacción de los componentes puede tener lugar en presencia de un catalizador, por ejemplo compuestos de organoestaño y/o aminas terciarias.

La cantidad de los componentes para preparar los prepolímeros se elige de tal modo que la relación en equivalentes entre los grupos NCO y OH oscile entre 2,0:1,0 y >1,0:1,0, preferentemente entre 1,4:1 y 1,1:1.

ES 2 272 274 T3

El prepolímero de NCO contiene como mínimo aproximadamente un 0,5% en peso de grupos isocianato, preferentemente como mínimo un 1% en peso de NCO, con respecto a la materia sólida. El límite máximo es de aproximadamente un 15% en peso, preferentemente un 10% en peso, en especial un 5% en peso de NCO.

5 Como componentes (A4) son adecuados todos los ligantes diluibles con agua y compatibles con el resto de ingredientes del componente (I), por ejemplo resinas de poliuretano acriladas y/o poliésteracrilatos.

En particular, el componente (I) totalmente preferente contiene como ligantes (A)

10 (A1) al menos un 20% en peso de como mínimo una resina de poliacrilato (A1),

(A2) entre un 0 y un 30% en peso de como mínimo un poliéster (A2),

15 (A3) entre un 0 y un 80% en peso de como mínimo una resina de poliuretano (A3) y

(A4) entre un 0 y un 10% en peso de como mínimo otro ligante (A4),

siendo la suma de las proporciones en peso de los componentes (A1) a (A4) del 100% en peso en cada caso.

20 Además de los poliésteres hidrófobos (C) esenciales de la invención y los ligantes (A), el componente (I) puede contener como ingrediente (D) cualquier pigmento y/o material de carga habitual para lacas en proporciones entre un 0 y un 60% en peso con respecto al componente (I). Se pueden utilizar los pigmentos habituales para materiales de revestimiento acuosos, que no reaccionan con agua o no se disuelven en agua, y también los pigmentos empleados habitualmente en los materiales de revestimiento convencionales. Los pigmentos pueden consistir en compuestos
25 inorgánicos u orgánicos y pueden ser de efecto decorativo y/o de coloración. Por consiguiente, gracias a esta diversidad de pigmentos adecuados, el material de revestimiento según la invención asegura una amplitud de aplicación universal y posibilita la realización de numerosos tonos de color.

Como pigmentos de efecto decorativo (D) se pueden utilizar pigmentos de copos metálicos como bronce de
30 aluminio comerciales, bronce de aluminio cromados de acuerdo con el documento DE-A-36 36 183, y bronce de acero fino comerciales, y también pigmentos de efecto no metálico, por ejemplo pigmentos de brillo perlino o de interferencia. Como ejemplos de pigmentos de coloración inorgánicos adecuados se mencionan dióxido de titanio, óxidos de hierro, amarillo sicotrans y hollín. Como ejemplos de pigmentos de coloración orgánicos adecuados se
35 mencionan azul indantreno, rojo cromofotal, naranja irgazin y verde heliogen. Como ejemplos de materiales de carga adecuados se mencionan creta, sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos como talco o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, nanopartículas o materiales de carga orgánicos como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o serrín de madera.

El componente (I) puede contener como ingrediente adicional (F) al menos un disolvente orgánico, dado el caso
40 diluible con agua. Estos disolventes también pueden participar en la reacción con el componente reticulante (II) y, en consecuencia, actuar como diluyentes reactivos (E).

Disolventes (F) adecuados son, por ejemplo, los compuestos ya mencionados en relación con la preparación de
45 las resinas de poliacrilato (A1) (véase más arriba). También son adecuados ésteres, cetonas, cetoésteres, glicol éteres como etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol éter, glicol éteres como etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol ésteres, o ésteres de glicol éteres como propionato de etoxietilo e isopropoxipropanol. También entran en consideración disolventes alifáticos y aromáticos como dipenteno, xileno o Shellsol[®].

Los disolventes (F) pueden consistir además, parcial o totalmente, en compuestos oligoméricos de bajo peso mo-
50 lecular, que pueden ser o no reactivos frente al componente reticulante (II). Siempre que sean reactivos, se trata de diluyentes reactivos (E).

Diluyentes reactivos (E) adecuados son, por ejemplo, los anteriormente descritos.

55 En caso dado, el componente (I) contiene como ingrediente (G) al menos un agente de neutralización.

Agentes de neutralización (G) adecuados para grupos funcionales que se pueden transformar en cationes (i) son,
60 por ejemplo, ácidos orgánicos e inorgánicos como los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, fórmico, acético, láctico, dimetilolpropiónico o cítrico.

Como ejemplos de agentes de neutralización (G) adecuados para grupos funcionales que se pueden transformar
65 en aniones (ii) se mencionan amoníaco, sales amónicas, por ejemplo carbonato o bicarbonato de amonio, y también aminas, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tributilamina, dimetilanilina, dietilanilina, trifetilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, metildietanolamina, trietanolamina y similares. La neutralización puede tener lugar en fase orgánica o acuosa. Preferentemente, como agente de neutralización (G) se utiliza dimetiletanolamina.

La cantidad total de agente de neutralización (G) utilizada en el material de revestimiento según la invención se
elige de tal modo que se neutralicen de 1 a 100 equivalentes, preferentemente de 50 a 90 equivalentes, de los grupos

ES 2 272 274 T3

funcionales (i) o (ii) del ligante (A). El agente de neutralización (D) se puede añadir al componente (I), (II) y/o (III). No obstante, el agente de neutralización (D) se añade preferentemente al componente (III).

5 El componente (I) puede contener como ingrediente (H) al menos un aditivo de control de reología. Aditivos de control de reología adecuados son, por ejemplo, los dados a conocer en los documentos de patente WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas reticuladas, como las publicadas por ejemplo en el documento EP-A-0 008 127; filosilicatos inorgánicos como silicatos de aluminio-magnesio, filosilicatos de sodio-magnesio y de sodio-magnesio-flúor-litio de tipo montmorillonita; ácidos silícicos como aerosiles; o polímeros sintéticos con grupos iónicos y/o de efecto asociativo, como alcohol polivinílico, poli(met)acrilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido maleico y sus derivados, o uretanos o poliacrilatos etoxilados modificados de forma hidrófoba. Preferentemente, como aditivos de control de reología se utilizan poliuretanos.

15 El componente (I) puede contener además como mínimo otro aditivo para lacas (H) habitual. Como ejemplos de este tipo de aditivos se mencionan:

- absorbentes UV;
- captadores de radicales;
- 20 - catalizadores para la reticulación;
- aditivos de deslizamiento (slip);
- 25 - inhibidores de polimerización;
- antiespumantes;
- emulsionantes, en particular emulsionantes no iónicos como alcanoles alcoxilados y polioles, fenoles y alquiflenoles, o emulsionantes aniónicos como sales alcalinas o sales amónicas de ácidos alcanóico, ácidos alcanosulfónicos y ácidos sulfónicos de alcanoles alcoxilados y polioles, fenoles y alquiflenoles;
- 30 - humectantes como siloxanos, compuestos con contenido en flúor, semiésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- 35 - agentes de adherencia;
- agentes de nivelación;
- 40 - agentes auxiliares filmógenos como derivados de celulosa;
- productos de apresto ignífugo;
- 45 - fotoiniciadores, como los fotoiniciadores de tipo Norrish II, cuyo mecanismo de acción se basa en una variante intramolecular de las reacciones de abstracción de hidrógeno, tal como se producen de múltiples formas en las reacciones fotoquímicas; véase, por ejemplo, Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición ampliada y revisada, Georg Thieme Verlag Stuttgart, Tomo 4, 1991.

50 En el manual "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, se describen otros ejemplos de aditivos (D) adecuados.

Evidentemente, dichos aditivos (H) también se pueden añadir por separado al material de revestimiento según la invención. En este caso, los aditivos (H) se designan como componente (IV).

55 El material de revestimiento según la invención puede contener además diluyentes reactivos (E) para el endurecimiento con radiación actínica.

60 Como diluyentes reactivos (E) endurecibles por radiación entran en consideración compuestos polifuncionales de bajo peso molecular etilénicamente insaturados. Como ejemplos de compuestos adecuados de este tipo se mencionan ésteres de ácido acrílico con polioles, como diacrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritrita o tetraacrilato de pentaeritrita; o productos de reacción de acrilatos de hidroxialquilo con poliisocianatos, en particular con poliisocianatos alifáticos.

65 Preferentemente, para preparar los materiales de revestimiento según la invención se utilizan componentes (I) que consisten en

- entre un 20 y un 90% en peso, preferentemente entre un 35 y un 80% en peso, de ligantes (A), en particular las resinas poliméricas u oligoméricas (A1), (A2) y/o (A3);

ES 2 272 274 T3

- entre un 1 y un 40% en peso, preferentemente entre un 3 y un 30% en peso, en especial entre un 5 y un 25% en peso y en particular entre un 10 y un 20% en peso, de poliésteres hidrófobos (C);
- entre un 0 y un 60% en peso de como mínimo un pigmento y/o un material de carga (D);
- entre un 0 y un 60% en peso de como mínimo un diluyente reactivo (E) para el endurecimiento térmico y en caso dado para el endurecimiento con radiación actínica;
- entre un 0 y un 50% en peso, preferentemente entre un 10 y un 40% en peso, de como mínimo un disolvente orgánico (F), dado el caso diluible con agua;
- entre un 0 y un 20% en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 10% en peso, de como mínimo un agente de neutralización (G);
- entre un 0 y un 30% en peso, preferentemente entre un 2 y un 20% en peso, de como mínimo un aditivo auxiliar y/o adicional (H) habitual (aditivo para laca); y
- entre un 0 y un 80% en peso de como mínimo uno de los ingredientes descritos más abajo endurecibles con radiación actínica;

siendo la suma de las proporciones en peso de los componentes del 100% en peso en cada caso.

Otro ingrediente esencial del material de revestimiento según la invención consiste en como mínimo un reticulante (B) que está incluido en el componente (II).

Los reticulantes (B) consisten en como mínimo un diisocianato y/o poliisocianato (B) disuelto o disperso en uno o más disolventes orgánicos, dado el caso diluibles con agua.

El componente poliisocianato (B) consiste en poliisocianatos orgánicos, en particular los denominados poliisocianatos de laca, con grupos isocianato libres unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática. Preferentemente se utilizan poliisocianatos con 2 a 5 grupos isocianato por molécula y con viscosidades de 100 a 10.000, preferentemente de 100 a 5.000 y - siempre que esté prevista una mezcla manual de los componentes (I), (II) y (III) - en particular de 100 a 2.000 mPas (a 23°C). Dado el caso también se pueden añadir a los poliisocianatos pequeñas cantidades de disolventes orgánicos, preferentemente del 1 al 25% en peso con respecto al poliisocianato puro, para mejorar así la incorporación del isocianato y dado el caso reducir su viscosidad a un valor dentro de los márgenes arriba indicados. Disolventes adecuados como aditivos para los poliisocianatos son, por ejemplo, acetato de metoxipropilo o propionato de etoxietilo, amil metil cetona o acetato de butilo. Además, los poliisocianatos pueden estar modificados de forma hidrófila o hidrófoba del modo habitual y conocido.

Por ejemplo en "Methoden der organischen Chemie" Houben-Weyl, tomo 14/2, 4ª Edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, páginas 61 a 70, y en la publicación de W. Siefken, Liebigs Annalen de Chemie, tomo 562, páginas 75 a 136, se describen ejemplos de poliisocianatos (B) adecuados. Por ejemplo, son adecuados los isocianatos y/o los prepolímeros de poliuretano con contenido en grupos isocianato mencionados en la descripción de las resinas de poliuretano (A3), que se pueden preparar mediante la reacción de polioles con un exceso de poliisocianatos y que preferentemente tienen baja viscosidad.

Otros ejemplos de poliisocianatos (B) adecuados son prepolímeros de poliuretano con contenido en grupos isocianato que se pueden preparar mediante la reacción de polioles con un exceso de poliisocianatos y que preferentemente tienen baja viscosidad. También se pueden utilizar poliisocianatos que presenten grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminoxadiazindona, uretano, urea y/o uretdiona. Los poliisocianatos que presentan grupos uretano se obtienen, por ejemplo, mediante reacción de una parte de los grupos isocianato con polioles, por ejemplo con trimetilolpropano y glicerina. Preferentemente se emplean poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, en particular diisocianato de hexametileno, diisocianato de hexametileno dimerizado y trimerizado, diisocianato de isoforona, 2-isocianatopropilciclohexil-isocianato, dicitlohexilmetano-2,4'-diisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos tales como los distribuidos por la firma Henkel con el nombre comercial DDI 1410, 1,8-diisocianato-4-isocianatometiloctano, 1,7-diisocianato-4-isocianatometilheptano o 1-isocianato-2-(3-isocianatopropil)ciclohexano, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos tales como los distribuidos por la firma Henkel con el nombre comercial DDI 1410, 1,8-diisocianato-4-isocianatometiloctano, 1,7-diisocianato-4-isocianatometilheptano o 1-isocianato-2-(3-isocianatopropil)ciclohexano, o mezclas de estos poliisocianatos.

De forma totalmente preferente se utilizan poliisocianatos (B) con grupos de uretdiona y/o isocianurato y/o grupos alofanato o mezclas de estos poliisocianatos (B) basados en diisocianato de hexametileno, tales como los formados por oligomerización catalítica de diisocianato de hexametileno utilizando catalizadores adecuados. Por lo demás, el componente poliisocianato también puede consistir en cualquier mezcla de los poliisocianatos (B) libres mencionados a modo de ejemplo.

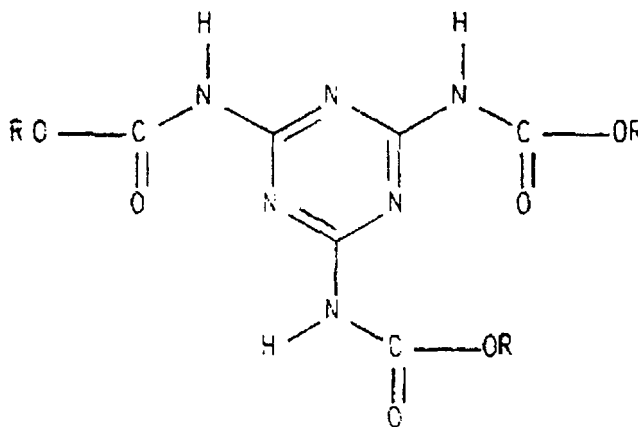
ES 2 272 274 T3

El material de revestimiento según la invención puede contener además reticulantes libres de grupos isocianato (B'). Dependiendo de su reactividad, éstos pueden estar contenidos en los componentes (I), (II) y/o (III); lo esencial es que los reticulantes (B') no influyan negativamente en la estabilidad de almacenamiento del componente correspondiente, por ejemplo por una reticulación prematura. Por consiguiente, los especialistas pueden seleccionar de forma sencilla las combinaciones adecuadas de reticulantes (B') por una parte y de componentes (I), (II) y/o (III) por otra.

Reticulantes (B') adecuados son, por ejemplo, diisocianatos y/o poliisocianatos bloqueados basados en los diisocianatos y/o poliisocianatos (B) anteriormente mencionados. Como ejemplos de agentes de bloqueo adecuados se mencionan monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos como alcohol metílico, butílico, octílico, láurico, ciclohexanol o fenilcarbinol; hidroxilaminas como etanolamina; oximas como metil etil cetoxima, acetoxima o ciclohexanonoxima; aminas como dibutilamina o diisopropilamina; compuestos CH-ácidos como diésteres de ácido malónico o acetoacetato de etilo; heterociclos como dimetilpirazol; y/o lactamas como épsilon-caprolactama. En el documento de patente US-A-4,444,954 se indican otros ejemplos de agentes de bloqueo adecuados. Estos reticulantes (B') pueden estar contenidos en los componentes (I), (II) y/o (III).

Otros ejemplos de reticulantes (B') adecuados son poliepóxidos (F'), en particular todos los poliepóxidos alifáticos y/o cicloalifáticos y/o aromáticos conocidos, por ejemplo basados en bisfenol A o bisfenol F. Como poliepóxidos (F') también son adecuados, por ejemplo, los poliepóxidos que se pueden obtener en el mercado bajo las denominaciones Epikote® de la firma Shell, Denacol® de la firma Nagase Chemicals Ltd., Japón, por ejemplo Denacol EX-411 (pentaeritrita poliglicidil éter), Denacol EX-321 (trimetilolpropano poliglicidil éter), Denacol EX-512 (poliglicerol poliglicidil éter) y Denacol EX-521 (poliglicerol poliglicidil éter). Estos reticulantes (B') pueden estar contenidos en los componentes (I) y/o (III).

Como reticulantes (B') también se pueden utilizar tris(alcoxicarbonilamino)triazinas de fórmula general



Estos reticulantes (B') pueden estar contenidos en los componentes (I) y/o (III).

En los documentos de patente US-A-4,939,213, US-A-5,084,541 o EP-A-0 624 577 se describen ejemplos de tris(alcoxicarbonilamino)triazinas (B') adecuadas. Principalmente se utilizan tris(metoxi-), tris(butoxi-) y/o tris(2-etilhexo-xicarbonilamino)triazinas.

Son ventajosos los ésteres mixtos metilo-butilo, los ésteres mixtos butilo-2-etilhexilo y los butil ésteres. En comparación con los metil ésteres puros, éstos tienen la ventaja de una mejor solubilidad en masas poliméricas fundidas y también presentan menor tendencia a la cristalización.

También se pueden utilizar resinas aminoplásticas, por ejemplo resinas de melamina, como reticulantes (B'). En este contexto se puede emplear cualquier resina aminoplástica adecuada para lacas cubrientes transparentes o lacas transparentes, o una mezcla de resinas aminoplásticas de este tipo. Principalmente entran en consideración las resinas aminoplásticas habituales y conocidas cuyos grupos metilol y/o metoximetilo están desfuncionalizados en parte mediante grupos carbamato o alofanato. En los documentos de patente US-A-4,710,542 y EP-B-0 245 700 y en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, tomo 13, páginas 193 a 207, se describen reticulantes de este tipo. Estos reticulantes (B') pueden estar contenidos en los componentes (I) y/o (III).

Otros ejemplos de reticulantes (B') adecuados son beta-hidroxialquilamidas como N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxietil)adipamida o N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxipropil)adipamida. Estos reticulantes (B') pueden estar contenidos en los componentes (I) y/o (III).

Otros ejemplos de reticulantes (B') adecuados son polianhídridos. Un polianhídrido adecuado es, por ejemplo, anhídrido polisuccínico.

ES 2 272 274 T3

Otros ejemplos de reticulantes (B') adecuados son siloxanos, principalmente siloxanos con como mínimo un grupo trialcóxisilano o dialcóxisilano. Estos reticulantes (B') pueden estar contenidos en los componentes (I) y/o (II).

5 Los poliisocianatos (B) se utilizan ventajosamente en una cantidad de como mínimo un 70% en peso, en especial en una cantidad entre un 80 y un 100% en peso, con respecto al peso total de los reticulantes (B) y (B') en el material de revestimiento según la invención.

10 Además, el componente (II) puede contener los ingredientes (F) y (H) del componente (I), excepto que en este caso se utilizan ingredientes que no reaccionan con grupos isocianato.

15 Preferentemente, para preparar los materiales de revestimiento según la invención se utilizan componentes (II) que consisten en

(B) entre un 50 y un 100% en peso, preferentemente entre un 60 y un 90% en peso, de como mínimo un reticulante,

(F) entre un 0 y un 50% en peso, preferentemente entre un 10 y un 40% en peso, de como mínimo un disolvente orgánico, dado el caso diluible con agua, y

20 (H) entre un 0 y un 20% en peso, preferentemente entre un 0 y un 10% en peso, de como mínimo una sustancia auxiliar y/o adicional habitual (aditivo para laca),

siendo la suma de las proporciones en peso de los ingredientes del 100% en peso en cada caso.

25 Otro ingrediente esencial del material de revestimiento según la invención consiste en el componente (III).

De acuerdo con la invención, este componente (III) contiene agua o consiste en agua. De acuerdo con la invención resulta ventajoso que el componente (III) contenga otros ingredientes adecuados aparte de agua.

30 Ingredientes adecuados son, por ejemplo, los ligantes (A) descritos detalladamente más arriba, en particular los ligantes (A) que contienen

(i) grupos funcionales que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización, y/o grupos catiónicos

35 o

(ii) grupos funcionales que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización, y/o grupos aniónicos,

40 y/o

(iii) grupos hidrófilos no iónicos.

45 Entre éstos, los ligantes (A1), (A2) y/o (A3) disueltos o dispersos en agua son especialmente ventajosos y, en consecuencia, se utilizan de forma especialmente preferente.

Si el componente (I) contiene ligantes (A) que son poco o nada solubles o dispersables en agua, es recomendable utilizar sobre todo los ligantes (A1), (A2) y/o (A3) disueltos o dispersos en agua.

50 No obstante, los ligantes (A) también se pueden encontrar en forma de suspensión espesa de polvo. En este caso, los reticulantes adicionales (B') pueden estar contenidos en las partículas de la suspensión espesa de polvo. Las suspensiones espesas de polvo son habituales y conocidas y se describen por ejemplo en los documentos de patente EP-A-0 652 264, US-A-4,268,542, DE-A-196 13 547 o DE-A-195 18 392.

55 Además, el componente (III) también puede contener como mínimo uno de los diluyentes reactivos (E) anteriormente descritos.

60 De forma totalmente preferente, para preparar el material de revestimiento según la invención se utilizan componentes (III) que consisten en

- entre un 20 y un 90% en peso, preferentemente entre un 30 y un 85% en peso, de agua;

65 - entre un 5 y un 80% en peso, preferentemente entre un 10 y un 60% en peso, de ligantes (A), en particular de las resinas poliméricas u oligoméricas (A1), (A2) y/o (A3), en forma dispersa o disuelta en agua;

- entre un 0 y un 20% en peso, preferentemente entre un 1 y un 10% en peso, de como mínimo un agente de neutralización (G); y

ES 2 272 274 T3

- entre un 0 y un 20% en peso, preferentemente entre un 2 y un 10% en peso, de como mínimo una sustancia auxiliar y/o adicional habitual (H) (aditivo para laca);

siendo la suma de las proporciones en peso de los ingredientes del 100% en peso en cada caso.

5

El componente (III) que contiene los ligantes (A) dispersos en agua, en particular los ligantes (A1), (A2) y/o (A3) dispersos en agua, se puede producir, por una parte, preparando los ingredientes en disolventes orgánicos, neutralización subsiguiente de los grupos ácidos, en particular los grupos carboxilo, con el agente de neutralización (G), y por último incorporación de los ingredientes neutralizantes en agua desionizada, y, por otra parte, mediante polimerización en emulsión de los materiales monoméricos de los ligantes (A) en agua.

10

Preferentemente, en primer lugar se preparan los componentes (A1), (A2) y/o (A3) en disolventes orgánicos, a continuación se neutralizan y por último se dispersan en agua en su forma neutralizada como dispersión secundaria.

15

Para la preparación de la forma dispersa en agua de las resinas de poliacrilato (A1), la polimerización se lleva a cabo en el disolvente orgánico, preferentemente en varias etapas, con alimentaciones independientes de monómeros y de iniciador. De forma totalmente preferente, la resina de poliacrilato (A1) se prepara de acuerdo con el procedimiento de dos etapas anteriormente descrito, de la siguiente manera:

20

1. una mezcla de (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6) o una mezcla de parte de los componentes (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6) se polimeriza en un disolvente orgánico;
2. después de añadir como mínimo un 60% en peso de la mezcla compuesta por (a1), (a2), (a4), (a5) y en caso dado (a6), se añade (a3) y el resto existente, en caso dado, de los componentes (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6), y se continúa la polimerización; y
3. una vez concluida la polimerización, dado el caso se neutraliza, como mínimo parcialmente, la resina de poliacrilato (A1) obtenida.

25

30

Agentes de neutralización (G) adecuados para el paso 3 son, por ejemplo, amoníaco, las sales amónicas y aminas ya descritas en relación con la preparación del componente (I), pudiendo realizarse la neutralización en fase orgánica o acuosa. La cantidad total de agentes de neutralización (G) utilizada para la neutralización del componente (A1) se elige de tal modo que se neutralicen de 1 a 100 equivalentes, preferentemente de 50 a 90 equivalentes, de los grupos ácidos del ligante (A1).

35

Como ingredientes (A2) en el componente (III) se utilizan preferentemente poliésteres (A2) preparados mediante un procedimiento en dos etapas, donde, en primer lugar, se prepara un poliéster con contenido en grupos hidroxilo con un índice OH de 100 a 300 mg KOH/g, un índice de acidez inferior a 10 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número Mn de 500 a 2.000 dalton, el cual después se somete a reacción, en una segunda etapa, con un anhídrido de ácido carboxílico, para obtener el poliéster (A2) deseado. La cantidad de anhídrido de ácido carboxílico se elige de tal modo que el poliéster obtenido presente el índice de acidez deseado.

40

Una vez finalizada la reacción, el poliéster (A2) se neutraliza como mínimo parcialmente utilizando de nuevo los agentes de neutralización (G) ya descritos en relación con la preparación del componente (I). La neutralización puede tener lugar en fase orgánica o acuosa.

45

Preferentemente, para preparar las resinas de poliuretano (A3) para el componente (III), en primer lugar se prepara un prepolímero que presenta grupos isocianato, a partir de éste se prepara después la resina de poliuretano (A3) mediante otra reacción, preferentemente de prolongación de cadena.

50

Una vez finalizada la polimerización, la resina de poliuretano obtenida se neutraliza como mínimo parcialmente, por ejemplo utilizando de nuevo como agente de neutralización (G) adecuado amoníaco, las sales amónicas y aminas ya descritas en relación con la preparación del componente (I). La neutralización puede tener lugar en fase orgánica o acuosa.

55

Como componentes (A4) dado el caso adicionalmente presentes son adecuados todos los ligantes diluibles con agua y/o dispersables en agua y compatibles con el resto de los ingredientes del componente (III), por ejemplo resinas de poliuretano acriladas y/o poliésteracrilatos.

60

Después de su preparación, los ligantes (A) diluibles con agua y/o dispersables en agua arriba descritos, en particular los ligantes (A1), se pueden secar, por ejemplo mediante secado por atomización o liofilización, y almacenar por separado. Para la preparación del material de revestimiento según la invención, éstos se pueden añadir principalmente al componente (III) en forma de un componente (V) sólido particulado fino.

65

Además, el material de revestimiento según la invención puede contener hasta un 40% en peso, con respecto a su cantidad total, de ingredientes (J) endurecibles con radiación actínica, en particular radiación UV y/o haz electrónico. Éstos pueden estar presentes en los componentes (I), (II) y/o (III), en particular en el componente (I). La ventaja de ello

ES 2 272 274 T3

consiste en que los materiales de revestimiento según la invención son endurecibles térmicamente y/o endurecibles por radiación.

Como ingredientes (J) entran en consideración en principio todos los compuestos oligoméricos y poliméricos de bajo peso molecular endurecibles con radiación actínica, tal como los utilizados habitualmente en el campo de los materiales de revestimiento endurecibles por UV o por haz electrónico. Estos materiales de revestimiento endurecibles por radiación contienen normalmente como mínimo uno y preferentemente varios ligantes endurecibles por radiación, en particular basados en prepolímeros etilénicamente insaturados y/u oligómeros etilénicamente insaturados, dado el caso uno o más diluyentes reactivos (E) y dado el caso uno o más fotoiniciadores (H).

Ventajosamente, como ingredientes (J) se utilizan ligantes endurecibles por radiación. Como ejemplos de ligantes (J) endurecibles por radiación adecuados se mencionan copolímeros (met)acrílicos con funcionalidad (met)acrilo, poliésteracrilatos, poliésteracrilatos, poliésteres insaturados, epoxiacrilatos, uretanoacrilatos, aminoacrilatos, acrilatos de melamina, acrilatos de silicona y sus metacrilatos correspondientes. Preferentemente se utilizan ligantes (N) que estén libres de unidades estructurales aromáticas. Por consiguiente, preferentemente se emplean (met)acrilatos de uretano y/o poliéster(met)acrilatos, en especial uretanoacrilatos alifáticos.

Los componentes (I), (II) y (III), y en caso dado también (IV) y (V), se utilizan para preparar los materiales de revestimiento según la invención preferentemente en cantidades tales que la relación en equivalentes de los grupos hidroxilo del ligante (A) y también de los poliésteres hidrófobos (C) a utilizar según la invención y en caso dado del diluyente reactivo (E), con respecto a los grupos reticulantes del reticulante (B) y en caso dado (B') oscile entre 1:2 y 2:1, preferentemente entre 1:1,2 y 1:1,5.

Además, los materiales de revestimiento según la invención presentan preferentemente un contenido total de

- poliésteres hidrófobos (C) esenciales de la invención de entre un 1 y un 40% en peso, preferentemente entre un 2 y un 30% en peso;
- ligantes (A) de entre un 10 y un 70% en peso, preferentemente entre un 20 y un 60% en peso;
- reticulantes (B) de entre un 5 y un 40% en peso, preferentemente entre un 10 y un 30% en peso;
- pigmentos y/o materiales de carga (D) de entre un 0 y un 50% en peso, preferentemente entre un 0 y un 30% en peso;
- diluyentes reactivos (E) de entre un 0 y un 30% en peso;
- disolventes orgánicos (F) de entre un 5 y un 25% en peso, preferentemente entre un 7 y un 20% en peso;
- agua de entre un 20 y un 60% en peso, preferentemente entre un 25 y un 50% en peso;
- aditivos para laca habituales (H) de entre un 0 y un 10% en peso; y también
- ingredientes (J) endurecibles con radiación actínica de entre un 0 y un 40% en peso;

en cada caso con respecto al peso total del material de revestimiento según la invención.

La preparación del componente (I) se realiza de acuerdo con métodos conocidos por los especialistas, mediante mezcla y en caso dado dispersión de los ingredientes individuales. Por ejemplo, la incorporación de los pigmentos de coloración (D) suele llevarse a cabo mediante molienda (dispersión) de los pigmentos correspondientes en uno o más ligantes. La molienda de los pigmentos se realiza con ayuda de dispositivos habituales, por ejemplo molinos de perlas y de arena.

La preparación de los componentes (II), (III) y en caso dado (IV) también se lleva a cabo de acuerdo con métodos bien conocidos por los especialistas, mediante mezcla o dispersión de los ingredientes individuales.

Los materiales de revestimiento según la invención se preparan principalmente mediante el siguiente procedimiento de mezcla a partir de los componentes (I), (II), (III) y dado el caso (IV) y/o (V):

Para preparar los materiales de revestimiento según la invención en primer lugar se mezclan los componentes (I) y (II), preferentemente estos componentes (I) y (II) no contienen ningún agente de neutralización (G). Después se añade a esta mezcla en caso dado el componente (IV). A continuación, la mezcla así obtenida se añade al componente (III) que contiene el agente de neutralización (G) y el material de revestimiento obtenido se mezcla, o después el componente (III) que contiene el agente de neutralización (G) se añade a la mezcla así obtenida.

Además, el material de revestimiento según la invención se puede preparar de forma análoga al procedimiento recién descrito, pero en este caso el agente de neutralización (G) no está incluido en el componente (III), sino que se añade independientemente antes de la adición del componente (III).

Por otra parte, el material de revestimiento según la invención también se puede preparar mezclando el componente (I) en primer lugar con el agente de neutralización (G). Evidentemente, en lugar de realizar esta mezcla también se puede utilizar un componente (I) que ya contenga el agente de neutralización (G). El componente (I) así obtenido se mezcla después con el componente (II) y en caso dado el componente (IV) (mezcla simultánea o sucesiva con (II) y en caso dado (IV)). A continuación, la mezcla obtenida se añade al componente (III) o se mezcla con el componente (III) y el material de revestimiento según la invención obtenido en cada caso se homogeneiza mediante dispersión.

Si se utilizan exclusivamente ligantes (A) con contenido en grupos hidrófilos no iónicos (iii), se suprimen los agentes de neutralización (G).

Los materiales de revestimiento según la invención se pueden aplicar mediante los métodos de aplicación habituales, por ejemplo por pulverización, con rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión o aplicación a rodillo, sobre cualquier sustrato imprimado o no imprimado.

Los sustratos pueden ser de metal, madera, plástico, vidrio, cerámica o papel, o contener estos materiales en forma de materiales compuestos. Preferentemente consisten en piezas de carrocerías de automóviles o componentes industriales, incluyendo contenedores de metal, o en muebles.

El sustrato puede estar provisto de una imprimación. En el caso de los plásticos se trata de una hidroimprimación, que se endurece antes de la aplicación del material de revestimiento según la invención, en particular de la laca base acuosa o la laca transparente. En el caso de los metales, en particular piezas de carrocerías de automóviles, se trata de las lacas de inmersión electroforética endurecidas habituales y conocidas sobre las que se aplica y ahorna un material de carga.

Si se utilizan en el lacado de reparación de automóviles, los materiales de revestimiento según la invención se endurecen normalmente a temperaturas inferiores a 120°C, preferentemente a temperaturas de como máximo 80°C. Si se utilizan en el lacado en serie de automóviles, también se emplean temperaturas de endurecimiento más altas.

Si los materiales de revestimiento según la invención también contienen ingredientes (J) endurecibles con radiación actínica, se pueden endurecer adicionalmente con luz UV o haz electrónico de la forma habitual y conocida.

Para el endurecimiento se pueden utilizar los métodos habituales y conocidos como calentamiento en horno de ventilación forzada, irradiación con lámparas IR y en caso dado también con lámparas UV.

Por consiguiente, los materiales de revestimiento según la invención son extraordinariamente adecuados para la producción de lacados monocapa o multicapa transparentes o pigmentados, para el lacado inicial y el lacado de reparación de automóviles, el lacado industrial, incluyendo *coil coating* y *container coating*, el lacado de plásticos y el lacado de muebles. Los materiales de revestimiento según la invención se utilizan principalmente como lacas transparentes, lacas base acuosas, lacas cubrientes lisas o imprimaciones o materiales de carga en el lacado inicial y de reparación de automóviles.

En el caso de la producción de lacados multicapa, los materiales de revestimiento según la invención se pueden aplicar ventajosamente de acuerdo con el procedimiento húmedo-sobre-húmedo (procedimiento *base coat-clear coat*) como laca base y también como laca transparente.

Ejemplos y Ensayo Comparativo VI

Ejemplo de Preparación 1

Preparación de una resina de poliacrilato 1

En un reactor de acero adecuado para la polimerización equipado con alimentador de monómeros, de iniciador, dispositivos de medida de temperatura, calefacción por aceite y condensador de reflujo, se introdujeron 402,7 partes en peso de propionato de etoxietilo (EEP) y se calentaron a 130°C. A continuación se añadió uniformemente y de forma dosificada, bajo agitación, a lo largo de dos horas y media, una mezcla de 50 partes en peso de estireno, 20,5 partes en peso de metacrilato de metilo, 26,6 partes en peso de metacrilato de laurilo, 56,9 partes en peso de acrilato de hidroxietilo, 41,4 partes en peso de acrilato de terc-butilo y 46,1 partes en peso de metacrilato de butilo. La alimentación de iniciador comenzó simultáneamente con esta alimentación. La solución de iniciador (21,2 partes en peso de hexanoato de terc-butilperoxietilo en 34,6 partes en peso de EEP) se añadió uniformemente a la mezcla de reacción de forma dosificada y paralelamente a la primera alimentación. A continuación, la mezcla de reacción se calentó durante una hora a 130°C.

A continuación se añadió de forma dosificada, a 130°C, a lo largo de una hora y media, una mezcla monomérica consistente en 30 partes en peso de estireno, 12,3 partes en peso de metacrilato de metilo, 16 partes en peso de metacrilato de laurilo, 72,3 partes en peso de acrilato de hidroxietilo, 27,6 partes en peso de metacrilato de butilo, 24,9 partes en peso de acrilato de terc-butilo y 18,3 partes en peso de ácido acrílico. Al mismo tiempo comenzó la alimentación de una mezcla de iniciador consistente en 25,7 partes en peso de EEP y 15,7 partes en peso de hexanoato de terc-butilperoxietilo. La alimentación de iniciador continuó a lo largo de dos horas.

ES 2 272 274 T3

Después, la mezcla de reacción se calentó a 130°C durante dos horas y después se separó el EEP por destilación en vacío a 100°C, hasta alcanzar un contenido en sólidos de un 80% en peso. Después de añadir 40,2 partes en peso de butilglicol a 60°C, el contenido en sólidos se ajustó a un 75% en peso con EEP.

- 5 Se obtuvo la resina de poliacrilato 1 con un índice de acidez de 30 mg KOH/g y una viscosidad de 3,5 dPas (al 55% en EEP).

Ejemplo de Preparación 2

10

Preparación de un precursor de resina de poliéster 2

15 En un reactor de acero adecuado para reacciones de policondensación se cargaron 297,2 partes en peso de neopentilglicol éster de ácido hidroxipivalónico, 32,8 partes en peso de anhídrido ftálico, 346,4 partes en peso de ácido isoftálico, 5,7 partes en peso de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 133,5 partes en peso de neopentilglicol y 11,2 partes en peso de ciclohexano. A continuación, la carga se calentó y el agua de condensación se retiró de forma continua, hasta alcanzar un índice de acidez de 3,5 mg KOH/g. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 60°C y el contenido en sólidos se ajustó al 80% en peso con metil etil cetona. La resina de poliéster 2 resultante presentaba una viscosidad de 3,5 dPas (23°C, al 60% en EEP).

20

Ejemplo de Preparación 3

Preparación de una resina de poliuretano 3 dispersa en agua

25

30 En un reactor de acero adecuado para la síntesis de resinas de poliuretanos se cargaron 264,7 partes en peso del precursor de resina de poliéster del Ejemplo de Preparación 2, 2,3 partes en peso de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 24,4 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico y 112,4 partes en peso de diisocianato de *m*-tetrametilxilileno, y la mezcla se dejó reaccionar a una temperatura de producto de 82°C hasta alcanzar un contenido constante en isocianato. Después se añadieron 36,2 partes en peso de trimetilolpropano de una vez y la mezcla se siguió calentando hasta que terminó la reacción. A continuación se añadieron 44,5 partes en peso de metil etil cetona. Después de 30 minutos de agitación, la mezcla se neutralizó con 13 partes en peso de dimetiletanolamina. La resina de poliuretano resultante se dispersó en 480 partes en peso de agua desionizada calentada a 60°C. A continuación, la metil etil cetona se separó por destilación en vacío. La dispersión de poliuretano resultante se ajustó a un contenido en sólidos de un 40% en peso con agua desionizada. La dispersión resultante estaba libre de partículas de gel, era homogénea y presentaba un índice de acidez de 30 mg KOH/g de resina sólida y un pH de 7,2.

35

Ejemplo de Preparación 4

40

Preparación de una dispersión de resina de poliacrilato 4

45 En un reactor de acero adecuado para la polimerización equipado con alimentador de monómeros y de iniciador, dispositivos de medida de temperatura, calefacción por aceite y condensador de reflujo, se introdujeron 94 partes en peso de metil isobutil cetona y se calentaron a 110°C. A continuación se añadió uniformemente y de forma dosificada, bajo agitación, a lo largo de tres horas, una mezcla de 32,9 partes en peso de estireno, 38,3 partes en peso de metacrilato de metilo, 22,0 partes en peso de metacrilato de laurilo, 49,5 partes en peso de metacrilato de hidroxietilo y 43,9 partes en peso de metacrilato de butilo. La alimentación de iniciador comenzó simultáneamente con esta alimentación. La solución de iniciador (11,3 partes en peso de hexanoato de terc-butilperoxietilo en 25,8 partes en peso de metil isobutil cetona) se añadió uniformemente a la mezcla de reacción de forma dosificada y paralelamente a la primera alimentación. A continuación, la mezcla de reacción se calentó durante una hora a 110°C.

50

55 A continuación se añadió de forma dosificada, a 110°C, a lo largo de una hora y media, una mezcla monomérica consistente en 14,1 partes en peso de estireno, 16,4 partes en peso de metacrilato de metilo, 9,4 partes en peso de metacrilato de laurilo, 52,4 partes en peso de metacrilato de hidroxietilo, 18,8 partes en peso de metacrilato de butilo y 15,9 partes en peso de ácido acrílico. Al mismo tiempo comenzó la alimentación de una mezcla de iniciador consistente en 16,6 partes en peso de metil isobutil cetona y 7,5 partes en peso de hexanoato de terc-butilperoxietilo. La alimentación de iniciador continuó a lo largo de dos horas.

60

65 Después, la mezcla de reacción se calentó a 110°C durante dos horas. Una vez transcurrido este tiempo se añadieron 17,5 partes en peso de dimetiletanolamina. La mezcla de reacción resultante se dispersó a 80°C en 149,5 partes en peso de agua desionizada y se mantuvo a 80°C durante una hora. A continuación se añadieron 330 partes en peso de agua desionizada y la metil isobutil cetona se separó por destilación en vacío.

60

65 La dispersión de resina de poliacrilato 4 resultante se ajustó a un contenido en sólidos de un 40% en peso con agua desionizada. Presentaba un pH de 7,5 y un índice de acidez de 40 mg KOH/g de resina sólida.

ES 2 272 274 T3

Ejemplo de Preparación 5

Preparación de un poliéster hidrófobo 5 a utilizar según la invención

5 En un reactor de acero se cargaron 308 partes en peso de anhídrido hexahidroftálico y 134 partes en peso de trimetilolpropano y se calentaron a 150°C. A continuación se añadieron uniformemente de forma dosificada, a lo largo de una hora, 457 partes en peso de glicidil éster del ácido Versatic® (Cardura® E 10). La mezcla de reacción se mantuvo a 150°C hasta alcanzar un índice de acidez < 3 mg KOH/g. El poliéster 5 resultante se ajustó a 120°C a un contenido en sólidos de un 80% en peso con acetato de butilglicol. La viscosidad de la solución era de aproximadamente 28
10 dPas.

Ejemplo de Preparación 6

15 *Preparación de un poliéster hidrófobo 6 a utilizar según la invención*

Un mol de ácido málico se sometió a reacción con dos moles de glicidil éster del ácido Versatic® (Cardura® E 10) hasta alcanzar un índice de acidez < 3 mg KOH/g. El éster de ácido málico 6 resultante se mezcló con acetato de butilglicol, con lo que se obtuvo una solución al 80% en peso.
20

Ejemplo 1

Preparación y utilización de un material de revestimiento según la invención 1

25

1.1 Preparación del componente (I)

Para preparar el componente (I) se mezclaron entre sí los siguientes ingredientes con un agitador (600 r.p.m.):

30

58,0 partes en peso de la resina de poliacrilato 1 del Ejemplo de Preparación 1;

16 partes en peso del poliéster hidrófobo 5 del Ejemplo de Preparación 5;

35

11,5 partes en peso de acetato de butilglicol;

2,4 partes en peso de EEP;

7,5 partes en peso de un humectante comercial (Tensid S de la firma Biesterfeld, al 50% en butilglicol);

40

1 parte en peso de un agente de nivelación basado en un copolímero de dimetilsiloxano modificado con poliéter (Byk^R 331 de la firma Byk Gulden);

0,8 partes en peso de un fotoprotector HALS comercial (Tinuvin^R 292 de la firma Ciba); y

45

0,8 partes en peso de un absorbente UV comercial (Tinuvin^R 1130 de la firma Ciba).

1.2 Preparación del componente (II)

50

Para preparar el componente (II) se mezclaron entre sí 51,2 partes en peso de Desmodur® VPLS 2025/1 (poliisocianato trimérico basado en diisocianato de hexametileno de la firma Bayer), 15,3 partes en peso de Desmodur® VPLS 2102 (poliisocianato basado en diisocianato de hexametileno - alofanato de la firma Bayer) y 33,5 partes en peso de acetato de butilglicol.

55

1.3 Preparación del componente (III)

Para preparar el componente (III) se mezclaron entre sí, bajo agitación, 37,9 partes en peso de agua desionizada, 0,2 partes en peso de dimetiletanolamina, 1,5 partes en peso de butilglicol, y 0,4 partes en peso de un espesante basado en poliuretano (Dapral® T210), 20 partes en peso de la dispersión de resina de poliacrilato 4 del Ejemplo de Preparación 4 y 40 partes en peso de la dispersión de resina de poliuretano 3 del Ejemplo de Preparación 3.
60

1.4 Preparación de una laca transparente según la invención

65

Para preparar la laca transparente según la invención, 25 partes en peso del componente (II) se incorporaron por agitación manual en 25 partes en peso del componente (I).

ES 2 272 274 T3

La mezcla resultante (I/II) se incorporó por agitación en 50 partes en peso del componente (III). Para ello se utilizó un agitador. La laca transparente según la invención 1.4 resultante se ajustó a viscosidad de pulverización por adición de 25 partes en peso de agua desionizada.

5

1.5 Producción de revestimientos según la invención y placas de prueba

10 Placas de acero fosfatadas que habían sido revestidas de la forma habitual y conocida con una laca de inmersión electroforética comercial y un material de carga comercial, se revistieron con una laca base acuosa de acuerdo con el documento de patente europea EP-A-0 279 813 con un espesor de 12 a 15 μm . La laca base acuosa se sometió a un secado previo durante cinco minutos a temperatura ambiente y durante diez minutos a 60°C. Después, sobre la capa de laca base acuosa se aplicó la laca transparente según la invención en dos pasos de pulverización con tres a cuatro minutos de tiempo de ventilación intermedia.

15 Las capas de laca resultantes se ventilaron durante 10 minutos a temperatura ambiente y se secaron durante 45 minutos a 60°C en un horno de ventilación forzada. Los lacados multicapa así obtenidos presentaban excelentes propiedades técnicas de aplicación. Los resultados de los ensayos correspondientes se muestran en la Tabla.

20 En este contexto se midieron el brillo a 20° y los velos grises según DIN 67530 con un medidor Microglass Haze de la firma Byk-Gardner.

Ejemplo 2

25 *Producción y utilización del material de revestimiento según la invención 2*

Se repitió el Ejemplo 1, pero en este caso el poliéster hidrófobo 5 del Ejemplo de Preparación 5 no estaba incluido en el componente (I), sino en el componente (III). Se obtuvieron excelentes propiedades técnicas de aplicación iguales a las del Ejemplo 1.

30

Ejemplo 3

35 *Producción y utilización del material de revestimiento según la invención 3*

Se repitió el Ejemplo 1, pero en lugar del poliéster hidrófobo 5 del Ejemplo de Preparación 5 utilizado en dicho ejemplo se empleó el poliéster hidrófobo 6 del Ejemplo de Preparación 6. Se obtuvieron los mismos resultados ventajosos que en el Ejemplo 1.

40

Ejemplo 4

Producción y utilización del material de revestimiento según la invención 4

45 Se repitió el Ejemplo 2, pero en este caso el poliéster hidrófobo 6 del Ejemplo de Preparación 6 no estaba incluido en el componente (I), sino en el componente (III). Se obtuvieron excelentes propiedades técnicas de aplicación iguales a las del Ejemplo 1.

50 Ensayo comparativo VI

Producción del material de revestimiento VI no correspondiente a la invención

55 Se repitió el Ejemplo 1, pero no se utilizó ningún poliéster hidrófobo a utilizar según la invención y en lugar del componente (I) del Ejemplo 1 se utilizó el siguiente componente (I):

74 partes en peso de la resina de poliácrlato 1 del Ejemplo de Preparación 1;

60

10 partes en peso de acetato de butilglicol;

5,9 partes en peso de EEP;

7,5 partes en peso de un humectante comercial (Tensid S de la firma Biesterfeld, al 50% en butilglicol);

65

1 parte en peso de un agente de nivelación basado en un copolímero de dimetilsiloxano modificado con poliéter (Byk^R 331 de la firma Byk Gulden);

0,8 partes en peso de un fotoprotector HALS comercial (Tinuvin^R 292 de la firma Ciba); y

ES 2 272 274 T3

0,8 partes en peso de un absorbente UV comercial (Tinuvin^R 1130 de la firma Ciba).

Los resultados de ensayo obtenidos se comparan con los del Ejemplo 1 en la Tabla. Dicha comparación demuestra que el material de revestimiento según la invención resulta ventajoso.

5

TABLA

Propiedades técnicas de aplicación del material de revestimiento I según la invención de acuerdo con el Ejemplo 1 y del material de revestimiento VI no correspondiente a la invención de acuerdo con el Ensayo Comparativo VI

10

Propiedad	Ejemplo 1	Ensayo Comparativo VI
15 Brillo	88	87
Velos grises	9,8	11,5
20 Espesor de capa (μm)	50	50
Límite de burbujas (placa en cuña)		
Secado: 45 minutos, 60°C	75 μm	50 μm
25 Secado: temperatura ambiente 12 horas	100 μm	75 μm
Aspecto óptico (visual)	Muy transparente	Transparente
30 Nivelación (visual)	Muy buena	Buena

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Material de revestimiento endurecible térmicamente o térmicamente y con radiación actínica consistente en como mínimo tres componentes que incluye

(I) un componente que contiene como mínimo una resina oligomérica o polimérica con grupos funcionales que reaccionan frente a grupos isocianato, como ligante (A);

(II) un componente que contiene como mínimo un poliisocianato, como reticulante (B); y

(III) un componente que contiene agua,

caracterizado porque los componentes (I) y/o (III) contienen como mínimo un poliéster hidrófobo (C) de bajo peso molecular y/u oligomérico, esencialmente no ramificado, con como mínimo dos grupos hidroxilo en su molécula, un índice OH de 56 a 500 mg KOH/g, un índice de acidez < 10 mg KOH/g y un peso molecular promedio en número Mn de 300 a 2.000 dalton.

2. Material de revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el poliéster hidrófobo de bajo peso molecular y/u oligómero, esencialmente no ramificado, tiene la fórmula general 1



donde las variables tienen el siguiente significado:

R = un grupo alcanodifilo(C₁-C₂₀), alquenodifilo(C₂-C₂₀), cicloalcanodifilo(C₄-C₂₀) o (C₄-C₂₀)cicloalquenodifilo, arilideno(C₆-C₁₂) bivalente sustituido o no sustituido o un grupo arilalquilo(C₆-C₂₀), arillqueno(C₆-C₂₀), arilcicloalquilo(C₆-C₂₀) o arilcicloalqueno(C₆-C₂₀) bivalentes; o un grupo bivalente alifático, cicloalifático, acíclico o cíclico olefinicamente insaturado, aromático, alifático-aromático, cicloalifático-aromático, acíclico-insaturado-aromático o cíclico-insaturado-aromático, sustituido o no sustituido, que contiene como mínimo un grupo éster de ácido carboxílico;

R¹ = un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo(C₁-C₂₀), alqueno(C₂-C₂₀), cicloalquilo(C₄-C₁₂) o cicloalqueno(C₄-C₁₂), arilo(C₆-C₁₂) o arilalquilo(C₆-C₂₀), arilalqueno(C₆-C₂₀), arilcicloalquilo(C₆-C₂₀), arilcicloalqueno(C₆-C₂₀), alquilarilo(C₆-C₂₀), alquilarileno(C₆-C₂₀), cicloalquilarilo(C₆-C₂₀), cicloalquilarileno(C₆-C₂₀), alquilocicloalquilo(C₆-C₂₀), alquilocicloalqueno(C₆-C₂₀), alquilocicloalquilo(C₆-C₂₀), alquilocicloalqueno(C₆-C₂₀), cicloalquilarileno(C₆-C₂₀) o cicloalquilarileno(C₆-C₂₀), monovalente, sustituido o no sustituido.

3. Material de revestimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** porque el grupo R contiene como mínimo un grupo hidroxilo.

4. Material de revestimiento según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizado** porque el grupo R¹ está sustituido en particular con como mínimo uno de los siguientes sustituyentes:

-F, -Cl, -Br, -I, -CN, -NO₂,

-OH, OR², -SH, -SR², -NH₂, -NHR², -N(NR²)₂ y/o -OOC-R², teniendo la variable R² el mismo significado que R¹ excepto hidrógeno.

5. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado** porque el grupo R¹ consiste en un grupo metilo sustituido de forma simple, en particular un grupo metilo sustituido de forma simple con -OOC-R², siendo el grupo R² en particular un grupo alquilo(C₄-C₁₂).

6. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque los grupos funcionales que reaccionan frente a grupos isocianato consisten en grupos hidroxilo.

7. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el componente (III) contiene como mínimo un ligante (A).

8. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque el componente (I) contiene como mínimo un ligante (A) soluble o dispersable en agua y/o el componente (III) contiene como mínimo un ligante (A) soluble o dispersable en agua.

9. Material de revestimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque los ligantes (A) contienen

(i) grupos funcionales que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización, y/o grupos catiónicos, en particular grupos sulfonio;

ES 2 272 274 T3

o

(ii) grupos funcionales que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización, y/o grupos aniónicos, en particular grupos ácido carboxílico y/o carboxilato;

y/o

(iii) grupos hidrófilos no iónicos, en particular grupos de poli(alquilen éter).

10. Material de revestimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque los ligantes (A) contienen grupos ácido carboxílico y/o grupos carboxilato (ii).

11. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque en el componente (III) una parte de los ligantes (A) o todos los ligantes (A) se encuentran como partículas en una suspensión espesa de polvo.

12. Material de revestimiento según la reivindicación 10 u 11, **caracterizado** porque los componentes (I) y/o (III) contienen como ligantes (A)

(A1) como mínimo un copolímero de acrilato (A1) con contenido en grupos hidroxilo y grupos ácido carboxílico y/o carboxilato, soluble o dispersable en uno o más disolventes orgánicos, dado el caso diluibles con agua, con un peso molecular promedio en número Mn entre 1.000 y 30.000 dalton, un índice OH de 40 a 200 mg KOH/g y un índice de acidez de 5 a 150 mg KOH/g; y/o

(A2) como mínimo una resina de poliéster (A2) hidrófila dispersable en agua que contiene grupos hidroxilo y grupos ácido carboxílico y/o carboxilato, soluble o dispersable en uno o más disolventes orgánicos, dado el caso diluibles con agua, con un peso molecular promedio en número Mn entre 1.000 y 30.000 dalton, un índice OH de 30 a 250 mg KOH/g y un índice de acidez de 5 a 150 mg KOH/g; y/o

(A3) como mínimo una resina de poliuretano (A3) con contenido en grupos hidroxilo y grupos ácido carboxílico y/o carboxilato, soluble o dispersable en uno o más disolventes orgánicos, dado el caso diluibles con agua, con un peso molecular promedio en número Mn entre 1.000 y 30.000 dalton, un índice OH de 20 a 200 mg KOH/g y un índice de acidez de 5 a 150 mg KOH/g.

13. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado** porque los componentes (I), (II) y/o (III) contienen como reticulante adicional (B') al menos un compuesto epóxido con como mínimo dos grupos epóxido por molécula, como mínimo una resina aminoplástica, como mínimo un poliisocianato bloqueado, como mínimo una tris(alcoxicarbonilamino)triazina, como mínimo un siloxano, como mínimo un polianhídrido y/o como mínimo una beta-hidroxialquilamida.

14. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado** porque presenta

(V) un componente sólido en partículas finas que contiene como mínimo un ligante (A) sólido de partículas finas soluble o dispersable en agua.

15. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque los poliésteres (C) de bajo peso molecular se pueden preparar por reacción de ácidos hidroxidicarboxílicos con epóxidos, en particular con epóxidos que contienen grupos glicidilo.

16. Material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado** porque los poliésteres (C) oligómeros se pueden preparar por reacción de ácidos dicarboxílicos con dioles, trioles o tetroles y reacción de los poliésteres resultantes con epóxidos, en particular con epóxidos que contienen grupos glicidilo.

17. Material de revestimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque la relación molar entre los grupos hidroxilo y los grupos carboxilo en el caso de los dioles es de aproximadamente 1,0, en el caso de los trioles es de aproximadamente 1,5, y en el caso de los tetroles es de aproximadamente 2,0.

18. Utilización del material de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17 para la producción de lacados monocapa o multicapa transparentes o pigmentados, para el lacado inicial o de reparación de automóviles, el lacado industrial, incluyendo *coil coating* (revestimiento de bobinas) y *container coating* (revestimiento de contenedores), el lacado de plásticos y el lacado de muebles.

19. Utilización según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el material de revestimiento acuoso se utiliza como laca transparente, laca base acuosa, laca cubriente lisa o imprimación o material de carga en el lacado inicial y de reparación de automóviles.