



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 689**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03014563 .5**

86 Fecha de presentación : **07.07.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1382623**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2004**

54 Título: **Agentes aglutinantes acuosos.**

30 Prioridad: **19.07.2002 AT A 1100/2002**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

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

73 Titular/es: **Cytec Surface Specialties Austria GmbH**
Bundesstrasse 175
8402 Werndorf, AT

72 Inventor/es: **Feola, Roland;**
Kuttler, Ulrike y
Gmoser, Johann

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Agentes aglutinantes acuosos.

5 El invento se refiere a agentes aglutinantes acuosos. Además, se refiere a la utilización de éstos para la formulación de barnices de curado en horno, que también a unas temperaturas de curado en horno comparativamente bajas proporcionan barnices de relleno resistentes a la grava para el barnizado de automóviles.

10 En la bibliografía de patentes ya se describen agentes aglutinantes para barnices de relleno de automóviles, que se distinguen por una alta resistencia a la grava.

15 Así, el documento de solicitud de patente alemana DE-A-41.42.816 describe un agente de revestimiento acuoso, que contiene un producto de reacción a base de una resina de uretano con un contenido de grupos ácidos y una resina de poliéster con un contenido de grupos hidroxilo, en mezcla con un poliisocianato bloqueado, no diluible con agua, y con una resina amínica como otro agente reticulante adicional.

20 En el documento de patente austriaca AT-B 408.657 se describe un producto de condensación a base de una resina que tiene grupos carboxilo y de una resina que tiene grupos hidroxilo, en combinación con un agente endurecedor, que consiste en una mezcla de un isocianato bloqueado, insoluble en agua, y de un isocianato modificado de modo hidrófilo.

25 En el documento AT-B 408.658 se describe una combinación del producto de condensación arriba mencionado con un agente endurecedor, que contiene un isocianato sin bloquear, insoluble en agua, así como una resina de aminoplasto, parcialmente eterificada, hidrófila.

En el documento AT-B 408.659 se describe la adición de un poliéster de bajo peso molecular, insoluble en agua, rico en grupos hidroxilo, a los productos de condensación arriba mencionados.

30 En el documento de patente alemana DE 199.30.555 C1 se describe una composición acuosa de revestimiento, que se puede emplear como barniz de relleno, y que, de acuerdo con las reivindicaciones, contiene un componente agente aglutinante (A) con funciones hidroxilo que tiene un contenido de grupos uretano, dispersable en agua, un componente agente aglutinante (B) que tiene un contenido de grupos uretano, dispersable en agua, que tiene grupos de isocianatos bloqueados, una resina de aminoplasto (C) dispersable en agua, eventualmente un poliéster (D) con funciones hidroxilo, dispersable en agua, y eventualmente usuales aditivos (E) para barnices.

35 En el documento de solicitud europea EP-A-1.199.342, finalmente, se describen especiales hidroxietanos diluibles con agua, como resinas para añadir a las mezclas, realizándose que de este modo se elevan manifiestamente tanto la proporción en masa de materiales sólidos de la forma suministrada del agente aglutinante, como también de la existente en el barniz. Sorprendentemente, se encontró en este caso que tales resinas para añadir a las mezclas mejoran también la resistencia a la grava.

40 Todos los sistemas arriba mencionados, no obstante, siguen necesitando mejoramiento. Así, los requisitos constantemente crecientes de la industria del automóvil no siempre se satisfacen con los mencionados sistemas. Como nuevo requisito, se ha sumado a esto en particular la disminución de la temperatura de curado en horno, desde la de alrededor de 160 a 170°C en el momento actual hasta la de aproximadamente 140°C, con una seguridad frente a la combustión inferior hasta de aproximadamente 130°C, y con una calidad constantemente alta de los barnices endurecidos.

45 Se encontró por fin, que por medio de una adición de hidroxietanos C, que se pueden preparar por reacción de compuestos hidroxílicos plurifuncionales "blandos" y flexibles Ca con isocianatos plurifuncionales "duros" Cb, a productos de condensación AB de resinas B que contienen grupos hidroxilo y de resinas A que contienen grupos ácidos, y a combinaciones de estas mezclas con agentes endurecedores D, que son eficaces ya a unas temperaturas de curado en horno correspondientemente bajas, de 130 a 140°C, son accesibles unos agentes aglutinantes, que al curar en horno ya en un intervalo de temperaturas de 130 a 140°C conducen a unos revestimientos tales que, junto a unas buenas propiedades generales (allround), presentan una excelente resistencia a la grava.

50 El invento se refiere por lo tanto a unos agentes aglutinantes acuosos que contienen productos de condensación AB de resinas A que contienen grupos ácidos y de resinas B que contienen grupos hidroxilo, hidroxietanos C y agentes endurecedores D, que son eficaces ya a unas temperaturas a partir de 120°C, caracterizados porque los productos de condensación AB están contenidos en una proporción en masa, referida a la suma de las masas de los componentes A, B y C, de 60% a 95%, y porque los hidroxietanos C tienen unos eslabones componentes que se derivan de compuestos hidroxílicos plurifuncionales Ca con por lo menos 4 átomos de carbono, realizándose que una parte de los átomos de carbono puede ser reemplazada por átomos de oxígeno (en forma de enlaces de éter) o por grupos de éster, y con por lo menos dos grupos hidroxilo, que de manera preferida están situados en los extremos, referido a la longitud más larga de la molécula, seleccionados entre 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, y sus homólogos superiores, di(etilenglicol) y tri(etilenglicol) y sus oligómeros superiores, di(propilenglicol), y tri(propilenglicol) y sus oligómeros superiores, así como poli(caprolactona-dioles), y unos eslabones componentes que se derivan de isocianatos plurifuncionales Cb, seleccionados entre isocianatos de la fórmula $R(NCO)_n$, siendo R un radical cicloalifático, alifático-policíclico, aro-

mático-alifático-ramificado o aromático con n funciones, estando unidos en el último caso los grupos de isocianatos a diferentes núcleos, y n es por lo menos de 2.

Por los conceptos de flexible y respectivamente “blando” se entienden en este contexto aquellos compuestos hidroxílicos Ca, que contienen una cadena alifática con por lo menos 4, preferiblemente por lo menos 5, y en particular por lo menos 6 átomos de carbono, pudiendo eventualmente una parte de los átomos de carbono ser reemplazada por átomos de oxígeno o grupos de éster, y no incluyéndose en el cálculo las ramificaciones eventualmente presentes. Se prefieren los compuestos dihidroxílicos. Conforme al invento, se seleccionan 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y sus homólogos superiores, di(etilenglicol), tri(etilenglicol) y oligómeros superiores, di(propilenglicol), tri(propilenglicol) y oligómeros superiores, tal como se ofrecen por ejemplo la entidad Interorgana en la “serie ®Placel L”. Se pueden utilizar también mezclas de estos compuestos hidroxílicos.

Por los conceptos de rígidos y respectivamente “duros” se entienden aquellos isocianatos plurifuncionales Cb de la fórmula $R(NCO)_n$, en los cuales el radical R está constituido o bien de modo cicloalifático, alifático-policíclico, aromático-alifático-ramificado o aromático, realizándose en el último caso que los grupos de isocianatos están unidos a diferentes núcleos aromáticos. Se prefieren diisocianatos ($n = 2$). Dentro de este conjunto entran por ejemplo isoforesona-diisocianato, norbornano-diisocianato, dicitclohexilmetano-diisocianato, tetrametil-xililen-diisocianato, difenilmetano-diisocianato, 4,4'-diisocianato-difenilo así como 1,5-naftaleno-diisocianato. Se pueden utilizar también mezclas de estos isocianatos.

Los hidroxiuretanos C están constituidos preferiblemente de una manera estrictamente lineal - este es el caso cuando se utilizan exclusivamente dioles como componente Ca y diisocianatos como componente Cb. Con el fin de alcanzar un determinado grado de reticulación, lo cual puede ser eventualmente ventajoso, se pueden utilizar conjuntamente en ciertas proporciones (en cada caso hasta en un 10% de la cantidad material de los productos de partida (eductos) difuncionales) también polioles, preferiblemente trioles Ca' como parte constituyente del componente Ca, y/o isocianatos Cb' con más de 2 grupos de isocianatos por molécula como parteconstituyente del componente Cb. Estas sustancias con mayor funcionalidad no deben cumplir entonces ya la definición de “duras/blandas”, que antes se menciona. Entre el gran número de polioles Ca' apropiados se han de mencionar, por ejemplo, trimetilol-propano, trimetilol-etano, di(trimetilol-propano), eritritol, pentaeritritol, sorbitol y poli(caprolactona-trioles) (la serie ®Placel 300, de la entidad Interorgana). Como isocianatos Cb' con una funcionalidad de más de 2 son apropiados p.ej. un hexametilen-diisocianato trimerizado (®Desmodur N3300, de la entidad Bayer, con aproximadamente 3 grupos NCO por molécula) y un difenilmetano-diisocianato oligómero con aproximadamente 2,3 grupos NCO por molécula (®Desmodur VL, de la entidad Bayer).

La presencia de grupos hidroxilo en el hidroxiuretano C es garantizada por el hecho de que la cantidad material de los grupos hidroxilo del componente Ca es siempre mayor que la de los grupos de isocianatos del componente Cb en la mezcla de productos de partida.

Al realizar la síntesis de los hidroxiuretanos C se procede de manera preferida disponiendo previamente el compuesto hidroxílico Ca, o respectivamente una mezcla de compuestos hidroxílicos Ca, y dejando afluir a 50 hasta 130°C, mediando agitación, el isocianato plurifuncional Cb o respectivamente una mezcla de isocianatos plurifuncionales Cb, de tal manera que la exoterma permanezca bien dominable. Después del final de la adición, la masa de reacción se mantiene a una temperatura elevada todavía durante tanto tiempo, hasta que ya no sea detectable ningún grupo de isocianato o casi ningún grupo de isocianato.

Los hidroxiuretanos C preparados de esta manera se pueden elaborar ulteriormente en una forma exenta de disolventes, como una masa fundida, o disueltos en un apropiado disolvente como resina para añadir a las mezclas. Puesto que estas resinas para añadir a las mezclas son solamente limitadamente solubles en agua, si es que lo son, para la preparación de agentes aglutinantes diluibles con agua deben ser “llevadas consigo” por el condensado soluble en agua a base de resinas que contienen grupos hidroxilo y grupos carboxilo (véanse los documentos AT-B 408.657 y AT-B 408.658), es decir deben ser emulsionadas por éste en agua.

Mediante una apropiada elección de las relaciones estequiométricas de los productos de partida Ca y Cb así como de su funcionalidad, siempre y cuando que se empleen productos de partida con funcionalidad mayor que dos, se puede influir sobre el grado de polimerización del hidroxiuretano. De manera preferida, se pretende un intervalo, en el que se establece un índice de Staudinger (designado anteriormente como índice de viscosidad límite o viscosidad intrínseca) de por lo menos 4 hasta como máximo 25 cm³/g. La elección del grado de polimerización más favorable en un caso dado, depende, por un lado, de la compatibilidad con el condensado en cada caso utilizado, y por consiguiente de la estabilidad de la dispersión del agente aglutinante, y, por otro lado, naturalmente también de las propiedades técnicas para barnices que se han conseguido (aplicabilidad, calidad superficial, etc.). El grado de polimerización en cada caso más favorable del hidroxiuretano debe ser evaluado para cada caso particular. Preferiblemente, los hidroxiuretanos C tienen un índice de Staudinger de 4 a 19 cm³/g, medido en dimetil-formamida como disolvente a 23°C.

Los agentes aglutinantes solubles en agua, acabados de preparar, contienen, junto a los hidroxiuretanos C mencionados, los condensados AB arriba mencionados, que se describen detalladamente en el documento AT-B 408.657. Estos productos de condensación AB a base de una resina A que tiene grupos ácidos y de una resina B que tiene grupos hidroxilo, presentando la resina A preferiblemente un índice de ácido de 100 a 230 mg/g, en particular de 120 a 160 mg/g, y presentando la resina B preferiblemente un índice de hidroxilo de 50 a 500 mg/g, en particular de 60

ES 2 266 689 T3

a 350 mg/g, tienen preferiblemente un índice de ácido de 25 a 75 mg/g, en particular de 30 a 50 mg/g. Su índice de Staudinger ("índice de viscosidad límite" medido en dimetil-formamida como disolvente a 23°C) es usualmente de 10 a 20 cm³/g, en particular de 12 a 19 cm³/g, y de manera especialmente preferida de 13 a 18 cm³/g.

- 5 La proporción de la masa de los hidroxiuretanos C en la suma de las masas de los productos de condensación AB y del hidroxiuretano C, está situada entre 5 y 40% (de 5 a 40 cg/g, indicándose en cada caso las masas de las porciones de materiales sólidos). Preferiblemente, la proporción en masa de C es de 10 a 35 cg/g, en particular de 15 a 30 cg/g.

10 Para la preparación del producto de condensación AB, los componentes A y B se emplean preferiblemente en una relación de masas de 10 por 90 a 80 por 20, en particular de 15 por 85 a 40 por 60. Los productos de condensación AB se preparan a partir de los componentes polihidroxílicos B y de los componentes poliacílicos A en condiciones de condensación, es decir a una temperatura de 80 a 180°C, de manera preferida entre 90 y 170°C, preferiblemente en presencia de aquellos disolventes, que forman azeótropos con el agua formada al realizar la condensación. La condensación se prosigue hasta tanto que los productos de condensación AB tengan los índices de ácido arriba mencionados.

15 Después de una neutralización por lo menos parcial de los remanentes grupos carboxilo (se neutraliza preferiblemente de un 10 a 80% de los grupos carboxilo, de manera especialmente preferida de un 25 a 70%) los productos de condensación AB son dispersables en agua. Durante la condensación se puede observar que la masa de reacción, inicialmente turbia, se clarifica y forma una fase homogénea.

20 Las resinas A con grupos ácidos se seleccionan preferiblemente entre resinas de poliésteres A1, resinas de poliuretanos A2, los denominados aceites de maleatos A3, ácidos grasos y mezclas de ácidos grasos A4 que se han injertado con ácidos carboxílicos insaturados, las resinas de acrilatos A5 así como las resinas epoxídicas A6 modificadas con ácido fosfórico o con ácidos fosfónicos. De manera preferida, el índice de ácido de las resinas A es de 100 a 230 mg/g, en particular de 70 a 160 mg/g. Su índice de Staudinger, medido en dimetil-formamida como disolvente a 23°C, es por lo general de aproximadamente 6,5 a 12 cm³/g, de manera preferida de 8 a 11 cm³/g.

Apropiadas resinas de poliésteres A1 se pueden preparar de una manera conocida a partir de polioles A11 y de ácidos policarboxílicos A12, realizándose que una parte, preferiblemente hasta un 25%, de la cantidad material de los polioles y de los ácidos policarboxílicos se puede reemplazar también por ácidos hidroxi-carboxílicos A13. Mediante elección apropiada del tipo y de la cantidad de los productos de partida A11 y A12 se asegura que el resultante poliéster tenga un número suficiente de grupos ácidos, correspondientemente al índice de ácido arriba indicado. Los polioles A11 se seleccionan preferiblemente entre los alcoholes alifáticos y cicloalifáticos con 2 a 10 átomos de carbono y en promedio con por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula; son apropiados en particular glicol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, di- y tri-(etilenglicol), di- y tri-(propilenglicol), glicerol, trimetilol-propano y trimetilol-etano. Apropriados ácidos policarboxílicos A12 son ácidos policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, tales como ácido adípico, ácido succínico, ácido ciclohexano-dicarboxílico, ácido ftálico, los ácidos isoftálico y tereftálico, ácido trimelítico y ácido trimésico, así como ácido benzofenona-tetracarboxílico. En tales casos se pueden emplear también compuestos que tienen tanto grupos de ácidos carboxílicos como también grupos de ácidos sulfónicos, tales como por ejemplo el ácido sulfo-isoftálico.

40 Apropiadas resinas de poliuretanos A2 se pueden preparar por reacción de polioles alifáticos A21 como se definen para A11, ácidos hidroxi-alcano-carboxílicos A22 con por lo menos un, preferiblemente dos, grupo(s) hidroxilo y con un grupo carboxilo que es menos reactivo en condiciones de esterificación en comparación con el ácido adípico; se emplean preferiblemente ácidos dihidroxi-monocarboxílicos seleccionados entre ácido dimetilol-acético, ácido dimetilol-butírico y ácido dimetilol-propiónico, compuestos oligómeros o polímeros A25 que tienen en promedio por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula, que se pueden seleccionar entre poliéter-polioles A251, poliéster-polioles A252, policarbonato-polioles A253, compuestos dihidroxi-alifáticos saturados e insaturados A254, que son obtenibles de una manera conocida por oligomerización o polimerización de dienos con 4 a 12 átomos de carbono, en particular butadieno, isopreno y dimetil-butadieno, y por subsiguiente funcionalización, así como isocianatos plurifuncionales A23, seleccionados preferiblemente entre isocianatos difuncionales aromáticos, cicloalifáticos, así como alifáticos lineales y ramificados, tales como toluilen-diisocianato, bis(4-isocianato-fenil)metano, tetrametil-xililen-diisocianato, isofozona-diisocianato, bis(4-isocianato-ciclohexil)metano, hexameten-diisocianato y 1,6-diisocianato-3,3,5- y -3,5,5-trimetil-hexano.

55 Se prefieren especialmente aquellas resinas de poliuretanos A2, que se pueden preparar por reacción de una mezcla de uno o varios polioles A21 con un ácido hidroxi-alcano-carboxílico A22 y con por lo menos un isocianato plurifuncional A23, que está bloqueado por lo menos parcialmente, de modo usual en más de 20%, de manera preferida en más de 35%, y en particular en 50% y más, con compuestos monohidroxílicos A24, seleccionados entre poli(alquilenglicol)-monoalquil-éteres HO-(R¹-O)_n-R², siendo R¹ un radical alquileo lineal o ramificado con 2 a 6, de manera preferida 2 a 4, átomos de carbono, y siendo R² un grupo alquilo con 1 a 8, de manera preferida 2 a 6, átomos de carbono, y siendo n un número entero de 1 a 40, y con oximas de cetonas alifáticas con 3 a 9 átomos de carbono. El grado de bloqueo se indica aquí como la proporción de los grupos de isocianatos bloqueados, referidos a los grupos de isocianatos (bloqueados y no bloqueados) que están presentes en total en el isocianato A23. Se prefiere además preparar las resinas de poliuretanos A2, haciendo reaccionar una mezcla de un isocianato plurifuncional y de un isocianato plurifuncional bloqueado del modo arriba descrito, con el ácido hidroxi-alcano-carboxílico A22 y con los polioles A21 y A25, escogiéndose las relaciones de mezcla de tal manera que en cada molécula de la resina de poliuretano A2 se presente en promedio uno o más de un grupo isocianato bloqueado situado en un extremo.

Como "aceite de maleato" A3 se designan los productos de reacción de aceites (secantes) A31 y de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados A32, especialmente ácidos dicarboxílicos. Como aceites A31 se emplean de manera preferida aceites secantes y semisecantes, tales como aceite de linaza, aceite de tall, aceite de colza, aceite de girasol y aceite de semillas de algodón, con unos índices de yodo de aproximadamente 100 a aproximadamente 180. Los ácidos carboxílicos insaturados A32 se seleccionan de tal manera que ellos, en las condiciones usuales, se injerten por radicales (después de la adición de agentes iniciadores o después de un calentamiento) sobre los aceites previamente dispuestos, con un rendimiento (proporción de los ácidos carboxílicos insaturados unidos con el aceite después de la reacción, referida a la cantidad empleada para la reacción) de por encima de un 50%. Es especialmente apropiado el ácido maleico en forma de su anhídrido, y además son apropiados el anhídrido de ácido tetrahidroftálico, los ácidos acrílico y metacrílico, así como los ácidos citracónico, mesacónico e itacónico.

Resinas A4 asimismo apropiadas son ácidos grasos o mezclas de ácidos grasos A41 que se han injertado con los ácidos insaturados mencionados dentro de A32, siendo accesibles estos últimos por saponificación de grasas en cantidades técnicas. Los apropiados ácidos grasos tienen por lo menos un doble enlace olefínico en la molécula, a modo de ejemplo se enumeran el ácido oleico, los ácidos linoleico y linolénico, el ácido ricinoleico y el ácido eláidico, así como las mencionadas mezclas técnicas de tales ácidos.

Otras apropiadas resinas A5 son las resinas ácidas de acrilatos, accesibles por copolimerización de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados A51 y de otros monómeros vinílicos o acrílicos A52. Los ácidos carboxílicos son los ya mencionados dentro de A32, y asimismo además ácido vinil-acético así como los ácidos crotonico e isocrotonico y los semiésteres de ácidos dicarboxílicos olefinicamente insaturados tales como p.ej. maleato y fumarato de monometilo. Apropiados monómeros A52 son los ésteres alquílicos de los ácidos acrílico y metacrílico, que tienen preferiblemente de 1 a 8 átomos de carbono en el grupo alquilo, (met)acrilonitrilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo con 2 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo, estireno, vinil-tolueno, así como ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos lineales y ramificados con 2 a 15 átomos de carbono, en particular acetato de vinilo y el éster vinílico de una mezcla de ácidos carboxílicos alifáticos ramificados, que tienen en promedio de 9 a 11 átomos de carbono. Es ventajosa también la copolimerización de los monómeros mencionados dentro de A51 y A52, en presencia de aquellos compuestos A53, que reaccionan con los ácidos carboxílicos insaturados mediando reacción por adición y formación de un compuesto copolimerizable con funciones carboxilo o hidroxilo. Tales compuestos son, por ejemplo, lactonas A531, que reaccionan con los ácidos carboxílicos A51 mediando apertura del anillo para dar un compuesto insaturado con funciones carboxilo, y epóxidos A532, en particular ésteres glicídlicos de ácidos alifáticos saturados ramificados en posición α , con 5 a 12 átomos de carbono, tales como el ácido neodecanoico o el ácido neopentanoico, que reaccionan con un grupo hidroxilo mediando reacción por adición con el ácido A51 para dar un compuesto copolimerizable. En tal caso, las cantidades materiales de los compuestos empleados han de dimensionarse de tal manera que se alcance el exigido índice de ácido. Si se dispone previamente este compuesto A53 y la polimerización se lleva a cabo de tal manera que se utilice este compuesto como (único) disolvente, entonces se obtienen resinas de acrilatos exentas de disolventes.

Las resinas epoxídicas modificadas con ácido fosfónico o ácidos fosfónicos, o los aductos de resinas epoxídicas y ácidos grasos A6, se preparan por reacción, preferiblemente en el seno de un disolvente, de ácido fosfórico o de ácidos fosfónicos orgánicos, que son por lo menos dibásicos, con resinas epoxídicas o aductos de resinas epoxídicas y ácidos grasos. En este caso, la cantidad material del ácido fosfórico o ácido fosfónico empleado se dimensionará usualmente de tal manera que todos los grupos de epóxido se consuman mediante la reacción con el ácido, y que esté a disposición todavía un número suficiente de grupos ácidos, también después de la reacción. La resina resultante tiene grupos hidroxilo (procedentes de la reacción del grupo de oxirano con la función de ácido), estando estos grupos hidroxilo situados en posición β con relación a la agrupación de éster, eventualmente grupos hidroxilo en los radicales unidos a modo de éteres del alcohol glicídlico procedente de la resina epoxídica, así como grupos ácidos de los ácidos fosfórico y respectivamente fosfónicos, que no se consumen mediante la reacción con el epóxido.

Como resinas B que contienen grupos hidroxilo se adecuan en particular poliésteres B1, resinas de acrilatos B2, resinas de poliuretanos B3 así como resinas epoxídicas B4. El índice de hidroxilo de las resinas B es por lo general de aproximadamente 50 a 500 mg/g, de manera preferida de aproximadamente 60 a 350 mg/g, y de manera especialmente preferida de 70 a 300 mg/g. Su índice de Staudinger, medido a 23°C en dimetil-formamida como disolvente, es de manera preferida de 8 a 13 cm³/g, en particular de 9,5 a 12 cm³/g.

Los poliésteres B1 se preparan, igual a como el componente A1, por policondensación; sólo que aquí el tipo y la cantidad de los productos de partida se han de escoger de tal manera que exista un exceso de grupos hidroxilo con respecto a los grupos ácidos, debiendo el producto de condensación tener el índice de hidroxilo arriba indicado. Esto se puede conseguir empleando alcoholes plurivalentes que tienen en promedio por lo menos dos, preferiblemente 2,1, grupos hidroxilo por molécula, con ácidos dicarboxílicos o con una mezcla de ácidos poli- y mono-carboxílicos que tienen en promedio como máximo dos, preferiblemente de 1,5 a 1,95, grupos ácidos por molécula. Otra posibilidad es la de emplear un correspondiente exceso de componentes hidroxílicos (polioles) B11 con respecto a los ácidos B12. Los polioles B11 y los ácidos plurifuncionales B12, que se hacen reaccionar en la reacción de policondensación para dar los poliésteres B1 que contienen grupos hidroxilo, se escogen a partir de los mismos grupos que los polioles A11 y los ácidos A12. Asimismo es posible aquí reemplazar una parte de los polioles y de los ácidos por hidroxiácidos, de manera correspondiente a A13. Se pretende en tal caso que el índice de ácido del componente B no esté situado por encima de 20 mg/g, y preferiblemente esté por debajo de 18 mg/g. El índice de ácido se puede disminuir, por ejemplo, haciendo que el poliéster B1 acabado de condensar, reaccione posteriormente con una pequeña cantidad de

alcoholes alifáticos univalentes A14 en condiciones de esterificación. En este caso, la cantidad de alcoholes A14 se ha de dimensionar de tal manera que ciertamente el índice de ácido disminuya por debajo del valor límite, pero el índice de Staudinger no disminuya por debajo del límite inferior mencionado. Apropriados alcoholes alifáticos son, por ejemplo, n-hexanol, 2-etil-hexanol, alcohol isodecílico y alcohol tridecílico.

Las resinas de acrilatos B2 que contienen grupos hidroxilo, son accesibles mediante una copolimerización, usualmente iniciada por radicales, de monómeros acrílicos B21 que contienen grupos hidroxilo, con otros monómeros vinílicos o acrílicos B22 sin tal funcionalidad. Ejemplos de los monómeros B21 son ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con polioles alifáticos, en particular dioles con 2 a 10 átomos de carbono, tales como los (met)acrilatos de hidroxietilo e hidroxipropilo. Ejemplos de los monómeros B22 son los ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico con 1 a 10 átomos de carbono en el grupo alquilo, tales como (met)acrilato de metilo, etilo, n-butilo y 2-etil-hexilo, (met)acrilonitrilo, estireno, vinil-tolueno, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 10 átomos de carbono, tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo. Se prefieren también aquellas resinas de acrilatos, que no se preparan como es usual en solución, sino según una polimerización en sustancia, disponiéndose previamente un compuesto cíclico líquido (véase más arriba, dentro de A53), que actúa como disolvente en la reacción de polimerización, y que, mediante apertura de anillo al realizar la reacción con uno de los monómeros empleados, forma un compuesto copolimerizable. Ejemplos de tales compuestos son ésteres glicídicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos ramificados en posición α , en particular los ácidos o bien las mezclas de ácidos, obtenibles comercialmente como ácido neopentanoico o ácido neodecanoico, y además lactonas tales como ϵ -caprolactona o δ -valerolactona. Si se emplean estos ésteres glicídicos, entonces es necesario emplear en el caso de la polimerización por lo menos una proporción equimolar con respecto a la cantidad material de los grupos de epóxido, de comonómeros que contienen grupos ácidos, tales como ácido (met)acrílico. Las lactonas se pueden emplear, mediando apertura del anillo, tanto con comonómeros que contienen grupos hidroxilo como también con comonómeros que contienen grupos ácidos.

Las resinas de poliuretanos B3 que contienen grupos hidroxilo, son accesibles de un modo conocido mediante una reacción por adición de polioles oligómeros o polímeros B31, seleccionados entre poliéster-polioles, poliéter-polioles, policarbonato-polioles y poliolefin-polioles, eventualmente dioles o polioles alifáticos B33 de bajo peso molecular con 2 a 12 átomos de carbono, tales como por ejemplo etilenglicol, 1,2- y 1,3-propilenglicoles, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, di- y tri-etilenglicoles y respectivamente -propilenglicoles, neopentilglicoles, trimetilol-propano, pentaeritritol, e isocianatos plurifuncionales B32, empleándose estos últimos en un defecto estequiométrico, de tal manera que el número de los grupos hidroxilo en la mezcla de reacción sea mayor que el de los grupos de isocianatos. Apropriados polioles son en particular compuestos dihidroxílicos oligómeros y polímeros con una masa molar media numérica M_n de aproximadamente 200 a 10.000 g/mol. Mediante una reacción de poliadición con isocianatos plurifuncionales, en particular difuncionales, éstos son constituidos hasta el valor pretendido para el índice de Staudinger de por lo menos 8 cm³/g, preferiblemente de por lo menos 9,5 cm³/g.

Resinas epoxídicas B4, que son accesibles por reacción de epiclorhidrina con dioles o polioles alifáticos o aromáticos, en particular bisfenol A, bisfenol F, resorcinol, novolacas o poli(oxialquilenglicoles) oligómeros con 2 a 4, de manera preferida con 3 átomos de carbono, en el grupo alquileo, presentan un grupo epóxido por cada molécula empleada de epiclorhidrina. En vez de la reacción de epiclorhidrina con dioles, las resinas epoxídicas apropiadas se pueden preparar también mediante la denominada reacción de avance a partir de diglicidil-éteres de dioles (tales como los arriba mencionados) o ésteres diglicídicos de ácidos orgánicos dibásicos con los mencionados dioles. Se pueden emplear aquí todas las resinas epoxídicas conocidas, siempre y cuando que cumplan la condición establecida para el índice de hidroxilo.

Las mezclas de agentes aglutinantes a base del condensado AB y de la resina C para añadir a las mezclas se combinan para la reticulación, de manera preferida, con resinas de aminoplastos D1 diluibles con agua, en particular con resinas de melamina. Se pueden utilizar de modo concomitante eventualmente, sin embargo, también apropiados poliisocianatos bloqueados D2 como componentes endurecedores, pudiendo ser su proporción en la masa de los agentes endurecedores empleados en total (en cada caso una proporción del material sólido) preferiblemente hasta de 30%, de manera especialmente preferida hasta de 15%. Mediante la adición de los hidroxiuretanos C a las mezclas se mejora considerablemente la resistencia a la grava de los agentes aglutinantes solubles en agua modificados de esta manera, pudiéndose endurecer los revestimientos producidos con ellos ya a unas temperaturas de 130 a 140°C. Asimismo, se mejora manifiestamente de modo sorprendente el brillo.

La resina de aminoplasto D1 se emplea preferiblemente en una forma parcial o totalmente eterificada. Son apropiadas en particular resinas de melamina tales como hexametoxi-metil-melamina, tipos eterificados con butanol o con mezclas de butanol y metanol, así como las correspondientes resinas de benzoguanamina, caprinoguanamina o acetoguanamina. Se prefieren resinas de melamina, que pueden estar eterificadas parcial o totalmente, siendo preferido el metanol como alcohol para la eterificación.

Apropriados isocianatos bloqueados D2 son accesibles por reacción de isocianatos aromáticos, alifáticos o aromático-alifáticos mixtos, plurifuncionales, con compuestos reactivos frente a isocianatos y monofuncionales, designados como agentes de bloqueo, siendo desdoblados estos productos de reacción a una temperatura elevada, es decir por encima de 120°C, preferiblemente ya por encima de 100°C, y en determinados casos ya a partir de 80°C, de nuevo en sus productos de partida, el isocianato y el agente de bloqueo. Durante el proceso de endurecimiento, el agente de bloqueo se libera y se puede desprender desde la película de barniz que todavía está incompletamente endurecida. Se prefieren isocianatos bloqueados, que son accesibles de un modo conocido a partir de diisocianatos tales como toluilen-diisocia-

nato, isofoforona-diisocianato, bis(4-isocianato-fenil)metano, 1,6-diisocianato-hexano, tetrametil-xililen-diisocianato, así como los alofanatos, biuretes o uretdionas que se forman a partir de éste, y usuales agentes de bloqueo. Éstos son, por ejemplo, alcoholes alifáticos lineales o ramificados con 3 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 2-etil-hexanol; fenoles tales como el fenol propiamente dicho; monoésteres de glicoles, pudiendo los glicoles ser alquilenglicoles monómeros u oligómeros tales como el glicol propiamente dicho, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, di- y tri-(etilenglicol), di- y tri-(propilenglicol), y estando seleccionado el ácido entre ácidos monocarboxílicos alifáticos con 1 a 10 átomos de carbono, preferiblemente ácido acético; monoéteres de glicoles, correspondiendo los glicoles a los arriba mencionados y estando seleccionado el componente de esterificación entre los alcoholes inferiores alifáticos con 1 a 8 átomos de carbono, preferiblemente butil-glicol; o cetoximas de cetonas alifáticas con 3 a 10 átomos de carbono, tales como por ejemplo la oxima de butanona. Se prefiere especialmente el empleo de 3,5-dimetil-pirazol como agente de bloqueo, puesto que éste no es tóxico y no se amarillea ni siquiera a unas temperaturas de 180°C y superiores. Los agentes de bloqueo se escogen de un modo usual de forma tal que la temperatura de separación esté situada entre 80 y 180°C. Se prefieren especialmente isocianatos bloqueados sobre la base de isofoforona-diisocianato y 1,6-diisocianato-hexano.

También es posible emplear isocianatos bloqueados hidrófilos. A este respecto se remite a la divulgación referente a esto del documento de patente austriaca AT-B 408.657, cuyo contenido de divulgación se introduce mediante esta referencia en la presente solicitud.

El invento se refiere además a barnices acuosos, que contienen los productos de condensación AB, los hidroxiuretanos C y agentes endurecedores D, así como pigmentos y materiales de carga, así como eventualmente otros aditivos tales como agentes humectantes, agentes contra la deposición, mejoradores de la fluidez, espesantes y agentes de igualación.

Con los agentes aglutinantes acuosos conformes al invento se pueden formular barnices acuosos, que conducen a revestimientos con un alto brillo y una alta capacidad de resistencia contra la grava. Tales barnices se emplean en particular para barnices de relleno de automóviles. La preparación de los barnices se efectúa de manera preferida mediante mezclamiento de los componentes AB y C, con partes de esta mezcla, mezclándose íntimamente la primera parte con pigmentos y materiales de carga así como aditivos para formar una pasta, que a continuación se formula por adición del resto de la mezcla de AB y C, del agente endurecedor D y eventualmente de otros aditivos y agua para dar el barniz acabado.

Mediante los siguientes Ejemplos se explica el invento con más detalle.

Ejemplos

En los siguientes Ejemplos, al igual que en el texto precedente, todos los datos con la unidad “%” significan proporciones en masa (cociente de la masa de la correspondiente sustancia y de la masa de la mezcla), siempre y cuando que no se indique otra cosa distinta. Los datos de concentraciones en “%” son proporciones en masa de la sustancia disuelta en la solución (masa de la sustancia disuelta, dividida por la masa de la solución). En los Ejemplos se utilizaron las siguientes abreviaturas (M: masa molar).

EP 380	Resina diepoxídica con un contenido específico de grupos de epóxido de aproximadamente 5,26 mol/kg (“peso equivalente de epóxido” EEW aproximadamente 190 g/mol)	
DGM	Di(etilenglicol)-dimetil-éter	
MIBK	Metil-isobutil-cetona	
TDI	Toluilen-diisocianato	M = 174 g/mol
HD	1,6-Hexanodiol	M = 118 g/mol
BD	1,4-Butanodiol	M = 90 g/mol
CD	Poli(caprolactona)diol*	M = 550 g/mol
DEG	Di(etilenglicol)	M = 106 g/mol
TPG	Tri(propilenglicol)	M = 192 g/mol
DPG	Di(propilenglicol)	M = 134 g/mol
TMP	Trimetilol-propano	M = 134 g/mol
IPDI	Isofoforona-diisocianato	M = 222 g/mol
DCHDI	Diciclohexilmetano-diisocianato	M = 262 g/mol
TMXDI	Tetrametil-xililen-diisocianato	M = 244 g/mol
THDI	Hexametilen-diisocianato trimerizado +	M = 575 g/mol

* ®Placel 205, de la entidad Interorgana

+ Desmodur N 3300, de Bayer

Preparación del componente C para añadir a las mezclas

C1: En un matraz de tres bocas, equipado con un agitador y un refrigerante de reflujo, se cargaron 236 g (2,0 moles) de 1,6-hexanodiol y 90 g (1,0 mol) de 1,4-butanodiol, y la mezcla se calentó a 80°C. A continuación, se añadieron mediando agitación, en el transcurso de dos horas, 444 g (2,0 moles) de isoforona-diisocianato. Mediando agitación intermitente, se dejó subir la temperatura en tal caso hasta 90°C. Después del final de la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 90°C todavía durante tanto tiempo, hasta que ya no se pudiera detectar ninguna cantidad más de isocianato libre (aproximadamente 2 h). Finalmente, se diluyó con metoxipropanol hasta llegar a una proporción en masa de materiales sólidos de aproximadamente 80% ("n.f.A", porciones no volátiles). Se obtuvo un producto con un índice de Staudinger ("índice de viscosidad límite" medido en dimetil-formamida a 23°C) de 5,5 cm³/g.

De una manera análoga a la realización arriba descrita, se prepararon otros dihidroxi-uretanos, véase la Tabla 1.

TABLA 1

Preparación de dihidroxi-uretanos

Resina para añadir	Compuesto dihidroxílico tipo n _H en moles m _H en g	Diisocianato tipo n _I en moles m _I en g	Índice de Staudinger J ₀ en cm ³ /g	Rendimiento de resina sólida m _v en g	Índice de hidroxilo en mg/g
C1	HD / 2,0 / 236 BD / 1,0 / 90	IPDI / 2,0 / 444	5,5	770	145
C2	BD / 2,0 / 180 CD / 1,0 / 550	DCHDI / 2,2 / 576	8,9	1.306	69
C3	DEG / 2,0 / 212 CD / 0,5 / 275	DCHDI / 1,5 / 393	4,8	880	127
C4	HD / 2,2 / 260 TPG / 0,8 / 154	IPDI / 2,0 / 444	6,7	858	130
C5	BD / 2,0 / 1,80 CD / 1,0 / 550	TMXDI / 2,1 / 512	6,8	1.242	81
C6	BD / 3,3 / 297 CD / 0,7 / 385	IPDI / 3,0 / 666	7,8	1.348	83
C7	HD / 2,0 / 236 DPG / 1,0 / 134	IPDI / 1,0 / 222 TMXDI / 1,0 / 244	6,4	836	134
C8	TMP / 2,0 / 268 CD / 0,5 / 275 BD / 0,5 / 45	IPDI / 2,0 / 444	7	1.032	
C9	HD / 2,0 / 236 BD / 1,0 / 90	IPDI / 2,0 / 444 THDI / 0,1 / 57	8	827	122

n_H; m_H: cantidad material y respectivamente masa del compuesto hidroxílico Ca

n_I; m_I: cantidad material y respectivamente masa del compuesto de isocianato Cb

m_v: masa de la resina sólida del hidroxiuretano C

Poliéster PE (Ejemplo comparativo)

En un matraz de 3 bocas, equipado con un agitador y un refrigerante de reflujo, se cargaron 150 g (1,0 mol) de tri(etilenglicol) y se calentaron a 120°C bajo un gas inerte. Luego se añadieron 148 g (1,0 mol) de anhídrido de ácido ftálico, y la temperatura se aumentó a 150°C mediando aprovechamiento de la exotermia que apareció. Después de haberse alcanzado un índice de ácido de 180 mg/g, se añadieron 134 g (1,0 mol) de trimetilol-propano, la tanda se calentó lentamente a 220°C, se ajustó con xileno un circuito de destilación y, mediando separación del agua de reacción resultante, se esterificó durante tanto tiempo hasta que se hubo alcanzado un índice de ácido de por debajo de 5 mg/g. Finalmente, el agente en circuito se eliminó por destilación bajo presión reducida.

*Preparación de los componentes policarboxílicos A**Poliuretano que contiene grupos carboxilo (A 1)*

En un apropiado recipiente de reacción se dispuso previamente una solución de 810 g (6 mol) de ácido dimetilol-propiónico en 946 g de DGM y 526 g de MIBK. En el transcurso de 4 horas se añadió simultáneamente a esta solución a 100°C una mezcla de 870 g (5 moles) de TDI y 528 g (2 moles) de un TDI semibloqueado con etilenglicol-monoetil-éter. Tan pronto como se hubieron convertido todos los grupos de NCO, la tanda se diluyó con una mezcla de DGM y MBIK (relación en masa 2:1) hasta una proporción en masa de materiales sólidos de 60%. El componente (A 1) tenía un índice de ácido de 140 mg/g y un índice de Staudinger ("índice de viscosidad límite") medido en N,N-dimetil-formamida (DMF) a 23°C, de 9,3 cm³/g.

ES 2 266 689 T3

El TDI semibloqueado se preparó por adición de 90 g (1 mol) de etilenglicol-monoetil-éter a 174 g (1 mol) de TDI en el transcurso de 2 horas a 30°C, y por subsiguiente reacción hasta llegar a una proporción en masa de grupos de isocianatos sin reaccionar en la mezcla “índice de NCO”) de 16 a 17%.

5 *Resina epoxídica modificada con ácidos (A 2)*

En un apropiado recipiente de reacción se dispuso previamente una mezcla de 146 g (1,0 mol) de ácido adípico, 40 g (0,3 moles) de ácido fosfórico (solución al 75% en agua) y 46 g de metoxi-propanol. La mezcla se calentó a 70°C y en el transcurso de una hora se añadieron mediando agitación 323 g (cantidad material de grupos de epóxido 1,7 moles) de EP 380. La temperatura aumentó en tal caso mediante una ligera exotermia hasta aproximadamente 80°C. Después del final de la adición, la tanda se calentó a 110°C y se mantuvo a esta temperatura hasta tanto que se hubiera alcanzado un índice de ácido de 130 a 140 mg/g.

15 *Poliéster que contiene grupos carboxilo (A 3)*

En un matraz de 3 bocas, equipado con un agitador y un refrigerante de reflujo, se pesaron e introdujeron 140 g (1,3 moles) de di(etilenglicol) y 152 g (1,1 moles) de trimetilol-propano. Mediando agitación y bajo un gas inerte, la mezcla se calentó a 100°C y a esta temperatura se añadieron en porciones 109 g (0,6 moles) de ácido isoftálico, 96 g (0,6 moles) de ácido adípico y finalmente 198 g (1,3 moles) de anhídrido de ácido ftálico. Mediando aprovechamiento de la exotermia que apareció, la temperatura se elevó a 130°C.

Después de que se hubo mantenido durante dos horas a 130°C, se calentó lentamente a 180°C y se esterificó, mediando separación del agua de reacción ahora resultante, hasta llegar a un índice de ácido de 50 mg/g.

25 Después de haberse alcanzado el índice de ácido indicado, se diluyó con butilglicol hasta una proporción en masa de materiales sólidos de 60%, y finalmente se neutralizó por adición de 14 g (0,16 moles) de N,N-dimetil-etanolamina.

El producto así obtenido era ilimitadamente diluible con agua.

30 *Preparación de los componentes polihidroxfílicos B*

Poliéster (B 1)

35 En un apropiado recipiente de reacción se esterificaron 130 g (1,1 moles) de hexanodiol-1,6, 82 g (0,6 moles) de pentaeritritol, 8 g (0,05 moles) de ácido isononanoico, 28 g (0,1 moles) de ácido graso de ricineno (ácido graso de aceite de ricino deshidratado) y 50 g (0,3 moles) de ácido ftálico, a 210°C hasta llegar a un índice de ácido de menos de 4 mg/g. La viscosidad de una solución al 50% en etilenglicol-monobutil-éter, medida como tiempo de salida de acuerdo con la norma DIN 53211 a 20°C, fue de 125 segundos, y el índice de Staudinger, medido en N,N-dimetil-formamida a 23°C, fue de 9,8 cm³/g.

40 *Poliéster (B 2)*

45 De igual manera que en el caso del poliéster B 1 se esterificaron 38 g (0,2 moles) de tri(propilenglicol), 125 g (1,2 moles) de neopentilglicol, 28 g (0,1 moles) de ácido linoleico isomerizado, 83 g (0,5 moles) de ácido isoftálico y 58 g (0,3 moles) de anhídrido de ácido trimelítico a 230°C hasta llegar a un índice de ácido de menos que 4 mg/g. La viscosidad de una solución al 50% en etilenglicol-monobutil-éter, medida como tiempo de salida de acuerdo con la norma DIN 53211 a 20°C, fue de 165 segundos. El índice de Staudinger, medido en N,N-dimetil-formamida a 23°C, fue de 10,5 cm³/g.

50 *Preparación de los componentes agentes aglutinantes (productos de condensación AB)*

Correspondiendo a las relaciones en masa que se indican en la Tabla 2, los componentes policarboxílicos (A) y los componentes polihidroxfílicos (B) se mezclaron unos con otros y el disolvente presente se eliminó bajo vacío ampliamente durante el calentamiento hasta llegar a una temperatura de reacción de 160°C. Esta temperatura se mantuvo, hasta que se hubo alcanzado el deseado índice de ácido, realizándose que una muestra, después de la neutralización con dimetil-etanolamina, era irreprochablemente diluible con agua. 80 g (material sólido) del condensado obtenido de esta manera, se mezclaron a 90°C en cada caso con 20 g (material sólido) del dihidroxiuretano C indicado, se neutralizaron con la correspondiente cantidad de dimetil-etanolamina hasta llegar a un grado de neutralización de 80% (referido a los grupos ácidos en cada caso presentes) y después de un período de tiempo de homogeneización de 30 minutos, se diluyeron con agua en porciones hasta llegar a una viscosidad de por debajo de 3.000 mPa·s a 23°C.

En los casos de los Ejemplos comparativos, en lugar del dihidroxiuretano, se añadieron a las mezclas 20 g (material sólido) de un poliéster (PE) de bajo peso molecular, que contiene grupos hidroxilo.

65 En la muestra cero, el condensado a base del componente policarboxílico (A) y del componente polihidroxfílico (B) se neutralizó, sin ninguna modificación adicional, tal como arriba se indica y se diluyó con agua.

TABLA 2

Ejemplo	Componente A masa en g tipo	Componente B masa en g tipo	Índice de ácido del condensado AB mg/g	Componente a añadir C masa en g tipo	Viscosidad (a 23°C) η en mPa·s	Proporción en masa de materiales sólidos en %
1	30 / A1	50 / B1	45	20 / C1	2607	46
2	30 / A2	50 / B2	43	20 / C2	2433	39,4
3	30 / A1	50 / B1	43	20 / C3	2130	41
4	30 / A1	50 / B1	42	20 / C4	2233	38,8
5	30 / A2	50 / B2	42	20 / C5	1980	44,2
6	30 / A2	50 / B2	44	20 / C6	2330	42
7	30 / A1	50 / B1	43	20 / C7	1844	41,2
8	30 / A2	50 / B2	47	20 / C8	2720	38,6
9	30 / A3		50	20 / C9	1977	37,8
10	30 / A3		50	20 / C1	1739	40,9
Ejemplos comparativos						
11	30 / A1	50 / B1	43	20 / PE	2226	37
12	30 / A2	50 / B2	42	20 / PE	1989	37,8
13	30 / A3		50	20 / PE	2243	36,02

Prueba técnica de aplicaciones

Prueba técnica para barnices de los agentes aglutinantes conformes al invento como barnices de relleno para auto-móviles.

Con las recetas indicadas en la Tabla 3 se prepararon barnices de relleno acuosos según un modo usual de proceder y, mediante adición ulterior de agua desionizada (designada en la tabla como “agua desionizada 2”), se ajustaron en cada caso a una viscosidad de 120 mPa·s (1,2 Poise). Los barnices 1 a 5 se aplicaron mediante una rasqueta de 150 μ m sobre placas de vidrio limpias, y después de un período de tiempo de evaporación rápida (en inglés flash-off) de 15 minutos se curaron en horno a 140°C durante 20 minutos. Los revestimientos obtenidos en tal caso sirvieron para la determinación de la dureza de péndulo y del brillo, éstos se sometieron también a una evaluación óptica.

TABLA 3

Ejemplos de barnices de relleno

		Barniz 1	Barniz 2	Barniz 3	Barniz 4	Barniz 5
Agente aglutinante 1	en g	91,8	-	-	-	-
Agente aglutinante 3	en g	-	103,0	-	-	-
Agente aglutinante 8	en g	-	-	109,2	-	-
Agente aglutinante 11 (comparación)	en g	-	-	-	114,0	-
Agente aglutinante 12 (comparación)	en g	-	-	-	-	111,6
Agente humectante *	en g	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Agua desionizada 1	en g	15,0	18,0	25,0	28,0	25,0
Dióxido de titanio	en g	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Material de carga +	en g	60,0	60,0	60,0	60,0	60,0
Agente aglutinante 1	en g	130,0	-	-	-	-
Agente aglutinante 3	en g	-	145,8	-	-	-
Agente aglutinante 8	en g	-	-	155,2	-	-
Agente aglutinante 11 (comparación)	en g	-	-	-	161,6	-
Agente aglutinante 12 (comparación)	en g	-	-	-	-	158,2
Resina de aminoplasto ‡	en g	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
Agua desionizada 2	en g	6	9,0	18,0	20,0	17
Masa del barniz	en g	382,0	415,0	446,6	462,8	451,0
Aspecto de la película de barniz endurecido		sin perturbar	sin perturbar	sin perturbar	sin perturbar	sin perturbar
Grosor de capa de película seca	en μ m	37	35	34	33	34
Dureza de péndulo		115	103	132	45	53
Brillo (medido en un ángulo de 60°)		91	90	90	85	86

Dureza de péndulo: dureza de péndulo de acuerdo con König (DIN 53157) medida después del curado en horno (durante 20 minutos a 140°C) y de un almacenamiento durante 1 hora en un clima normalizado

* el agente humectante es Surfynol 104E (de Air Products)

+ el material de carga es sulfato de bario (Blanc fixe super F, de la entidad Sachtleben)

‡ ®Maprenal MF 904, de Solutia Germany GmbH & Co. KG.

ES 2 266 689 T3

Resultado

Todos los barnices proporcionan superficies de películas sin perturbar, el brillo de los Barnices 1,2 y 3 (sobre la base de los agentes aglutinantes conformes al invento) es manifiestamente más alto que el de los barnices comparativos (Barnices 4 y 5): Las durezas de películas de los revestimientos que se basan en agentes aglutinantes conformes al invento (Barnices 1, 2 y 3) corresponden a los requisitos establecidos para barnices de relleno acuosos para automóviles, al contrario de lo cual las durezas de películas de los barnices comparativos están situadas inequívocamente demasiado bajas.

Chapas de prueba para el ensayo de grava

Constitución de la chapa de prueba: Bonder 26 60 OC como substrato, 25 μm de una usual imprimación ETL, 35 μm del barniz de relleno acuoso según los Barnices 1 a 5, 40 μm de un barniz cubriente de resina acrílica y de melamina usual en el comercio.

Condiciones de curado en horno para la imprimación ETL: 30 minutos a 175°C

Condición de curado en horno para un barniz de relleno (barnices 1 a 5): 20 minutos a 140°C

Condición de curado en horno para el barniz cubriente: 30 minutos a 140°C

Las chapas de prueba así preparadas previamente, se almacenaron durante 24 horas con un clima normalizado después del curado en horno y a continuación se sometieron a un ensayo de grava de acuerdo con la norma DIN 55996-1 (2 pasadas cada vez con 0,5 kg de un material de disparo anguloso, presión: 2 bares)

Chapa de prueba 1: Imprimación ETL, barniz de relleno a base del barniz 1, barniz cubriente

Chapa de prueba 2: Imprimación ETL, barniz de relleno a base del barniz 2, barniz cubriente

Chapa de prueba 3: Imprimación ETL, barniz de relleno a base del barniz 3, barniz cubriente

Chapa de prueba 4 (comparación): Imprimación ETL, barniz de relleno a base del barniz 4, barniz cubriente

Chapa de prueba 5 (comparación): Imprimación ETL, barniz de relleno a base del barniz 5, barniz cubriente

Resultado

Los valores característicos de grava, recopilados en la Tabla 4 muestran que con los agentes aglutinantes de acuerdo con el invento se consiguieron sobresalientes resultados, y que por el contrario las comparaciones sin adición de los hidroxietanos, como resina para añadir a las mezclas, proporcionan solamente resultados defectuosos en el ensayo de grava.

TABLA 4

Resultados del ensayo de grava

	Valor característico de grava de acuerdo con la norma DIN 55996-1
Chapa de prueba 1	de 0 a 1
Chapa de prueba 2	de 1 a 2
Chapa de prueba 3	de 1 a 2
Chapa de prueba 4	de 4 a 5
Chapa de prueba 5	4

REIVINDICACIONES

1. Agentes aglutinantes acuosos que contienen productos de condensación AB de resinas A que contienen grupos carboxilo y de resinas B que contienen grupos hidroxilo, hidroxiiuretanos C y agentes endurecedores D, que son eficaces ya a unas temperaturas a partir de 120°C, **caracterizados** porque los productos de condensación AB están contenidos en una proporción en masa, referida a la suma de las masas de los componentes A, B y C, de 60% a 95% y porque los hidroxiiuretanos C tienen unos eslabones componentes que se derivan de compuestos hidroxílicos plurifuncionales Ca con por lo menos 4 átomos de carbono, pudiendo una parte de los átomos de carbono estar reemplazada por átomos de oxígeno o por grupos de éster, y con por lo menos dos grupos hidroxilo, que se seleccionan entre 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, y sus homólogos superiores, di(etilenglicol) y tri(etilenglicol) y sus homólogos superiores, di(propilenglicol) y tri(propilenglicol) y sus homólogos superiores, así como caprolactona-dioles, y unos eslabones componentes que se derivan de isocianatos plurifuncionales Cb seleccionados entre isocianatos de la fórmula R(NCO)_n, siendo R un radical cicloalifático, alifático-policíclico, aromático-alifático-ramificado o aromático con n funciones, estando unidos en el último caso los grupos de isocianatos a diferentes núcleos, y n es por lo menos de 2.
2. Agentes aglutinantes acuosos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque los hidroxiiuretanos C tienen grupos hidroxilo situados en los extremos.
3. Agentes aglutinantes acuosos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque los hidroxiiuretanos C contienen eslabones componentes que se derivan de dioles Ca y de diisocianatos Cb.
4. Agentes aglutinantes acuosos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque los agentes endurecedores D contienen resinas de aminoplastos D1 diluibles con agua e isocianatos D2 eventualmente bloqueados.
5. Agentes aglutinantes acuosos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque los hidroxiiuretanos C tienen un índice de Staudinger de 4 a 19 cm³/g, medido en dimetil-formamida como disolvente a 23°C.
6. Agentes aglutinantes acuosos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque los productos de condensación AB tienen un índice de ácido de 25 a 75 mg/g y un índice de Staudinger de 10 a 20 cm³/g, medido en dimetil-formamida como disolvente a 23°C, y son obtenibles por condensación de resinas B que contienen grupos hidroxilo, con un índice de hidroxilo de 50 a 500 mg/g, y de resinas A que contienen grupos carboxilo, con un índice de ácido de 100 a 230 mg/g.
7. Agentes aglutinantes acuosos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque la proporción de los hidroxiiuretanos C en la suma de las masas de productos de condensación AB y de resina para añadir C a las mezclas, está entre 5 y 40%.
8. Agentes aglutinantes acuosos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque la proporción de masa de los agentes endurecedores D en la suma de las masas de los productos de condensación AB, de los hidroxiiuretanos C y de los agentes endurecedores D, es de 2 a 20%.
9. Utilización de agentes aglutinantes acuosos de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de barnices de relleno para automóviles, realizándose que primeramente los productos de condensación AB se mezclan con los hidroxiiuretanos C y se neutralizan, la mezcla se dispersa a continuación en agua, una parte de esta dispersión se mezcla íntimamente con pigmentos y materiales de carga así como eventualmente con otros aditivos, luego se añade el resto de la dispersión y los agentes endurecedores D así como eventualmente más cantidad de agua.
10. Barnices de relleno para automóviles, que contienen agentes aglutinantes acuosos de acuerdo con la reivindicación 1.