



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 272 021**

(51) Int. Cl.:

C09D 201/00 (2006.01)

C09J 201/00 (2006.01)

C09D 7/00 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **99103598 .1**

(86) Fecha de presentación : **24.02.1999**

(87) Número de publicación de la solicitud: **0940459**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **08.09.1999**

(54) Título: **Agentes de revestimiento y adhesivos, su utilización y procedimiento para la preparación de los mismos.**

(30) Prioridad: **06.03.1998 DE 198 09 643**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

(73) Titular/es: **BASF Coatings Aktiengesellschaft
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE**

(72) Inventor/es: **Bartol, Fritz;
Baumgart, Hubert;
Rink, Heinz-Peter;
Kraatz, Detlef y
Stammer, Achim**

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

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 de revestimiento y adhesivos, su utilización y procedimiento para la preparación de los mismos.

5 La presente invención se refiere a nuevos materiales de revestimiento y adhesivos, a su utilización y también a procedimientos para su preparación.

10 Las lacas actualmente conocidas, por ejemplo lacas transparentes o cubrientes, materiales de carga e imprimaciones, o medios para proteger los bajos de automóviles, se basan en ligantes que han de presentar una gran cantidad de propiedades diferentes para poder otorgar las exigencias necesarias al revestimiento. Por ejemplo, en los documentos de patente alemana DE 44 07 415, DE 44 07 409 o DE 43 10 414 se dan a conocer sistemas de laca de este tipo. La desventaja de todas estas lacas consiste en que su contenido en sólidos no puede aumentarse de forma ilimitada. Por consiguiente, reducir la emisión de disolventes en estos sistemas sólo es posible dentro de unos márgenes estrechos. Lo mismo es aplicable de forma correspondiente a los adhesivos.

15 El documento JP 11 228869 se refiere a composiciones que no contienen ningún reticulante y en cambio si contienen un catalizador de reticulación y un componente OH, teniendo ambos un punto de fusión de como mínimo 45°C. sin embargo, de dicho documento no se desprende el uso de dietiloctanodiolos.

20 El documento JP-1996-59784 se refiere esencialmente a pieles sintéticas o similares, de los que se utilizan cinco tipos diferentes. De dicho documento no se desprende el uso de dietiloctanodiolos.

El documento WO 98/53013 da a conocer composiciones que contienen ligantes, reticulantes y dioles, pero no dietiloctanodiolos.

25 El documento US 4,788,083 se refiere a sistema de catalizador para composiciones de polioli/poliisocianato. Estos sistemas de catalizador se basan en compuestos tiol; los dietiloctanodiolos no se mencionan.

30 Por consiguiente, la presente invención tiene por objetivo poner a disposición materiales de revestimiento o adhesivos que presenten un elevado contenido en sólidos en comparación con los materiales de revestimiento conocidos hasta ahora y que posibiliten formulaciones con escasas emisiones. En el caso de los materiales de revestimiento se han de eliminar sobre todo las desventajas que surgen cuando se utilizan los diluyentes reactivos habituales y conocidos, por ejemplo la disolución parcial de otras capas de laca durante la aplicación, la reducción de la termoestabilidad y la solidez frente a la luz. Además, los nuevos revestimientos han de presentar una mayor resistencia al rayado y un buen comportamiento de reflujo, manteniendo invariables las demás propiedades básicas.

40 Este objetivo se resuelve según la invención mediante el nuevo material de revestimiento o el nuevo adhesivo, los cuales contienen

- a) como mínimo un ligante,
- b) como mínimo un reticulante y
- 45 c) como mínimo un dietiloctanodiol isómero de posición.

En vista del estado actual de la técnica no era esperable que este objetivo se pudiera alcanzar con ayuda de los dietiloctanodiolos isómeros de posición a utilizar según la invención, ya que era de temer que estos compuestos también presentaran las desventajas de otros diluyentes reactivos.

50 En lo sucesivo, los nuevos dietiloctanodiolos isómeros de posición a utilizar según la invención se denominarán "alcanos funcionalizados c)" para abreviar.

55 Los alcanos funcionalizados c) esenciales para la invención se derivan de 4,5-dietiloctano, 3,5-dietiloctano o 2,4-dietiloctano.

60 Para la presente invención es esencial que los alcanos funcionalizados c) sean líquidos a temperatura ambiente. De este modo se pueden utilizar alcanos funcionalizados c) como líquidos individuales o en mezclas líquidas de estos compuestos. Este es el caso en particular cuando se utilizan alcanos funcionalizados c) que, debido a su gran cantidad de átomos de carbono, son sólidos como compuestos individuales en su estructura básica alcana. Por consiguiente, los especialistas pueden elegir fácilmente los alcanos funcionalizados c) correspondientes.

65 Para la invención también es esencial que los alcanos funcionalizados c) presenten un punto de ebullición superior a 200, preferentemente superior a 220 y en particular superior a 240°C. Además han de presentar una tasa de evaporación baja.

Utilizando 2,4-dietil-1,5-octanodiol se obtienen resultados excelentes.

ES 2 272 021 T3

Los alcanos funcionalizados c) anteriormente descritos son compuestos conocidos en sí y se pueden preparar con ayuda de métodos de síntesis de química orgánica habituales y conocidos, por ejemplo condensación aldólica catalizada por bases, o aparecen como productos secundarios de síntesis químicas a gran escala, por ejemplo en la producción de 2-etilhexanol.

En general, los materiales de revestimiento y adhesivos según la invención contienen los alcanos funcionalizados c) en una cantidad de entre el 0,5 y el 25% en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes a) + c). Si bien este contenido puede ser superior, el valor indicado es un intervalo ventajoso dentro del cual se obtienen de forma segura y fiable las ventajas según la invención. Dentro de este intervalo, resulta ventajoso un contenido de un 1 a un 20% en peso, ya que los materiales y adhesivos según la invención que contienen tal cantidad de alcanos funcionalizados c) presentan un perfil de propiedades especialmente ventajoso. El uso de una cantidad de entre un 2 y un 15% en peso de alcanos funcionalizados c) resulta especialmente ventajoso.

Los materiales de revestimiento y adhesivos según la invención contienen como mínimo un ligante a) como componente esencial. En general se trata de una resina oligomérica o polimérica que presenta grupos funcionales que reaccionan con el reticulante b) formando redes tridimensionales. Éstos pueden consistir en cualquier grupo funcional habitual y conocido. De acuerdo con la invención, resulta ventajoso que los ligantes a) presenten grupos funcionales del mismo tipo que los alcanos funcionalizados c).

Para el ligante a) con funcionalidad hidroxil o para la mezcla de ligantes a) con funcionalidad hidroxil entran en consideración preferentemente poliácridatos, poliésteres, poliuretanos, poliuretanos acrilados, poliésteres acrilados, polilactonas, policarbonatos, poliéteres y/o (met)acrilatosdioles con funcionalidad hidroxil. Los ligantes a) con funcionalidad hidroxil son conocidos por los especialistas, existiendo en el mercado numerosos ejemplos adecuados.

Preferentemente se utilizan poliácridatos, poliésteres y/o poliuretanos, en particular poliácridatos y/o poliésteres a).

Las resinas de poliácridato a) presentan índices de OH de 40 a 240, preferentemente de 60 a 210, en especial de 100 a 200; índices de acidez de 0 a 35, preferentemente de 0 a 23, en especial de 3,9 a 15,5; temperaturas de transición vítrea de -35 a +70°C, preferentemente de -20 a +40°C, en especial de -10 a +15°C; y pesos moleculares promedio en número de 1.500 a 30.000, preferentemente de 1.500 a 15.000, en especial de 1.500 a 5.000.

La temperatura de transición vítrea de las resinas de poliácridato a) viene determinada según el tipo y cantidad de los monómeros utilizados. Los especialistas pueden llevar a cabo la selección de los monómeros recurriendo a la siguiente fórmula, con la que se pueden calcular de forma aproximada las temperaturas de transición vítrea de las resinas de poliácridato a):

$$1/T_g = \sum_{n=1}^{n=X} W_n/T_{g_n}; \quad \sum_n W_n = 1$$

T_g = Temperatura de transición vítrea de la resina de poliácridato.

W_n = Proporción en peso del n -ésimo monómero.

T_{g_n} = Temperatura de transición vítrea del homopolímero del n -ésimo monómero.

X = Cantidad de los diferentes monómeros.

Las medidas para controlar el peso molecular (por ejemplo selección de los iniciadores de polimerización correspondientes, utilización de agentes de transmisión de cadena, etc.) forman parte de los conocimientos profesionales del técnico medio y no es necesario explicarlas aquí más detalladamente.

Como componente ligante a) con funcionalidad hidroxil también se puede utilizar, por ejemplo, resinas de poliácridato que se pueden preparar polimerizando (a1) entre un 10 y un 92, preferentemente entre un 20 y un 60% en peso de un acrilato o metacrilato de alquilo o de cicloalquilo de 1 a 18, preferentemente de 4 a 13 átomos de carbono en la parte alquilo o cicloalquilo o mezclas de estos monómeros; (a2) entre un 8 y un 60, preferentemente entre un 12,5 y un 38,5% en peso de un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo de 2 a 4 átomos de carbono en la parte hidroxialquilo o mezclas de estos monómeros; (a3) entre un 0,0 y un 5,0, preferentemente entre un 0,7 y un 3,0% en peso de ácido acrílico o metacrílico o mezclas de estos monómeros; y (a4) entre un 0 y un 50, preferentemente entre un 0 y un 30% en peso de monómeros etilénicamente insaturados diferentes de (a1), (a2) y (a3) y copolimerizables con (a1), (a2) y (a3) o mezclas de estos monómeros; para obtener resinas de poliácridato con índices hidroxilo de 40 a 240, preferentemente de 60 a 150, índices de acidez de 0 a 35, preferentemente de 5 a 20, temperaturas de transición vítrea de -35 a +70 grados C, preferentemente de -20 a +40 grados C, y pesos moleculares promedio en número de 1.500 a 30.000, preferentemente de 1.500 a 15.000 (determinados por cromatografía de filtración en gel con patrón de poliestireno). Como ejemplos de componentes (a1) se mencionan: acrilato o metacrilato de metilo, etilo, propilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo y 2-etilhexilo y también acrilato y metacrilato de ciclohexilo. Como ejemplos de componentes (a2) se mencionan: acrilato y metacrilato de hidroxietilo, hidroxipropilo e hidroxibutilo. Como ejemplos de componentes (a4) se mencionan: compuestos vinilaromáticos, por ejemplo estireno, viniltolueno, alfa-metilestireno,

alfa-etilestireno, dietilestirenos de núcleo sustituido, isopropilestireno, butilestirenos y metoxiestirenos; vinil éteres, por ejemplo etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter e isobutil vinil éter; y vinil ésteres, por ejemplo acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo y vinil ésteres de ácido 2-metil-2-etil-heptanoico. Los especialistas pueden controlar fácilmente el índice hidroxilo y el índice de acidez de las resinas de poliácrlato mediante la cantidad utilizada de los componentes (a2) o (a3).

También son adecuados como componentes poliácrlato a) los compuestos con hidroxilo funcionales mencionados en la solicitud de patente europea EP 0 767 185 y en las patentes US 5 480 943, 5 475 073 y 5 534 598.

Como componente ligante a) con funcionalidad hidroxilo también se utilizan, por ejemplo, resinas de poliácrlato que se pueden obtener polimerizando (a1) entre un 10 y un 51% en peso, preferentemente entre un 25 y un 41% en peso de acrlato o metacrlato de 4-hidroxil-n-butilo o una mezcla de acrlato y metacrlato de 4-hidroxil-n-butilo, preferentemente acrlato de 4-hidroxil-n-butilo; (a2) entre un 0 y un 36% en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 20% en peso de un éster de ácido acrílico o metacrílico que contiene grupos hidroxilo diferente de (a1) o una mezcla de estos monómeros; (a3) entre un 28 y un 85% en peso, preferentemente entre un 40 y un 70% en peso de un éster alifático o cicloalifático de ácido metacrílico diferente de (a1) y (a2) con como mínimo 4 átomos de C en la parte alcohólica, o una mezcla de monómeros de este tipo; (a4) entre un 0 y un 3% en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 2% en peso de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o una mezcla de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados; y (a5) entre un 0 y un 20% en peso, preferentemente entre un 5 y un 15% en peso de un monómero insaturado diferente de (a1), (a3) y (a4) o una mezcla de monómeros de este tipo; para obtener una resina de poliácrlato a) con un índice hidroxilo de 60 a 200, preferentemente de 100 a 160, un índice de acidez de 0 a 35, preferentemente de 0 a 25 y un peso molecular promedio en número de 1.500 a 10.000, preferentemente de 2.500 a 5.000, siendo la suma de las proporciones en peso de los componentes (a1) a (a5) siempre igual al 100% y eligiéndose la composición del componente (a3) de tal modo que en caso de polimerización exclusiva de este componente (a3) se obtenga una resina de polimetacrlato con una temperatura de transición vítrea de entre +10 y +100 grados C, preferentemente entre +20 y +60 grados C. Como ejemplos de componentes (a2) se mencionan: hidroxialquil ésteres de ácido acrílico, por ejemplo acrlato de hidroxietilo y acrlato de hidroxipropilo, e hidroxialquil ésteres de ácido metacrílico, por ejemplo metacrlato de hidroxietilo y metacrlato de hidroxipropilo, seleccionándose de tal modo que en caso de polimerización exclusiva del componente (a2) se obtenga una resina de poliácrlato con una temperatura de transición vítrea de entre 0 y +80 grados C, preferentemente de entre +20 y +60 grados C. Como ejemplos de componentes (a3) se mencionan: ésteres alifáticos de ácido metacrílico de 4 a 20 átomos de C en la parte alcohólica, por ejemplo metacrlato de n-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilhexilo, estearilo y laurilo; y ésteres cicloalifáticos de ácido metacrílico, por ejemplo metacrlato de ciclohexilo. Como componentes (a4) se utilizan preferentemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Como ejemplos de componentes (a5) se mencionan: hidrocarburos vinilaromáticos, por ejemplo estireno, a-alquilestireno y viniltolueno; amidas de ácido acrílico y metacrílico, por ejemplo metacrlamida y acrlamida; nitrilos de ácido acrílico y metacrílico; vinil éteres y ésteres. Como componentes (a5) se utilizan preferentemente hidrocarburos vinilaromáticos, en particular estireno. La composición del componente (a5) se elige preferentemente de tal modo que en caso de polimerización exclusiva del componente (a5) se obtenga un polímero con una temperatura de transición vítrea de entre +70 y +120 grados C, preferentemente de entre +80 y +100°C. La preparación de estas resinas de poliácrlato a) puede realizarse mediante procedimientos de polimerización bien conocidos (véase por ejemplo Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, tomo 14/1, páginas 24 a 255 (1961)). Preferentemente se preparan con ayuda del procedimiento de polimerización en solución. Para ello normalmente en primer lugar se dispone un disolvente orgánico o una mezcla de disolventes orgánicos y se calienta hasta ebullición. A este disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos se añade entonces, de forma continua, la mezcla de monómeros a polimerizar y uno o varios iniciadores de polimerización. La polimerización se lleva a cabo a temperaturas de entre 100 y 200 grados C, preferentemente de entre 130 y 180 grados C. Como iniciadores de polimerización se utilizan preferentemente iniciadores formadores de radicales libres. El tipo y cantidad de iniciador se elige normalmente de modo que durante la fase de alimentación a la temperatura de polimerización exista una oferta de radicales constante dentro de lo posible. Como ejemplos de iniciadores útiles se mencionan: peróxidos de dialquilo, por ejemplo peróxido de di-terc-butilo y peróxido de dicumilo; hidroperóxidos, por ejemplo hidroperóxido de cumol e hidroperóxido de terc-butilo; perésteres, por ejemplo perbenzoato de terc-butilo, perpivalato de terc-butilo, per-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo o per-2-etilhexanoato de terc-butilo, y también compuestos bisazoicos como azobisisobutironitrilo. Las condiciones de polimerización (temperatura de reacción, tiempo de alimentación de la mezcla de monómeros, cantidad y tipo de disolventes orgánicos e iniciadores de polimerización, eventual utilización conjunta de reguladores de peso molecular, por ejemplo mercaptanos, ésteres de ácido tioglicólico y cloruro de hidrógeno) se eligen de modo que las resinas de poliácrlato a) presenten un peso molecular promedio en número tal como se ha indicado más arriba (determinado mediante cromatografía de filtración en gel utilizando poliestireno como sustancia patrón). Los especialistas pueden ajustar el índice de acidez empleando las cantidades correspondientes de los componentes (a4). Lo análogo es aplicable al índice hidroxilo. Éste se puede controlar mediante la cantidad de los componentes (a1) y (a2) utilizados. También se pueden utilizar poliácrlatos comerciales como los vendidos bajo la marca Joncryl[®], por ejemplo Joncryl[®] SCX 912 y 922.5.

Algunas resinas de poliéster o resinas alquídicas a) se pueden preparar sometiendo a reacción (a1) un ácido policarboxílico cicloalifático o alifático, o una mezcla de ácidos policarboxílicos de este tipo; (a2) un poliol alifático o cicloalifático con más de dos grupos hidroxilo en su molécula, o una mezcla de polioles de este tipo; (a3) un diol alifático o cicloalifático, o una mezcla de dioles de este tipo; y (a4) un ácido monocarboxílico saturado alifático lineal o ramificado, o una mezcla de ácidos monocarboxílicos de este tipo; en una proporción molar (a1):(b1):(c1):(d1) = 1,0:0,2-1,3:0,0-1,1:0,0-1,4, preferentemente 1,0:0,5-1,2:0,0-0,6:0,2-0,9, obteniendo una resina de poliéster o una

resina alquídica. Como ejemplos para el componente (a1) se mencionan: ácido hexahidroftálico, ácido 1,4-ciclohexanodioico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido acelaico y ácido sebácico. Como ejemplos para el componente (a2) se mencionan: pentaeritrita, trimetilolpropano, trietiloletano y glicerina. Como ejemplos para el componente (a3) se mencionan: etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, neopentilglicol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2-metil-2-butil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol, 2,2,5-trimetil-1,6-hexanodiol, neopentilglicol éster de ácido hidroxipivalínico y dimetilolciclohexano. Como ejemplos para el componente (a4) se mencionan: ácido 2-etilhexanoico, ácido láurico, ácido isooctanoico, ácido isononanoico y mezclas de ácidos monocarboxílicos obtenidas de grasa de coco o aceite de palmisto.

La preparación de resinas de poliéster y/o de resinas alquídicas a) que portan grupos hidroxilo se describe, por ejemplo, en la obra de referencia Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, tercera edición, tomo 14, Urban & Schwarzenberg, Munich, Berlín, 1963, páginas 80 a 89 y páginas 99 a 105, y en los libros: Résines Alkydes-Polyesters de J. Bourry, París, Editorial Dunod, 1952, Alkyd Resins de C.R. Martens, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1961 y Alkyd Resin Technology de T.C. Patton, Interscience Publishers, 1962.

También entran en consideración ligantes basados en poliuretanos a). Los especialistas conocen bien los (met)acrilatosuretanos a), por lo que no es necesario describir éstos más detalladamente. Las resinas descritas en los documentos de patente EP 0 708 788, DE 44 01 544 o DE 195 34 361 son ejemplos de resinas de poliuretano a) adecuadas.

Mediante la sustitución parcial de los ligantes o mezclas de ligantes a) descritos por los alcanos funcionalizados c) a utilizar según la invención se pueden obtener contenidos en sólidos sorprendentemente grandes sin que se produzca ninguna desventaja con respecto al perfil de propiedades de los revestimientos o adhesivos. De este modo, con contenidos en sólidos claramente mayores de los materiales de revestimiento según la invención se han logrado valores igualmente buenos en cuanto a la resistencia al rayado y la dureza de la película, con una resistencia a los ácidos comparable a la de los revestimientos, lo que hasta ahora sólo era posible, según el estado actual de la técnica, manteniendo niveles bajos de contenidos en sólidos. En particular, de acuerdo con la invención esto permite lograr un mayor potencial de reflujo y una reducción de la emisión de disolventes gracias al mayor contenido en sólidos.

Además de los ligantes a) descritos, los materiales de revestimiento y adhesivos según la invención también contienen otros componentes habituales de acuerdo con el estado actual de la técnica. En este contexto, los materiales de revestimiento según la invención se pueden concebir como sistemas de un componente o como sistemas multicomponente. Estos sistemas se diferencian esencialmente por el tipo de reticulante b) utilizado. En ambos casos entran en consideración todos los reticulantes b) que reaccionan con grupos hidroxilo bajo las condiciones de endurecimiento. Como ejemplos de reticulantes b) adecuados se mencionan: resinas aminoplásticas, compuestos o resinas que contienen grupos siloxano, compuestos o resinas que contienen grupos anhídrido, poliisocianatos bloqueados y no bloqueados y/o alcocarbonilaminotriazinas, pero principalmente poliisocianatos bloqueados y/o tris(alcocarbonilamino) triazinas b).

De acuerdo con la invención, tanto en sistemas de un componente como en sistemas de dos componentes se pueden utilizar isocianatos bloqueados b) o una mezcla de poliisocianatos bloqueados b).

Los isocianatos bloqueados b) a utilizar están configurados preferentemente de tal modo que contienen grupos isocianato bloqueados tanto con un agente de bloqueo (Z1) como con un agente de bloqueo (Z2). El agente de bloqueo (Z1) es un malonato de dialquilo o una mezcla de malonatos de dialquilo, el agente de bloqueo (Z2) es un agente de bloqueo que contiene grupos metileno activos y diferente de (Z1), una oxima o una mezcla de estos agentes de bloqueo, y la relación en equivalentes entre los grupos isocianato bloqueados con (Z1) y los grupos isocianato bloqueados con (Z2) oscila entre 1,0:1,0 y 9,0:1,0, preferentemente entre 8,0:2,0 y 6,0:4,0, en especial entre 7,5:2,5 y 6,5:3,5.

El isocianato bloqueado b) se prepara de la siguiente manera.

Como agentes de bloqueo también entran en consideración dimetilpirazoles y/o triazoles sustituidos.

Un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos se somete a reacción de forma conocida en sí con una mezcla de los agentes de bloqueo (Z1) y (Z2), conteniendo la mezcla de los agentes de bloqueo (Z1) y (Z2) los agentes de bloqueo (Z1) y (Z2) en una proporción molar que oscila entre 1,0:1,0 y 9,0:1,0, preferentemente entre 8,0:2,0 y 6,0:4,0, en especial entre 7,5:2,5 y 6,5:3,5.

El poliisocianato o la mezcla de poliisocianatos se somete a reacción con la mezcla de los agentes de bloqueo (Z1) y (Z2) hasta que ya no se pueda detectar ningún grupo isocianato. En la práctica, esto puede requerir la utilización de un gran exceso de agentes de bloqueo y/o tiempos de reacción muy largos.

Se ha comprobado que también se obtienen lacas con buenas propiedades si como mínimo un 50, preferentemente como mínimo un 70 por ciento de los grupos isocianato del poliisocianato o de la mezcla de poliisocianatos se somete a reacción con la mezcla de los agentes de bloqueo (Z1) y (Z2) y los demás grupos isocianato se someten a reacción con un compuesto que contiene grupos hidroxilo o con una mezcla de compuestos con contenido estos hidroxilo. Como compuestos que contienen grupos hidroxilo se utilizan preferentemente polioles alifáticos o cicloalifáticos de bajo peso molecular como neopentilglicol, dimetilolciclohexano, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, 2-metil-2-

propil-1,3-propanodiol, 2-etil-2-butil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,5-pentanodiol y 2,2,5-trimetil-1,6-hexanodiol, o el ligante a) con contenido en grupos hidroxilo a utilizar como componente (1).

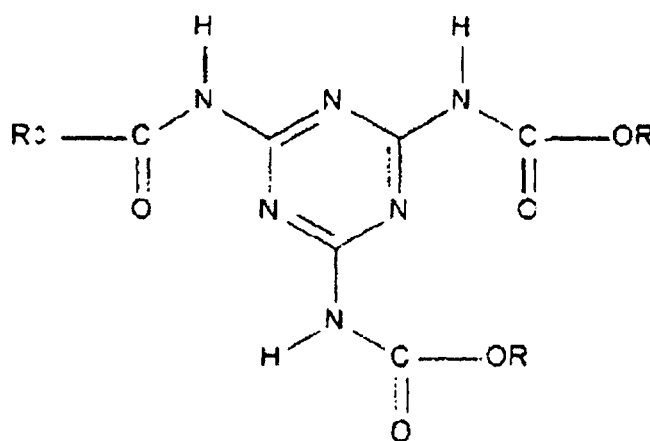
También se puede obtener un poliisocianato bloqueado b) adecuado mezclando poliisocianatos bloqueados con los agentes de bloqueo (Z1) y (Z2) en una proporción tal que se obtenga una mezcla en la que la relación en equivalentes entre los grupos isocianato bloqueados con (Z1) y los grupos isocianato bloqueados con (Z2) oscile entre 1,0:1,0 y 9,0:1,0, preferentemente entre 8,0:2,0 y 6,0:4,0, en especial entre 7,5:2,5 y 6,5:3,5.

En principio, para preparar el poliisocianato bloqueado se pueden utilizar todos los poliisocianatos útiles en el campo de las lacas. No obstante, es preferible utilizar poliisocianatos cuyos grupos isocianato estén unidos a grupos alifáticos o cicloalifáticos. Como ejemplos de poliisocianatos de este tipo se mencionan: diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de dicitclohexilmetano, 1,3-bis(2-isocianatopropil)-2-benceno (TMXDI) y 1,4- y 1,3-bis(isocianatometil)cicloalcanos como 1,4- y 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, y también aductos de estos poliisocianatos en polioles, en particular en polioles de bajo peso molecular, por ejemplo trimetilolpropano, y poliisocianatos con contenido en grupos isocianurato y/o biuret derivados de dichos poliisocianatos.

De forma especialmente preferente, como poliisocianatos se utilizan diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona, poliisocianatos con contenido en grupos isocianurato o biuret derivados de dichos diisocianatos, que preferentemente contienen más de dos grupos isocianato en su molécula, y también productos de reacción de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona o una mezcla de diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona con 0,3 - 0,5 equivalentes de un poliol de bajo peso molecular, siendo el peso molecular de 62 a 500, preferentemente de 104 a 204, principalmente un triol, por ejemplo trimetilolpropano.

Como agentes de bloqueo (Z1) se utilizan malonatos de dialquilo o una mezcla de malonatos de dialquilo. Como ejemplos de malonatos de dialquilo a utilizar se mencionan: malonatos de dialquilo de 1 a 6 átomos de carbono en la parte alquilo en cada caso, por ejemplo malonato de dimetilo y malonato de dietilo, utilizándose preferentemente malonato de dietilo. Como agentes de bloqueo (Z2) se utilizan agentes de bloqueo diferentes de (Z1) que contienen grupos metileno activos, y oximas y también mezclas de estos agentes de bloqueo. Como ejemplos de agentes de bloqueo a utilizar como agentes de bloqueo (Z2) se mencionan: metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil o dodecil éster de ácido acetoacético, acetoxima, metil etil cetoxima, acetilacetona, formaldoxima, acetaldoxima, benzofenoxima, acetoxima y diisobutilcetoxima. Como agente de bloqueo (Z2) se utiliza preferentemente un alquil éster de ácido acetoacético de 1 a 6 átomos de carbono en la parte alquilo o una mezcla de alquil ésteres de ácido acetoacético de este tipo, o una cetoxima o una mezcla de cetoximas. De forma especialmente preferente, como agentes de bloqueo (Z2) se utilizan etil ésteres de ácido acetoacético o metil etil cetoxima.

Como reticulantes b) también se pueden utilizar tris(alcoxycarbonilamino)triazinas de fórmula



en la que R = metilo y/o grupos alquilo, en particular grupos butilo. También se pueden utilizar derivados de los compuestos mencionados. Preferentemente, como reticulantes b) se utilizan tris(alcoxycarbonilamino)triazinas tal como se describen en el documento de patente US 5084541.

Los materiales de revestimiento según la invención también pueden ser sistemas multicomponente, preferentemente sistemas de dos componentes. En este caso, el material de revestimiento presenta un segundo componente que contiene como reticulante b) al menos un diisocianato y/o poliisocianato no bloqueado b), dado el caso disuelto en uno o más disolventes orgánicos. No obstante, el segundo componente también puede presentar adicionalmente un poliisocianato bloqueado o una mezcla de poliisocianatos bloqueados b).

En el caso del componente de poliisocianato b) libre a utilizar se trata de cualquier poliisocianato orgánico 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 2.000 mPa.s (a 23 grados C). Dado el caso también se pueden añadir a los poliisocianatos pequeñas cantidades de disolventes orgánico, preferentemente entre el 1 y el 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 mencionados.

Disolventes adecuados como aditivos para los poliisocianatos son, por ejemplo, propionato de etoxietilo, acetato de butilo y similares. Por ejemplo, en "Methoden der organischen Chemie", Houben-Weyl, tomo 14/2, 4ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1963, páginas 61 a 70, y W. Siefken, Liebigs Ann. Chem. 562, páginas 75 a 136, se describen ejemplos de isocianatos adecuados.

Por ejemplo, son adecuados los poliisocianatos y/o prepolímeros de poliuretano con contenido en grupos isocianato b) que se pueden obtener mediante la reacción de polioles con un exceso de poliisocianatos y que preferentemente presentan baja viscosidad. También se pueden utilizar poliisocianatos que presentan grupos isocianurato y/o grupos biuret y/o grupos alofanato, y/o grupos uretano y/o grupos urea y/o grupos uretdiona. Los poliisocianatos que presentan grupos uretano se obtienen, por ejemplo, mediante la reacción de una parte de los grupos isocianato con polioles, por ejemplo con trimetilolpropano y glicerina. Preferentemente se utilizan poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, en particular diisocianato de hexametileno, diisocianato de hexametileno dimerizado y trimerizado, diisocianato de isoforona, 2-isocianatopropil-ciclohexilisocianato, dicitclohexilmetano-2,4'-diisocianato o dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato, o mezclas de éstos.

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

El material de revestimiento según la invención pueden contener además, y en particular, absorbentes UV y captadores de radicales. También puede contener catalizadores para la reticulación. Para ello entran en consideración principalmente compuestos orgánicos metálicos, preferentemente estaño y/o compuestos orgánicos de bismuto. También pueden entrar en consideración aminas terciarias. El material de revestimiento puede contener además agentes de reología y otras sustancias auxiliares para lacas. Evidentemente también se pueden utilizar pigmentos de todo tipo, por ejemplo pigmentos de coloración como pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de carbonilo, pigmentos de dioxazina, dióxido de titanio, color hollín, óxidos de hierro y óxidos de cromo o de cobalto; o pigmentos de efecto decorativo como pigmentos de copos metálicos, en particular pigmentos de copos de aluminio, y pigmentos de brillo perlino. En caso dado, el material de revestimiento según la invención también puede contener las sustancias auxiliares y/o los aditivos habituales, por ejemplo aditivos de deslizamiento (*slip*), inhibidores de polimerización, agentes de mateado, antiespumantes, agentes de nivelación y/o agentes auxiliares filmógenos, por ejemplo derivados de celulosa, u otros aditivos utilizados habitualmente en lacas base. Estas sustancias auxiliares y/o aditivos habituales se utilizan normalmente en una cantidad de hasta un 15% en peso, preferentemente de entre un 2 y un 9% en peso, con respecto al peso del material de revestimiento sin pigmentos ni materiales de carga.

La producción del material de revestimiento según la invención se realiza mediante el procedimiento según la invención, sustituyendo entre un 0,5 y un 25% en peso, preferentemente entre un 1 y un 20 y en particular entre un 2 y un 15% en peso del ligante a) de un material de revestimiento o de un adhesivo por como mínimo un alcano funcionalizado c) a utilizar según la invención. Para ello se utilizan los métodos habituales como unión de los componentes individuales y mezcla de los mismos bajo agitación. La producción del material de revestimiento de dos o más componentes también se realiza mediante agitación o dispersión utilizando los dispositivos habituales, por ejemplo mediante recipientes de disolución (*dissolver*) o similares, o mediante las instalaciones de dosificación y mezcla de dos componentes también habituales. Los componentes individuales se guardan por separado hasta su utilización conforme a lo prescrito.

El material de revestimiento según la invención o el adhesivo según la invención se formula preferentemente como una solución o dispersión no acuosa (es decir, con disolventes orgánicos). Para ello se pueden utilizar los disolventes orgánicos habituales en la producción de lacas o adhesivos.

El material de revestimiento según la invención se utiliza principalmente para la producción de piezas preformadas revestidas o piezas compuestas que incluyen o consisten en láminas, vidrio, madera, papel y/o metal, aplicándose el material de revestimiento sobre las piezas preformadas correspondientes y endurecimiento del revestimiento resultante.

El material de revestimiento según la invención se utiliza preferentemente para la producción de lacados monocapa o multicapa, y de forma especialmente preferente para la producción de lacas cubrientes. No obstante, también se puede utilizar para la producción de una laca transparente que se aplica sobre una capa de laca base, por ejemplo una laca transparente de un lacado multicapa producido de acuerdo con el procedimiento húmedo-sobre-húmedo. Además se puede emplear como imprimación, material de carga o protección de los bajos. Evidentemente, los plásticos u otros sustratos también se pueden revestir directamente con la laca transparente o cubriente.

Los materiales de revestimiento se pueden utilizar tanto para el lacado en serie como para el lacado de reparación de carrocerías de automóvil, pero preferentemente se emplean en el campo del lacado en serie.

ES 2 272 021 T3

El adhesivo según la invención sirve para producir piezas compuestas pegadas que incluyen o consisten en láminas, plásticos, vidrio, madera, papel y/o metal, aplicando y en caso dado preendureciendo el adhesivo sobre la o las superficies a pegar de una lámina o una pieza preformada que incluye o consiste en plástico, vidrio, madera, papel y/o metal, y/o sobre la o las superficies de la pieza que ha de ser pegada con ésta, tras lo cual las superficies correspondientes a 5 pegar se ponen en contacto y después se endurece el adhesivo.

En general, la aplicación se realiza con ayuda de los métodos habituales, por ejemplo aplicación por pulverización, con rasqueta, por inmersión o a brocha.

10 Los materiales de revestimiento o adhesivos según la invención se endurecen preferentemente a temperaturas entre temperatura ambiente y 180°C. En especial se emplean temperaturas de entre 60 y 180°C. En formas de utilización especiales de los productos de revestimiento según la invención también se pueden utilizar temperaturas de endurecimiento inferiores, de entre 60 y 160°C.

15 En comparación con las piezas preformadas y piezas compuestas convencionales, las piezas preformadas y compuestas que incluyen o consisten en láminas, plásticos, vidrio, madera, papel y/o metal y que incluyen como mínimo una capa del adhesivo endurecido, presentan ventajas claras en cuanto a la estabilidad térmica, la solidez frente a la luz, la resistencia al rayado y la resistencia a la intemperie.

20 La invención se describe más detalladamente a continuación con referencia a los ejemplos.

Ejemplo

25 **TABLA 1**
Composición del sistema de dos componentes según la invención (B, C) y el sistema de dos componentes convencional (A)

30	Componentes	Composición	A	B (partes en peso)	C
	<u>Componente I^k</u>				
35	Endurecedor de isocianato ^a		33,000	37,000	45,700
	<u>Componente II^{j,k}</u>				
	OH-acrilato ^b		83,970	75,000	67,300
40	Dietiloctanodiol ⁱ			4,500	9,000
	TIN 384 ^c		1,200	1,200	1,200
	TIN 292 ^d		1,000	1,000	1,000
	DBTL ^e		0,004	0,004	0,004
45	Worlee ^R -ADD315 ^f		0,096	0,096	0,096
	ZN 73-1280 ^g		1,500	1,500	1,500
	Acetato de butilglicol		3,930	3,930	3,930
	Xileno		0,200	4,670	4,670
	Solventnaphta				3,200
50	GB-éster ^h		4,500	4,500	4,500
	Acetato de etoxipropilo		2,000	2,000	2,000
	Butanol		1,600	1,600	1,600
55	Suma		100,000	100,000	100,000

a) Solución al 80% de Desmodur N3390 (poliisocianato basado en diisocianato de hexametileno de la firma Bayer) en acetato de butilo y Solventnaphta (reticulante b).

60 b) Resina de acrilato habitual y conocida de estireno, metacrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, metacrilato de hidroxipropilo y ácido acrílico como resina de acrilato (diluida a un contenido en sólidos de un 53% con una mezcla de acetato de metoxipropilo, acetato de butilglicol y acetato de butilo) (ligante a).

65 i) Mezcla de diferentes dietiloctanodioles isómeros de posición c) procedentes de la producción a gran escala de 2-etilhexanol; cromatograma de gas en una muestra sililada:

ES 2 272 021 T3

	Tiempo de retención (min)	% en superficie	T de retención	% en superficie
	23,01	0,5	23,82	28,1
	23,14	0,8	23,85	18,6
5	23,67	32,1	28,53	0,6
	23,71	14,4	30,55	1,0

c) Producto fotoprotector comercial Tinuvin 384^R de la firma Ciba Specialty Chemical Inc.

d) Producto fotoprotector comercial Tinuvin 292^R de la firma Ciba Specialty Chemical Inc.

e) Dilaurato de dibutilestano.

f) Aditivo de nivelación comercial de la firma Worlee, Lauenburg.

g) Solución al 5% de un polidimetilsiloxano sustituido con poliéter en xileno.

h) Butil éster de ácido glicólico de la firma Wacker.

j) *Viscosidad del componente II (vaso DIN 4s a 23°C):*

Composición (partes en peso)	A	B	C
	29 s	22 s	20,5 s

k) *Contenido en sólidos de los componentes I y II (1 h, 125°C) con viscosidad de procesamiento:*

53,6%	61,0%	61,5%
-------	-------	-------

Pruebas técnicas de laca

1. Ensayo BART (resistencia a las sustancias químicas)

El BART ("BASF ACID RESISTANCE TEST" - ENSAYO DE RESISTENCIA A LOS ÁCIDOS BASF) sirve para determinar la resistencia de las superficies de laca contra ácidos, lejías y gotas de agua. Después del ahornado, el revestimiento se somete a otras cargas de temperatura en un horno a gradiente (30 minutos a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C). Previamente se aplican las sustancias de ensayo (ácido sulfúrico al 1%, 10%, 36%; ácido sulfuroso al 6%; ácido clorhídrico al 10%; sosa cáustica al 5%; agua CD (= completamente desalinizada) - 1, 2, 3 ó 4 gotas) de forma definida con una pipeta dosificadora. Después de la acción de las sustancias, éstas se eliminan con agua corriente y 24 horas después se evalúan visualmente los deterioros de acuerdo con una escala predeterminada:

Nota	Aspecto
0	Sin defectos
1	Marcas ligeras
2	Marcas/zonas mate/sin reblandecimiento
3	Marcas/zonas mate/variación del tono de color/reblandecimiento
4	Grietas/corrosión incipiente
5	Laca transparente eliminada

Se evalúa cada marca individual (*spot*) y el resultado de cada revestimiento se protocoliza de forma adecuada (por ejemplo suma de notas correspondientes a una temperatura). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

TABLA 1

Resultado de la prueba técnica de laca en el ensayo BART

	Composición A				Composición B				Composición C			
Temperatura (°C)	40	50	60	70	40	50	60	70	40	50	60	70
H ₂ SO ₄ al 1%	0	0	0	4,5	0	0	0	4,5	0	0	0	4
H ₂ SO ₄ al 10%	0	0	0	4,5	0	0	0	4,5	0	0	0	4
H ₂ SO ₄ al 36 ⁰⁰ %	0	0	0	4,5	0	0	0	4,5	0	0	0	4
HCl al 10%	0	0	0	2	0	0	0	1,5	0	0	0	2
H ₂ SO ₃ al 5%	0	0	0	4	0	0	0	4	0	0	0	4,5
NaOH al 5%	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	1
Agua CD 1	0	0	1,5	1	0	0	0	1,5	0	0	0	2
Agua CD 2	0	0	0	2	0	0	0	2	0	0	0	1
Agua CD 3	0	0	0	2	0	0	0,5	1,5	0	0	1	2
Agua CD 4	0	0	0	1	0	0	0,5	1,5	0	0	1	1
Suma ácido	0	0	0	20,5	0	0	0,5	20	0	0	0	19,5
Suma agua	0	0	1,5	6	0	0	1	6	0	0	2	6

2. Ensayo con arena (resistencia al rayado)

En el ensayo con arena, la superficie de laca se carga con arena (20 g de arena de cuarzo-plata 1,5-2,0 mm). La arena se introduce en un recipiente PE (fondo cortado de forma plana), que se sujeta firmemente sobre la placa de ensayo. Se utilizan placas de ensayo iguales a las descritas en el ensayo con cepillo. La placa con el recipiente y la arena se sacude mediante un accionamiento por motor. Los movimientos de la arena suelta provocan el deterioro de la superficie de la laca (100 carreras dobles en 22 s). Después de la carga con arena, de la placa de ensayo se elimina el producto de abrasión, se limpia con cuidado bajo un chorro de agua fría y a continuación se seca con aire comprimido. Se mide el brillo según DIN 67530 antes y después del deterioro a 20°.

Con este procedimiento de ensayo se comprueba la resistencia (*scratch resistance*) de las superficies de laca (lacas transparentes y lacas cubrientes) contra los arañazos por los cepillos de lavado. Este proceso es una buena simulación de la carga de una superficie de laca en una instalación de lavado.

Los resultados del ensayo se muestran en la Tabla 2.

TABLA 2

Resultados del ensayo con arena

Valores de brillo ^{a)}	Composición A	Composición B	Composición C
Brillo inicial	84	84	84
Brillo residual	53,5	55,6	56,8
Brillo después de 2 h, 40°C	55,3	58,0	60,1
Brillo después de 2 h, 60°C	57,1	63,3	68,2

a) medido a 20°C.

Los resultados del ensayo BART por un lado y del ensayo con arena por otro corroboran que los sistemas de dos componentes según la invención (B y C) igualan a los sistemas de dos componentes convencionales (A) en lo que respecta a la alta resistencia a los ácidos, y superan claramente a los mismos en lo que respecta a la resistencia al rayado, en particular el comportamiento de reflujo a temperaturas elevadas, y al contenido de sólidos.

REIVINDICACIONES

1. Material de revestimiento o adhesivo que contiene

- a) como mínimo un ligante,
- b) como mínimo un reticulante y
- c) como mínimo un dietiloctanodiol isómero de posición.

2. Material de revestimiento o adhesivo según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el dietiloctanodiol c) contiene o consiste en 2,4-dietil-1,5-octanodiol.

3. Material de revestimiento o adhesivo según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque contiene el alcano funcionalizado c) en una cantidad entre el 0,5 y el 25, preferentemente entre el 1 y el 20 y en particular entre el 2 y el 15% en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes a) + c).

4. Material de revestimiento o adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque consiste en un sistema de varios componentes en el que como mínimo el reticulante b) se guarda separado de los demás componentes hasta su utilización conforme a lo prescrito.

5. Material de revestimiento o adhesivo según la reivindicación 4, **caracterizado** porque consiste en un sistema de dos componentes con un primer componente que contiene el reticulante b) y un segundo componente que contiene el ligante a) y el alcano funcionalizado c).

6. Material de revestimiento o adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque consiste en un sistema de un componente que contiene el ligante a), el reticulante b) y el alcano funcionalizado c).

7. Utilización del material de revestimiento o adhesivo según una de las reivindicaciones 1 a 6 para el revestimiento o la adhesión de superficies de plástico, incluyendo superficies de láminas, madera, vidrio, papel o metal, o en el lacado en serie y el lacado de reparación de automóviles, como laca transparente, laca cubriente, material de carga, imprimación y/o protección de los bajos.

8. Procedimiento para la producción de materiales de revestimiento o adhesivos mediante mezcla de sus componentes, **caracterizado** porque se mezclan entre sí

- a) como mínimo un ligante,
- b) como mínimo un reticulante y
- c) como mínimo un dietiloctanodiol isómero de posición.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el dietiloctanodiol isómero de posición c) contiene o consiste en 2,4-dietil-1,5-octanodiol.