



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 135 869**

51 Int. Cl.:
C08G 18/40 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

- 86 Número de solicitud europea: **96902086 .6**
86 Fecha de presentación : **05.01.1996**
87 Número de publicación de la solicitud: **0801661**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.1997**

54 Título: **Una composición de revestimiento con alto contenido en materias sólidas.**

30 Prioridad: **05.01.1995 US 368944**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **01.11.1999**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **16.06.2008**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **16.06.2008**

73 Titular/es:
E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

72 Inventor/es: **Aerts, Armand y**
Huybrechts, Jozef

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 135 869 T5

DESCRIPCIÓN

Una composición de revestimiento con alto contenido en materias sólidas.

5 **Campo de la invención**

Se describe una composición de revestimiento que comprende un copolímero de (met)acrilato hidroxi-funcional derivado de comonómeros que comprenden una cierta proporción de comonómero (met)acrílico cicloalifático alquil-sustituido y/o comonómero vinílico aromático alquilsustituido. La composición comprende adicionalmente un oligó-
 10 mero hidroxi-funcional, como se describe más adelante, que puede entrecruzarse con un agente de entrecruzamiento para formar una composición de revestimiento termoestabilizante.

Antecedentes de la invención

15 Los automóviles y camiones reciben acabados exteriores por varias razones bien conocidas. Primero, tales acabados proporcionan barrera de protección contra la corrosión. Segundo, los consumidores prefieren un acabado exterior que tenga un acabado estéticamente atractivo, incluyendo un elevado brillo y un excelente DOI (distinción de imagen).

Un típico panel o sustrato de acero de automóvil tiene varias capas de acabados o revestimientos. El sustrato
 20 está típicamente recubierto primero con una capa de fosfato de cinc o de hierro antioxidante inorgánica sobre la que se proporciona una imprimación que puede ser una imprimación electrorrecubierta o una imprimación de reparación. Opcionalmente, se puede aplicar un aparejo de imprimación para proporcionar mejor apariencia y/o adhesión mejora-da. A continuación se aplica una capa de base o capa de color pigmentada sobre la imprimación. Una típica capa base o capa de color comprende un pigmento que puede incluir escamas metálicas en el caso de un acabado metalizado.
 25 Con el fin de proteger y preservar las cualidades estéticas del acabado del vehículo, se conoce bien proporcionar una capa final transparente (no pigmentada) sobre la capa base coloreada (pigmentada), de manera que la capa de base permanece no afectada incluso en exposición prolongada al entorno o a las inclemencias del tiempo.

Las composiciones de revestimiento de automoción, en años recientes, han sido objeto de regulaciones creciente-
 30 mente exigentes con relación al contenido de productos orgánicos volátiles (VOC) de las composiciones. Se espera que vengan a efecto exigencias de VOC incluso más bajas en los años futuros. En consecuencia, se han intentado varias aproximaciones para responder a estas regulaciones presentes o futuras, incluyendo el desarrollo de revestimientos acuosos, revestimientos con un alto contenido en sólidos, y revestimientos en polvo. Un problema que han presentado los revestimientos con un alto contenido en sólidos ha sido, sin embargo, que usualmente requieren polímeros forma-
 35 dores de películas de peso molecular más bajo con el fin de proporcionar composiciones que tengan viscosidades que los hagan susceptibles de ser pulverizados. Pero el uso de polímeros de bajo peso molecular ha dado como resultado una caída en las prestaciones de secado de los revestimientos cuando se aplican a un sustrato de automoción. El tiempo de pegajosidad es más lento, lo que significaría que llevaría significativamente más tiempo pintar los automóviles. Un objetivo ha sido por lo tanto desarrollar una composición de revestimiento de automoción mejorada en la que un
 40 aumento en el contenido en sólidos de la composición no daría como resultado unas prestaciones inferiores en cuanto al tiempo de secado.

Se conocen muchos polímeros formadores de película útiles en composiciones de revestimiento en la técnica. Comúnmente tales polímeros son polímeros acrílicos o metacrílicos que son, típicamente, polímeros lineales que se
 45 curan en presencia de un agente de entrecruzamiento. Sin embargo, también se conocen composiciones que contienen oligómeros. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. 4.322.508 (1982) describe una composición de pintura con alto contenido en sólidos basada en un oligómero hidroxi-funcional en combinación con un copolímero hidroxi-funcional y un agente de entrecruzamiento capaz de reaccionar con estos componentes aglutinantes. El oligómero hidroxi-funcional se prepara mediante una esterificación entre un ácido carboxílico y un epóxido. Esta patente no describe el
 50 uso de monoepoxiésteres en la preparación. El documento DE 1528802 (1994) desvela la preparación de poliésteres que tiene una distribución de peso molecular limitada, preparación que usa monoepoxiésteres.

La patente de los EE.UU. 3.804.438 (1989) describe oligómeros de poliéster preparados a través de una policon-
 55 densación estándar. La distribución de peso molecular (M_w) será más amplia que la de los oligómeros preparados por medio de una policondensación de apertura de anillo con impacto negativo en las propiedades.

El documento GB-A-1.286.451 (1968) describe unos oligómeros preparados por medio de una policondensación
 con apertura de anillo. Todos los ejemplos, sin embargo, están encaminados a los epóxidos, tal como también se
 60 menciona en la patente de los EE.UU. 4.322.508.

El documento GB-A-1.528.802 (1978) describe un procedimiento en dos etapas para elaborar oligómeros. Sin
 embargo, no se mencionan anhídridos ácidos, ni tales oligómeros combinados, en formulación, con acrílicos.

Los documentos EP 0.317.184, EP 0.316.874, y las patentes de los EE.UU. 4.713.427 y US 4.732.791 describen
 65 composiciones de revestimiento que utilizan polioles y aglutinantes epoxi y anhídridos para un entrecruzamiento. La patente de los EE.UU. 4.113.702 (1978) describe composiciones en las que un poliéster funcional ácido de viscosidad específica se hace reaccionar con un éster epoxi. La patente de los EE.UU. 4.659.778 (1978) abarca oligómeros, como que se pueden emplear en la presente invención, oligómeros que, sin embargo, tienen menos de 52 átomos de carbono.

ES 2 135 869 T5

También se conocen diversas composiciones de revestimiento que contienen copolímeros que tienen grupos cicloalifáticos sustituidos o ramificados de varios tamaños o de varios números de átomos de carbono. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. 4.603.064 describe composiciones de revestimiento, para ser utilizadas como capas transparentes, basadas en compuestos acrílicos preparados a través de una combinación de monómeros silano-funcionales y (met)acrilato de isobornilo. La patente de los EE.UU. N°. 3.644.258 describe el uso de un monómero de tertiaril-butilestireno en composiciones de revestimiento. La patente de los EE.UU. N°. 5.098.952 abarca composiciones de revestimiento basadas en una mezcla de un copolímero acrílico alto en hidroxilo de baja temperatura de transición vítrea (T_g) con un copolímero acrílico bajo en hidroxilo con una T_g alta.

La patente de los EE.UU. N°. 5.286.782 describe composiciones de revestimiento que contienen del 30 al 70% en peso de un aglutinante que comprende

(a) del 50 al 80% en peso de un copolímero acrílico con un peso molecular promedio M_n de 1.000 a 12.000 y una T_g de al menos 40°C (preferiblemente un copolímero hidroxifuncional basado en 23% en peso de un monómero de metacrilato de isobornilo y un 20% en peso de un monómero de metacrilato de hidroxietilo),

(b) del 1 al 20% en peso de un componente de polioli que comprende un oligómero de caprolactona (preferiblemente de una polidispersividad de 1 a 2 y una funcionalidad de 2),

(c) del 10 al 49% en peso de un poliisocianato orgánico (agente de entrecruzamiento) y

(d) un catalizador convencional.

Las composiciones de esta invención requieren una combinación de oligoésteres hidroxifuncionales con un copolímero que tenga una mínima cantidad de un monómero de (met)acrilato cicloalifático ramificado o sustituido específico o un monómero vinílico aromático sustituido. Los solicitantes han encontrado de manera bastante inesperada que el uso de un copolímero tal con grupos cicloalifáticos alquilsustituidos o grupos aromáticos alquilsustituidos fuera del armazón, en combinación con un oligoéster hidroxifuncional multifuncional, resuelve el problema de la obtención del equilibrio necesario de sólidos, reactividad, y tiempo de secado físico en una composición de revestimiento, equilibrio que no se puede conseguir con copolímeros de (met)acrilato que tengan sólo unidades de monómero de (met)acrilato de cadena alifática más corta o de cadena lineal alifática.

Sumario de la invención

La presente invención está encaminada a una composición de revestimiento de un contenido en sólidos potencialmente alto que comprende del 25 al 80 por ciento en peso de componentes aglutinantes (a) a (d), siendo el equilibrio un catalizador (e) y un vehículo líquido orgánico, en la que el aglutinante comprende los siguientes componentes separados:

(a) del 5 al 50 por ciento, en peso del aglutinante, de uno o más oligoésteres hidroxifuncionales teniendo al menos un grupo hidroxilo en cada una de al menos tres ramificaciones distintas del oligoéster, una polidispersividad de menos de 2,5, un valor hidroxilo de entre 80 y 280, y un número de peso molecular promedio (M_n) de entre 150 y 3000;

(b) del 10 al 90 por ciento, en peso del aglutinante, de un copolímero metacrílico o acrílico hidroxialquilo-funcional con un M_n entre 500 y 15000, teniendo un contenido en comonómero hidroxialquilo-funcional de entre el 10 y el 50 por ciento en peso del copolímero y al menos el 10 por ciento de comonómeros, en base al peso del copolímero, seleccionado del grupo constituido por comonómero (met)acrílico cicloalifático alquilsustituido que incluye comonómero que tiene un puente alifático entre los átomos de carbono en el anillo cicloalifático, comonómeros vinílicos aromáticos alquilsustituidos, y combinaciones de los mismos, en los que el grupo cicloalifático alquilsustituido de dichos comonómeros tiene al menos nueve átomos de carbono y el grupo aromático alquilsustituido de dichos comonómeros tiene al menos diez átomos de carbono;

(c) del 5 al 30 por ciento, en peso del aglutinante, de un agente de entrecruzamiento capaz de reaccionar con ambos componentes (a) y (b) anteriores en presencia de una cantidad efectiva de catalizador;

(d) del 0 al 45 por ciento, en peso del aglutinante, de un acrílico, acrilouretano, poliéster, uretano de poliéster, poliéter, o uretano de poliéter lineal o ramificado que sea compatible con otros componentes del aglutinante; y

(e) una cantidad efectiva de un catalizador curador,

en el que el oligoéster hidroxifuncional se obtiene mediante la reacción de un ácido policarboxílico ramificado y un monoepoxiéster.

La presente composición es especialmente útil para realizar el acabado del exterior de automóviles y camiones y partes de los mismos. La presente composición, dependiendo de la presencia de pigmentos y otros componentes convencionales, puede usarse como imprimación, aparejo de imprimación, capa base, y/o capa transparente. Es especialmente ventajosa para ser usada en una capa transparente. La composición reivindicada incluye además un sustrato que tiene adherido sobre el mismo un revestimiento de acuerdo con la composición anterior.

La presente invención ofrece varias ventajas significativas. Los solicitantes han hallado que la combinación de los dos primeros componentes aglutinantes (a) y (b) anteriores da un equilibrio de propiedades remarcablemente bueno con un alto contenido en sólidos. Específicamente, el equilibrio de secado físico (tipo laca) y secado químico (entrecruzamiento) en relación al contenido en sólidos fue significativamente mejor cuando se comparó con combinaciones de aglutinantes ajenos a la composición reivindicada. Las composiciones de acuerdo con la presente invención también muestran buena resistencia al ataque ácido y, con respecto a la capa final, buen brillo.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a una composición de revestimiento que comprende una nueva combinación de componentes aglutinantes. En general, los componentes poliméricos y oligoméricos totales de una composición de revestimiento se designan convencionalmente como "aglutinantes" o "sólidos aglutinantes" y están disueltos, emulsionados, o dispersados de otro modo en un disolvente o vehículo líquido. Los sólidos aglutinantes generalmente incluyen todos los componentes poliméricos normalmente sólidos de la composición. Generalmente, los catalizadores, pigmentos, o aditivos químicos tales como los estabilizantes, no se consideran parte de los sólidos aglutinantes. Usualmente los sólidos no aglutinantes distintos de los pigmentos no están en cantidades de más de aproximadamente el 10% en peso de la composición. La composición de revestimiento de la presente invención contiene adecuadamente aproximadamente 25 al 80%, más típicamente del 50 al 70% en peso del aglutinante, y aproximadamente el 20 al 75%, más típicamente del 30 al 50% en peso, de un disolvente o vehículo.

La presente composición contiene adecuadamente aproximadamente del 5 al 50 por ciento, preferiblemente del 10 al 30 por ciento, en base al peso del aglutinante, de un oligoéster hidroxi-funcional. Tal como se ha indicado anteriormente, este oligoéster ramificado hidroxi-funcional tiene al menos un grupo hidroxi en cada una de al menos tres ramificaciones distintas del oligoéster, tiene una polidispersividad de menos de 2,5, un valor hidroxi de entre 80 y 280, y un número de peso molecular promedio (M_n) de entre 150 y 3000. Tales oligoésteres se denominan a veces como oligómeros "en estrella" o "dendríticos" debido a que tienen una pluralidad de brazos o ramificaciones.

Este oligoéster se prepararse usando un monoepoxiéster de un ácido policarboxílico ramificado tal como un ácido graso terciario como el Cardura™ E10 (ácido versático C_{10}) o el Cardura™ E5 (ácido pivalico C_5), al menos uno de los cuales está actualmente disponible comercialmente de Shell. Los solicitantes han hallado que los monoepoxiésteres dan distribuciones de M_w más limitadas, tienen reactividad mejorada y, por consiguiente, tiempos de reacción más cortos con menos productos secundarios. Los oligómeros basados en monoepoxiésteres también pueden exhibir mejor durabilidad a la intemperie que otros epóxidos.

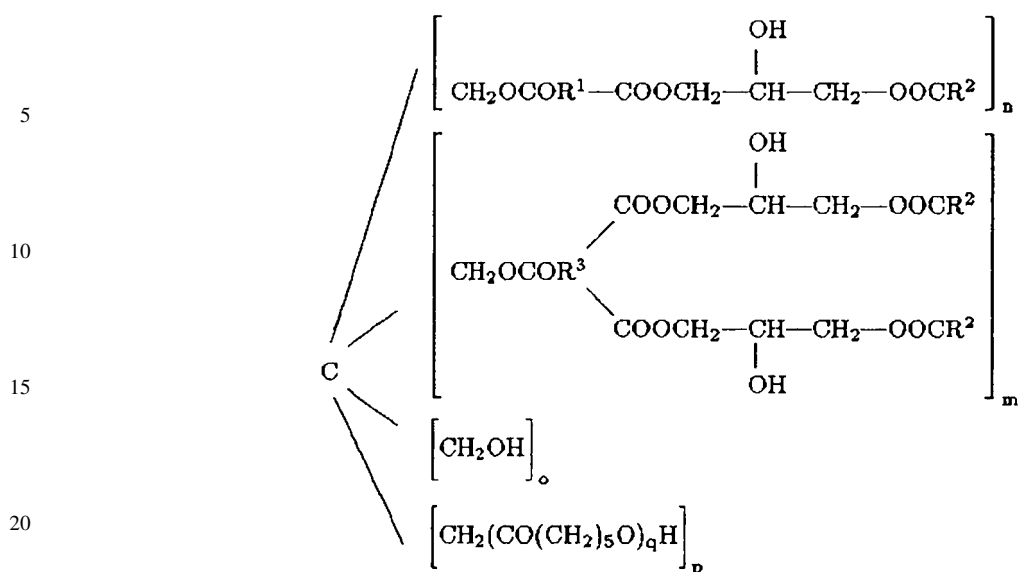
El oligómero hidroxi-funcional puede sintetizarse mediante varias vías, pero preferiblemente empleando una reacción de policondensación de apertura de anillo en la que r moles de un poliol multifuncional o s -funcional (donde s es preferiblemente hasta cuatro, pero al menos dos) o una mezcla de polioles, tal que la funcionalidad promedio sea al menos dos, se hacen reaccionar con hasta o menos de $r \times s$ moles de un anhídrido y/o un anhídrido ácido y adicionalmente con una cantidad suficiente de un monoepoxiéster para convertir los grupos ácido en grupos hidroxi.

Los polioles adecuados para la síntesis anteriormente mencionada son la glicerina, trimetilpropano, pentaeritritol, neopentilglicol y etilenglicol. Los anhídridos adecuados para la síntesis anteriormente mencionada son anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido ftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico.

Los anhídridos ácidos adecuados para la síntesis anteriormente mencionada son anhídrido trimelítico, anhídrido trimelítico hidrogenado, el aducto Diels-Alder del anhídrido maleico con ácido sorbico, el aducto Diels-Alder hidrogenado del anhídrido maleico y ácido sorbico,

Los monoepoxiésteres adecuados que pueden utilizarse para la síntesis anteriormente mencionada son los epoxiésteres de ácido benzoico, ácido acético, ácido pivalico, ácido versático y ácido isobutílico.

A modo de ilustración, una realización estructural del oligómero, para ser usada en la presente invención, se puede representar de la manera siguiente si el poliol inicial es monopentaeritritol.



donde, en este ejemplo, $n + m + o + p$ es igual a 4 debido a que es un oligómero con cuatro ramificaciones, a pesar de que otros oligómeros empleados en la invención pueden tener tres ramificaciones, como se ha indicado anteriormente. En este ejemplo, para conseguir mejores propiedades, tanto o como p son independientemente un máximo de 2, y tanto n como m son independientemente un máximo de 4. El subíndice q puede ser de 1 a 3. En una realización tetrafuncional preferida, $p = 0$, $o = 0$, y $n = 3$. Para otros oligómeros ramificados con al menos tres ramificaciones, o y p serían un máximo de 2. En la fórmula anterior, R^1 y R^3 son independientemente una unión alifática, aromática o cicloalifática con hasta 9 átomos de carbono y R^2 es un sustituyente alifático, aromático o cicloalifático con hasta 18 átomos de carbono.

La presente composición comprende adecuadamente aproximadamente del 10 al 90 por ciento, preferiblemente del 30 al 70 por ciento, en base al peso del aglutinante, de uno o más copolímeros de (met)acrilato. Este copolímero comprende:

(a) del 10 al 50 por ciento en peso, preferiblemente del 20 al 35 por ciento en peso del peso del copolímero, de un monómero hidroxifuncional; y

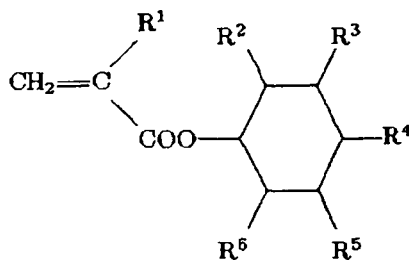
(b) del 10 al 90 por ciento en peso, preferiblemente del 15 al 60 por ciento en peso, lo más preferiblemente de un 20 a un 40 por ciento en peso, de comonómeros seleccionados del grupo que consiste en comonómeros (met)acrílicos cicloalifáticos alquilsustituídos, comonómero vinílico aromático alquilsustituído y combinaciones de los mismos, en los que el grupo cicloalifático alquilsustituído es al menos C_9 (tiene al menos nueve átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 12) y el grupo vinílico aromático alquilsustituído es al menos C_{10} (tiene al menos 10 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 12).

(c) del 0 al 80 por ciento, preferiblemente del 25 al 50 por ciento, de otros comonómeros copolimerizables.

Tales acrilatos o metacrilatos cicloalifáticos alquilsustituídos pueden incluir, entre otros, metacrilato de trimetilciclohexilo, metacrilato de *t*-butilciclohexilo, metacrilato de isobornilo, o combinaciones de los mismos. Son monómeros vinílicos aromáticos preferidos un estireno alquilsustituído tal como *t*-butilestireno. El último monómero está disponible comercialmente de Deltech, Interorgana, o Amoco en los Estados Unidos de América. También son adecuadas otras mezclas de los comonómeros anteriormente mencionados, por ejemplo, *t*-butilestireno con monómeros tales como acrilato o metacrilato de isobornilo, de *t*-butilciclohexilo, o trimetilciclohexilo.

La alquilsustitución en los anteriores comonómeros puede incluir uno o más (preferiblemente 1) grupos alquilo teniendo cada uno independientemente de 1 a 6 átomos de carbono (preferiblemente de 3 a 4 átomos de carbono). El término alquilsustituído, en esta aplicación, se entiende que incluye un puente alifático entre átomos de carbono en un anillo cicloalifático. Un monómero cicloalifático alquilsustituído preferido, para usar en el copolímero anteriormente mencionado, puede tener una fórmula como la siguiente:

ES 2 135 869 T5



en la que R^1 es H o CH_3 , y R^2 , R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son, cada uno independientemente, H, CH_3 o $C[CH_3]_3$, y en la que opcionalmente puede existir un puente $-C[CH_3]_2-$ en una posición para en el anillo, y en la que el grupo anillo fijado al grupo COO- tiene al menos 9 átomos de carbono, preferiblemente de 9 a 12 átomos de carbono, y en la que la T_g del monómero es preferiblemente mayor de $100^\circ C$. Por ejemplo, la T_g de homopolímeros de metacrilato de isobornilo comunicada es de $110^\circ C$, la del t-butilestireno es de $110^\circ C$, y la del metacrilato de t-butilciclohexil es de $110^\circ C$.

El copolímero hidroxi-funcional se prepara adecuadamente mediante polimerizaciones inducidas por radicales libres convencionales de monómeros insaturados adecuados. El copolímero contiene del 10 al 50% de monómeros hidroxi-funcionales seleccionados de ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos mono- o di-etilénicamente insaturados. Los monómeros etilénicamente insaturados que contienen funcionalidad hidroxi que pueden usarse en el copolímero incluyen acrilatos de hidroxialquilo y metacrilatos de hidroxialquilo, en los que el alquilo tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Los monómeros adecuados incluyen acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxiisopropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxiisopropilo, metacrilato de hidroxibutilo, y mezclas de los mismos. Ejemplos adicionales son el producto de reacción del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico con compuestos monoepoxi tales como el óxido etilénico, alquilepoxiéteres y alquilepoxésteres. Una funcionalidad hidroxi también se puede obtener a partir de precursores de monómeros, por ejemplo, el grupo epoxi de una unidad de metacrilato de glicidilo en un polímero. Un grupo epoxi tal como este se puede convertir, en una reacción de posterior polimerización con agua o una pequeña cantidad de ácido, en un grupo hidroxi.

Preferiblemente, el equilibrio del copolímero comprende otros monómeros de (met)acrilato y/o de vinilo, incluyendo monómeros de estireno, metilestireno, y/o viniltolueno. Mediante el término “(met)acrilato” en esta solicitud, se entiende metacrilato, acrilato o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la mayoría de estos monómeros (mayores del 50% en peso) en el equilibrio del copolímero serían monómeros de metacrilato o acrilato. Por ejemplo, se pueden usar metacrilatos de alquilo que tienen 1 a 12 carbonos en el grupo alquilo tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de isopropilo, metacrilato de isobutilo o metacrilato de butilo terciario, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, metacrilato de 2-etil-hexilo, metacrilato de nonilo, metacrilato de laurilo, o combinaciones de los mismos. Los metacrilatos de arilo tales como el metacrilato de bencilo también se pueden utilizar. También se pueden usar semi- y di-ésteres de ácido maleico, itacónico o fumárico y combinaciones de los mismos.

La composición del copolímero hidroxi-funcional es tal que el valor hidroxi está preferiblemente entre 60 y 180, el número M_n promedio está por debajo de 4000, y la T_g calculada está por encima de $30^\circ C$. El copolímero se puede preparar utilizando una polimerización iniciada de radicales libres en solución, por ejemplo, como se describe en el documento US 4.322.508, ya incorporado mediante referencia.

La relación de peso del oligómero respecto al copolímero de (met)acrilato es optimamente de 5/95 hasta 95/5, preferiblemente de 80/20 a 20/80, lo más preferiblemente entre 30/70 y 70/30.

El oligómero tendría al menos tres grupos hidroxilo por molécula, un valor de OH de 120 a 250, preferiblemente entre 140 y 220, y número de peso molecular promedio de menos de 2500.

El copolímero de (met)acrilato tendría un valor OH de 60 a 180, preferiblemente entre 100 y 150, una T_g calculada (usando la ecuación de Fox) de al menos $40^\circ C$, preferiblemente por encima de los $50^\circ C$, y un número de peso molecular promedio M_n de menos de 4000.

La composición de revestimiento contiene uno o más entrecruzadores preferiblemente basados en poliisocianatos. Muchos ejemplos de tales entrecruzadores están comercialmente disponibles como apreciarán los expertos en la técnica de los revestimientos. Diversos isocianatos empleados como agentes de entrecruzamiento están descritos en la patente de los EE.UU. 4.322.508, incorporada mediante referencia. Sin embargo, se prefieren el biuret o ciclotrimero de diisocianato de hexametileno diisocianato o isoforona diisocianato.

Se pueden usar isocianatos trifuncionales, por ejemplo, triisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,3,5-benceno, triisocianato de 2,4,6-tolueno y un aducto de trimetilol y diisocianato de tetrametilxileno, comercializado bajo el nombre comercial “Gythane 3160”, “Desmodur” N 3390 que es el trímero de diisocianato de hexametileno. Opcionalmente, alguien puede usar un copolímero acrílico de poliisocianato derivado de isocianatoetilmecrilato (comercialmente disponible como TMI) como, por ejemplo, se describe en la patente de los EE.UU. US 4.965.317 (col. 5) incorporada por la presente mediante referencia.

ES 2 135 869 T5

Tal como se ha indicado anteriormente, el poliisocianato puede opcionalmente bloquearse. Ejemplos de agentes bloqueantes adecuados son aquellos materiales que se desbloquearían a elevadas temperaturas, por ejemplo, los alcoholes alifáticos inferiores tales como el metanol, oximas tales como oxima de metiletilcetona, y lactamas como la epsiloncaprolactama. Los isocianatos bloqueados se pueden usar para formar sistemas de paquete único estables.

5 Los isocianatos polifuncionales con grupos isocianato libres se pueden utilizar para formar sistemas de doble paquete curables a temperatura ambiente. En estos sistemas, el producto y el agente curador de isocianato se mezclan justo antes de su aplicación.

También se usan otros polímeros formadores de película (al 0 al 45 por ciento en peso, en base al peso del aglutinante) junto con los componentes anteriormente mencionados. Los otros polímeros formadores de película pueden ser lineales o ramificados y están seleccionados de acrílicos, acrilouretanos, poliésteres, uretanos de poliésteres, poliéteres, y uretanos de poliéteres que son compatibles con los otros componentes del aglutinante.

10

Las cantidades de oligoéster, copolímero, agente curador y catalizador variarán, por supuesto, ampliamente dependiendo de muchos factores, entre ellos los componentes específicos de la composición y el uso deseado de la composición.

15

Además, una composición de acuerdo con la presente invención puede contener una variedad de otros componentes opcionales, incluyendo pigmentos, escamas nacaradas, cargas, plastificantes, antioxidantes, surfactantes y agentes de control de flujo.

20

Para mejorar la capacidad de resistir las inclemencias del tiempo de un acabado producido por la presente composición de revestimiento, se puede añadir un estabilizador frente a la luz ultravioleta o una combinación de estabilizadores frente a la luz ultravioleta en una cantidad de aproximadamente el 0,1 al 5% en peso, en base al peso del aglutinante de cinc. Tales estabilizadores incluyen absorbentes de la luz ultravioleta, filtros, desactivadores, y estabilizadores frente a la luz de aminas con impedimento específico. También se puede añadir un antioxidante, en una proporción de aproximadamente el 0,1 al 5% en peso, en base al peso del aglutinante.

25

Los típicos estabilizadores frente a la luz ultravioleta que son útiles incluyen benzofenonas, triazoles, triacinas, benzoatos, aminas con impedimento y mezclas de los mismos.

30

La composición también puede incluir aditivos de formulación convencionales tales como agentes controladores de flujo, por ejemplo, Resiflow® S (acrilato de polibutilo), BYK® 320 y 325 (poliacrilatos de peso molecular alto); agentes de control reológico, tales como sílice ahumada, microgeles y polímeros de dispersión no acuosos; depuradores de agua tales como el tetrasilicato, ortoformato de trimetilo y ortoformato de trietilo.

35

Cuando la presente composición se utiliza como capa transparente (capa final) sobre una capa de color pigmentada (capa de base) para proporcionar un acabado de capa de color/capa transparente, se pueden añadir pequeñas cantidades de pigmento al revestimiento transparente para proporcionar color especial o efectos estéticos tales como un teñido.

40

La presente composición se puede pigmentar y usar como la capa de color, monocapa, imprimación o aparejo de imprimación. La composición tiene excelente adhesión a una diversidad de sustratos metálicos o no metálicos, tales como sustratos previamente pintados, acero laminado en frío, acero fosfatado, y acero recubierto con imprimaciones convencionales mediante electrodeposición. La presente composición también puede usarse para recubrir sustratos de plástico tales como fibra de vidrio reforzada con poliéster, uretanos moldeados por inyección a reacción y poliamidas parcialmente cristalinas.

45

Cuando la presente composición de revestimiento se utiliza como una capa base, los pigmentos típicos que se pueden añadir a la composición incluyen los siguientes: óxidos metálicos tales como dióxido de titanio, óxido de cinc, óxidos de hierro de varios colores, negro de gas natural, pigmentos de carga tales como el talco, arcilla de china, baritas, carbonatos, silicatos y una amplia variedad de pigmentos coloreados orgánicos tales como las crinacridonas, ftalocianinas de cobre, perilenos, pigmentos azo, azules de indantrona, carbazoles tales como el violeta de carbazol, isoindolinonas, isoindolonas, rojos de tioíndigo, bencimidazolinonas, pigmentos de escamas metálicas tales como escama de aluminio y similares.

50
55

Los pigmentos pueden introducirse en la composición de revestimiento formando primero una base de molienda o dispersión de pigmento con cualquiera de los polímeros anteriormente mencionados usados en la composición de revestimiento o con otro polímero o dispersante compatible mediante técnicas convencionales, tales como mezclado a alta velocidad, triturado por arena, molido a la bola, triturado por rozadura o molido mediante dos rodillos. La base amasada se mezcla después con los otros constituyentes usados en la composición de revestimiento para obtener las presentes composiciones de revestimiento.

60

La composición de revestimiento se puede aplicar mediante técnicas convencionales tales como por pulverizado, pulverizado electrostático, inmersión, aplicación a pincel, revestimiento por flujo o similares. La técnica preferida es el pulverizado. La presente composición puede utilizarse para un curado a temperatura ambiente, especialmente para un reacabado, o a elevada temperatura. En las aplicaciones OEM, la composición típicamente se hornea a 100-150°C durante alrededor de 15 a 30 minutos para formar un revestimiento de alrededor de 0,1 a 3,0 milímetros de grosor.

65

ES 2 135 869 T5

Cuando la composición se usa como una capa transparente, se aplica sobre la capa de color que se puede secar hasta un estado libre de pegajosidad y curar o preferiblemente secar de forma ultrarrápida durante un corto periodo antes que se aplique la capa transparente. El acabado capa de color/capa transparente se hornea después como se ha mencionado anteriormente para proporcionar un acabado seco y curado.

Es habitual aplicar una capa final transparente sobre una capa base por medio de una aplicación "húmedo sobre húmedo", es decir, la capa final se aplica a la capa base sin curar o secar completamente la capa base. El sustrato recubierto se calienta a continuación durante un tiempo predeterminado para permitir curación simultánea de las capas base y transparente.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención. Todas las partes y porcentajes son en base al peso a menos que se indique lo contrario. Todos los pesos moleculares descritos en el presente documento están determinados mediante cromatografía de permeación de gel usando un poliestireno estándar.

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. Se han cargado una cantidad de 160,16 g de acetato de butilo, 136 g de monopentaeritritol, y 504 g de anhídrido metilhexahidroftálico en un reactor de vidrio y se han calentado a reflujo hasta que se han disueltos. Más tarde se añaden 750 g de CE10 (Cardura™ E10 -éster de glicidilo de ácido versático), seguidos por 1,39 g de dilaurato de dibutilestano disueltos en 8,61 g de acetato de butilo. La mezcla se somete adicionalmente a reflujo hasta que el valor ácido (AV) o el número ácido (AN), términos sinónimos, están por debajo de 3. Se añaden 177,33 g adicionales de acetato de butilo. El tiempo total de reacción es aproximadamente 3 horas. Los resultados de la prueba del ejemplo fueron los siguientes. Los valores o números hidroxí se calculan a partir de la estructura teórica.

Parámetro	Valor
Sólidos	80,5
Viscosidad	X
AN	2,8
M _n	1190
M _w	1460
Relación molar: monopentaeritritol/anhídrido metilhexahidroftálico/Cardura® E10	1/3/3
OH ≠ teórico	161

Ejemplo 2 (Comparativo)

Este ejemplo ilustra la preparación de un oligómero hidroxifuncional que, sin embargo, es menos preferido que el oligómero del Ejemplo 1 para uso en la composición reivindicada. Se prepara un oligómero a través de una poliesterificación convencional a 230°C usando 474 g de ácido isononanoico, 276 g de glicerina, 136 g de monopentaeritritol y 504 g de anhídrido metilhexahidroftálico. La estructura se puede comparar con el Ejemplo 1 sobre una base molar si se usa ácido isononanoico como referencia para el ácido versático tal como se encontró en la estructura de Cardura™ E10. La mezcla se diluyó con 108 g de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	79,5%
Viscosidad	Y
AN	1,5
M _n	1550
M _w	4750
Relación molar: monopentaeritritol/anhídrido metilhexahidroftálico/ácido	1/3/3/3
OH ≠ teórico	175

ES 2 135 869 T5

Los resultados muestran una más amplia distribución M_w en comparación con el Ejemplo 1 y un equilibrio sólidos/viscosidad menos favorable.

5 Ejemplo comparativo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de un oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada, pero que es de nuevo menos favorable que el oligómero del Ejemplo 1. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 usando 411 g de éter de etilhexilglicidilo (Grilonit 1803) en vez del Cardura™ E10, seguidos por 41 g de acetato de butilo y 1,05 g de dilaurato de dibutilestano disuelto en 8,95 g de acetato de butilo. Después de un tiempo de reacción de 8 horas, el valor ácido era todavía 75, aunque sobre una base molar estaría por debajo de tres. Se añadió una cantidad adicional de catalizador dimetilciclohexilamina (135 g) así como 330 g de éter de etilhexilglicidilo. Al cabo de un tiempo de reacción adicional de 16 horas, la mezcla se diluyó con 50 g de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

15

20

25

30

Parámetro	Valor
Sólidos	81%
Viscosidad	D + 1/3
AN	11.9
M_n	750
M_w	1590
Relación molar: monopentaeritrol/anhídrido metilhexahidroftálico/éter de etilhexilglicidilo	1/3/3
OH ≠ teórico	214

35

Este ejemplo de referencia muestra que el uso de epoxiésteres es más favorable que el uso de epoxiéteres, tal como se ha mencionado previamente.

Ejemplo 4 (Comparativo)

40

Este ejemplo ilustra la preparación de un oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada, pero que es menos favorable que el del Ejemplo 1. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 pero usando 546 g de epóxido de ciclododecano (CDE) seguidos por 47 g de acetato de butilo y 1,49 g de acetato de butilo disuelto en 8,51 g de acetato de butilo. A pesar de que el AN sería bajo sobre la base molar, al cabo de 16 horas de reflujo éste permanecía en 115. Los resultados fueron como sigue:

45

50

55

60

Parámetro	Valor
Sólidos	80,5%
Viscosidad	U-
AN	115
M_n	180
M_w	620
Relación molar: monopentaeritrol/anhídrido etilhexahidroftálico/epóxido de ciclododecano	1/3/3
OH ≠ teórico	214

El M_w es más bajo que el calculado teóricamente. La distribución del peso molecular fue bimodal mostrando reacciones secundarias.

65

ES 2 135 869 T5

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de un oligómero hidroxifuncional preferido que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 usando 115,91 g de acetato de butilo, 136 g de monopentaeritritol y 336 g de anhídrido metilhexahidroftálico en el reactor seguidos de 500 g de Cardura™ E10 y 0,97 g de dilaurato de dibutilestano en 9,03 g de acetato de butilo. El lote se sometió a reflujo hasta que AN > 3 y se diluyó adicionalmente con 117,09 g de acetato de butilo. Los resultados fueron los siguientes:

Parámetro	Valor
Sólidos	82%
Viscosidad	X + 1/3
AN	3
M _n	1200
M _w	1520
Relación molar: monopentaeritritol/anhídrido metilhexahidroftálico/Cardura™ E10	1/2/2
OH ≠ teórico	231

Ejemplo 6

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional preferido que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. La solución de oligómero del Ejemplo 5, en la cantidad de 1215 g, se somete adicionalmente a reflujo durante 4 horas con 114 g de e-caprolactona y 10 g de acetato de butilo. La solución se diluye adicionalmente con 18,5 g de acetato de butilo. Los resultados del ensayo fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	82,2%
Viscosidad	W
AN	2,9
M _n	1100
M _w	1450
e-caprolactona dejada libre	ninguna
Relación molar: monopentaeritritol/anhídrido metilhexahidroftálico/Cardura™ E10/e-caprolactona	1/2/2/1
OH ≠ teórico	207

ES 2 135 869 T5

Ejemplo 7

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. En un reactor de vidrio se someten a reflujo, todos juntos, 1100 g de metoxiéter de acetato de propilenglicol, 136 g de monopentaeritritol y 768 g de anhídrido trimelítico, hasta que se disolvieron. Se añadieron 0,9 g adicionales de dimetilciclohexilamina disueltos en 4,1 g de metoxiéter de acetato de propilenglicol y se sometieron a reflujo durante 2 horas. Subsiguientemente, se añadieron 2000 g de Cardura™ E10 y se sometió la mezcla de nuevo a reflujo hasta que el AN estuvo por debajo de 10 después de la adición de 2 g de dimetilciclohexilamina adicionales en 3 g de acetato de propilenglicol. Al final, se añadieron otros 454 g de metoxiéter de acetato de propilenglicol. El tiempo de reacción total fue de 5 horas. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	66,3%
Viscosidad	N +
AN	6,9
M _n	1000
M _w	2300
Relación molar: monopentaeritritol/anhídrido trimelítico/ Cardura™ E10	1/4/8
OH ≠ teórico	155

Ejemplo 8 (Comparativo)

Este ejemplo ilustra la preparación de un oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada, pero que sería menos preferido que el del ejemplo anterior. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 7 añadiendo, sin embargo, 1568 g de éter de etilhexilglicidilo (Grilonit 1807) seguidos por 1,6 g de dimetilciclohexilamina en 3,4 g de metoxiéter de acetato de propilenglicol. Después de un tiempo de reacción de 24 horas y añadiendo cantidad extra de hasta 1,6 g de catalizador dimetilciclohexilamina, el AN permaneció en 43. Se añadió una cantidad adicional de 457 g de éter de etilhexilglicidilo con 6 horas extras de reflujo y diluyendo con 221 g de metoxiéter de acetato de propilenglicol. La distribución de peso molecular del producto de reacción final fue mucho más amplia que en el Ejemplo 7, mostrando más reacciones secundarias del éter de etilhexilglicidilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	64,6%
Viscosidad	DT
AN	0,5
M _n	700
M _w	3000
Relación molar: monopentaeritritol/anhídrido trimelítico/éter de etilhexilglicidilo	1/4/8
OH ≠ teórico	182

ES 2 135 869 T5

Ejemplo 9

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. Se sometieron a reflujo, todos juntos, 688 g de acetato de butilo, 136 g de monopentaeritritol y 792 g de anhídrido trimelítico hidrogenado hasta que se disolvieron. Además se añadieron 2000 g de Cardura™ E10 seguidos por 2,93 g de dilaurato de dibutilestano en 7,07 g de acetato de butilo, y la mezcla se sometió a reflujo hasta que el AN estuvo por debajo de 3. Finalmente se añadieron 34 g de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	81%
Viscosidad	Z 2
AN	2,7
M _n	1960
M _w	3360
Relación molar: monopentaeritritol/anhídrido trimelítico hidrogenado/Cardura™ E10	1/4/8
OH ≠ teórico	153

Ejemplo 10

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9 usando 160 g de acetato de butilo, 136 g de monopentaeritritol y 462 g de anhídrido hexahidroftálico. Además, se disolvieron 483 g de Cardura™ E5 seguidos de 48 g de acetato de butilo y 1,07 g de dilaurato de dibutilestano en 8,93 g de acetato de butilo, y se sometieron a reflujo hasta que el AN estuvo por debajo de 3. La mezcla se diluyó adicionalmente con 61 g de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	81,7%
Viscosidad	Z 1 - 1/2
AN	0,4
M _n	980
M _w	1360
Relación molar: monopentaeritritol/anhídrido hexahidroftálico/Cardura® E5	1/3/3
OH ≠ teórico	208

Ejemplo 11

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9 usando 248 g de acetato de butilo, 444 g de anhídrido ftálico, 134 g de trimetilpropano y usando adicionalmente 750 g de Cardura™ E10 y 1,33 g de dilaurato de dibutiles-

ES 2 135 869 T5

taño en 8,57 g de acetato de butilo. Finalmente, el oligómero se diluyó usando 311 g de acetato de butilo (sometiéndose a reflujo hasta que el AN estuvo por debajo de 10). Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	72,3%
Viscosidad	F + 1/3
AN	7,3
M _n	1020
M _w	1350
Relacion molar: trimetilopropano/anhídrido ftálico/Cardura™ E10	1/3/3
OH ≠ teórico	127

Ejemplo 12 (Comparativo)

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. Este ejemplo ilustra, a modo de referencia, un oligómero lineal con un OH no teórico (valor OH) por debajo de 120. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9 usando 160 g de acetato de butilo, 104 g de neopentilglicol, 672 g de anhídrido metilhexahidroftálico, 1000 g de Cardura™ E10 y 1,78 g de dilaurato de dibutilestano en 8,22 g de acetato de butilo. La mezcla de reacción se sometió a reflujo hasta que el AN estuvo por debajo de 3, y luego la mezcla se diluyó con 274 g de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	80,1%
Viscosidad	U+ 1/3
AN	2,8
M _n	1200
M _w	1760
Relacion molar: neopentilglicol/anhídrido metilhexahidroftálico/Cardura™ E10	
OH ≠ teórico	63

Ejemplo 13

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9 usando 160 g de acetato de butilo, 168 g de anhídrido metilhexahidroftálico, 296 g de anhídrido ftálico y 136 g de monopentaeritritol. Además se añadieron 750 g de Cardura™ E10 con 1,35 g de dilaurato de dibutilestano en 8,65 g de acetato de butilo. La mezcla se sometió a reflujo hasta que el AN estuvo por debajo de 3 y se diluyó adicionalmente con 167,5 g de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	81,9%
Viscosidad	Y
AN	1,3
M _n	1160
M _w	1640

Reacción molar: monopentaeritritol/anhídrido metilhexahidroftálico/anhídrido ftálico/Cardura™	1/1/2/3
OH ≠ teórico	166

Ejemplo 14 (Comparativo)

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada, pero que fue menos preferido. Se prepara un oligómero por medio de una poliesterificación convencional a 230°C usando 474 g de ácido isononanoico, 276 g de glicerina, 136 g de monopentaeritritol, 168 g de anhídrido metilhexahidroftálico y 296 g de anhídrido ftálico. La estructura se puede comparar sobre una base molar con la estructura del oligómero del Ejemplo 13 usando ácido isononanoico como referencia para el ácido versático tal como se ha constatado químicamente en la estructura de Cardura® E10. La mezcla se diluyó con 315,5 g de acetato de butilo después de haber alcanzado un AN por debajo de 3. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	81,2%
Viscosidad	22 – 1/3
AN	0,9
M _n	1580
M _w	4970
Relación molar: monopentaeritritol/anhídrido metilhexahidroftálico/anhídrido ftálico/ácido isononanoico/glicerina	1/1/2/3/3
OH ≠ teórico	166

Los resultados muestran una relación sólidos/viscosidad menos favorable debido a una amplia distribución de M_w cuando se usa una reacción de poliesterificación estándar.

Ejemplo 15 (Comparativo)

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. En particular, este ejemplo ilustra, a modo de referencia, un oligómero con más de un 50% de ε-caprolactona. Después, 66,34 g de ε-caprolactona se calentaron con 33,52 g de 1,4-ciclohexanodimetanol disuelto en 0,133 g de xileno a 160°C durante 4 horas. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	99,7%
Viscosidad	U + 1/2
AN	0,8
M _n	630
M _w	810
% de e-caprolactona dejada libre	0,15
Relacion molar: 1,4- ciclohexanodimetanol/e- caprolactona	1/2,5
OH ≠ teórico	162
% en peso de e-caprolactona en la composición	± 66%

Ejemplo 16

Este ejemplo ilustra la preparación de otro oligómero hidroxifuncional que sería adecuado para usar en la composición reivindicada. Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9 usando 140 g de acetato de butilo, 136 g de monopentaeritritol, 672 g de anhídrido metilhexahidroftálico, 600 g de Cardura™ E4 y 0,3 g de dilaurato de dibutilestano disueltos en 3,7 g de acetato de butilo. La mezcla se sometió a reflujo hasta que el AN estuvo en el intervalo de 5 a 10. Subsiguientemente, se añadieron 108 g de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	77,3%
Viscosidad	X+ 1/3
AN	6,9
M _n	1100
M _w	1900
Relacion molar: monopentaeritritol/anhídrido metilhexahidroftálico/Cardura™ E4	1/4/4
OH ≠ teórico	159

Ejemplo 17

Este ejemplo ilustra la preparación de un copolímero derivado de comonómeros que comprenden un monómero (met)acrílico cicloalifático ramificado. En un reactor equipado con agitador, condensador, termómetro y frasco de alimentación se añadieron 18 partes de acetato de butilo que se calentaron a reflujo. Durante 6 horas se suministró al reactor una mezcla de 37,8 partes de metacrilato de isobornilo, 19,6 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo, 12,6 partes de metacrilato de 2-etilhexilo, 5,5 partes de t-butilperoxi-2-etilhexanoato y 18,2 partes de acetato de butilo. Más tarde, se utilizó una parte de acetato de butilo como enjuague y se añadió al reactor. La mezcla se sometió a reflujo durante 20 minutos adicionales. Entonces se disolvieron 0,5 partes de t-butilperoxi-2-etilhexanoato en 1,5 partes de acetato

ES 2 135 869 T5

de butilo y se añadieron durante 30 minutos, seguidas de 1 parte de acetato de butilo como enjuague. La mezcla se sometió a reflujo durante 30 minutos y se añadió una parte de acetato de butilo. Los resultados de la prueba fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	60,6%
Viscosidad	T + 1/3
AN	1,9
M _n	2700
M _w	5300
Composición (en peso): metacrilato de isobornilo/metacrilato de 2-hidroxietilo/metacrilato de 2- etilhexilo	54/28/18
T _g calculada	35°C
OH ≠ teórico	121

Ejemplo comparativo 18

Se siguió el procedimiento del ejemplo 17 excepto en que el metacrilato de isobornilo se reemplazó con metacrilato de i-butilo. Los resultados de la prueba fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	59,8%
Viscosidad	T + 1/2
AN	18
M _n	2800
M _w	6900
Composición (en peso): metacrilato de isobutilo/metacrilato de 2-hidroxietilo/metacrilato de 2- etilhexilo	54/28/18
T _g calculada	35°C
OH ≠ teórico	121

ES 2 135 869 T5

Ejemplo comparativo 19

Se siguió el procedimiento del ejemplo 17 excepto en que el metacrilato de isobornilo se reemplazó con metacrilato de t-butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	58,9%
Viscosidad	U - 1/4
AN	4,7
M _n	2600
M _w	5900
Composición (en peso): metacrilato de butilo terciario/metacrilato de 2-hidroxietilo/metacrilato de 2- etilhexilo	54/28/18
T _g calculada	66°C
OH ≠ teórico	121

Ejemplo comparativo 20

Se siguió el procedimiento del ejemplo 17 excepto en que el metacrilato de isobornilo se reemplazó con metacrilato de metilo. Los resultados de la prueba fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	61%
Viscosidad	Z 5
AN	1,9
M _n	3300
M _w	7400
Composición (en peso): metacrilato de metilo/metacrilato de 2-hidroxietilo/metacrilato de 2- etilhexilo	54/28/18
T _g calculada	64°C
OH ≠ teórico	121

ES 2 135 869 T5

Ejemplo 21

Se siguió el procedimiento del ejemplo 17 excepto en que el metacrilato de isobornilo se reemplazó con de t-butilestireno. Los resultados de la prueba fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	61,8%
Viscosidad	V
AN	0,6
M _n	2500
M _w	6300
Composición (en peso): estireno de butilo terciario/metacrilato de 2-hidroxietilo/metacrilato de 2- etilhexilo	54/28/18
T _g calculada	75°C
OH ≠ teórico	121

Ejemplo comparativo 22

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 17 excepto en que el metacrilato de isobornilo se reemplazó con estireno.

Parámetro	Valor
Sólidos	61,1%
Viscosidad	X+ 1/5
AN	1,9
M _n	3400
M _w	8000
Composicion (en peso): estireno/metacrilato de 2-hidroxietilo/metacrilato de 2-etilhexilo	54/28/18
T _g calculada	62°C
OH ≠ teórico	121

Ejemplo 23

Se repitió el procedimiento del ejemplo 17 excepto en que se cargaron 18 partes de acetato de amilo al reactor. Durante 5 horas se suministró al reactor una mezcla de 21 partes de estireno, 21 partes de metacrilato de isobornilo, 15,4 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo, 1,8 partes de ácido acrílico, 9,8 partes de Cardura™ E10, 3,5 partes de hexanoato de t-butilperoxi-3,5,5-trimetilo y 3,5 partes de acetato de amilo. Una cantidad de una parte de acetato de amilo se usó como enjuague, y se mantuvo la mezcla del reactor a reflujo durante 20 minutos. Adicionalmente se

ES 2 135 869 T5

añadieron 0,3 partes de hexanoato de t-butilperoxi-3,5,5-trimetilo en 1,7 partes de acetato de amilo durante 30 minutos, seguidas por 1 parte de enjuague de acetato de amilo. Después se sometió la mezcla a reflujo durante otros 60 minutos. El lote se diluyó finalmente con 17,6 partes de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	62,2%
Viscosidad	V+ 1/3
AN	6,7
M _n	2500
M _w	5400
Composicion (en peso): metacrilato de isobornilo/estireno/metacrilato de 2-hidroxietilo/ácido acrílico/Cardura™ E10	30/30/22/4/14
T _g calculada	62°C
OH ≠ teórico	126

Durante la síntesis el producto de la reacción del ácido acrílico y el Cardura™ E5 (nombre comercial de Shell para el éster monoepoxi del ácido piválico) y tuvo una T_g para cálculo de -25°C.

Ejemplo 24

Se repitió el procedimiento del ejemplo 23 con el estireno reemplazado por t-butilestireno y el metacrilato de isobornilo reemplazado por metacrilato de isobutilo.

Parámetro	Valor
Sólidos	60,7%
Viscosidad	H - 1/4
AN	5,8
M _n	1900
M _w	4200
Composicion (en peso): t-butilestireno/metacrilato de i-butilo/metacrilato de 2-hidroxietilo/ácido acrílico/Cardura™ E10	30/30/22/4/14
T _g calculada	50°C
OH ≠ teórico	126

ES 2 135 869 T5

Ejemplo 25

Se repitió el procedimiento del ejemplo 17 con 37,8 partes de metacrilato de isobornilo reemplazadas por 24,50 partes de estireno y 19 partes de metacrilato de isobornilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	62,4%
Viscosidad	Y
AN	2,6
M _n	3200
M _w	6700
Composicion (en peso): metacrilato de isobornilo/estireno/ metacrilato de 2-hidroxietilo/metacrilato de 2-etilhexilo	19/35/28/18
T _g calculada	64°C
OH ≠ teórico	121

Ejemplo 26

Se repitió el procedimiento del ejemplo 17 con 39,9 partes de metacrilato de isobornilo, 17,5 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo, 3,78 partes de ácido acrílico, 8,82 partes de Cardura™ E5, 4,7 partes de hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo y 2,3 partes de acetato de butilo en la primera alimentación. Al final, el lote se diluyó con 16,7 partes de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	59%
Viscosidad	X
AN	8,9
M _n	2900
M _w	7000
Composicion (en peso): metacrilato de isobornilo/metacrilato de 2-hidroxietilo/ácido acrílico/Cardura™ E5	57/25/5,4/12,6
T _g calculada	71°C
OH ≠ teórico	150

El producto de reacción de ácido acrílico y del Cardura™ E5 se obtuvo durante la síntesis y tuvo una T_g para el cálculo de +3°C.

ES 2 135 869 T5

Ejemplo 27

Se repitió el procedimiento del ejemplo 17 usando 12 partes de disolvente Solvesso™ 100 en el reactor. Durante 5 horas se suministraron al disolvente sometido a reflujo estireno en la cantidad de 16,2 partes, 162 partes de metacrilato de isobornilo, 16,8 partes de metacrilato de 2-hidroxietilo, 10,8 partes de DBTB y 6,2 partes de disolvente Solvesso™ 100. Se añadió una parte adicional de disolvente Solvesso™ 100 como enjuague. La mezcla de reacción se mantuvo durante 1 hora y se diluyó adicionalmente con 20 partes de acetato de butilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	61,1%
Viscosidad	g + 1/3
AN	2,1
M _n	1500
M _w	3400
Composición (en peso): metacrilato de isobornilo/metacrilato de 2-hidroxietilo/metacrilato de 2-etilhexilo	27/28/18
T _g calculada	65°C
OH ≠ teórico	120

Ejemplo 28

Se repitió el procedimiento del ejemplo 17 reemplazando, sin embargo, el metacrilato de isobornilo con metacrilato de t-butil-ciclohexilo. Los resultados fueron como sigue:

Parámetro	Valor
Sólidos	61,8%
Viscosidad	X
AN	2,4
M _n	3400
M _w	8300
Composición (en peso): metacrilato de butilciclohexilo terciario/metacrilato de 2-hidroxietilo/metacrilato de 2-etilhexilo	54/28/18
T _g calculada	66°C
OH ≠ teórico	120

Ejemplo 29

Se formuló una pintura de color rojo opaco mezclando los siguientes constituyentes:

Componente

Copolímero de metacrilato (procedente del Ejemplo 17) en la cantidad de 24,37 partes.

Oligómero de poliéster (procedente del Ejemplo 17) en la cantidad de 3,71 partes.

Dispersión roja, en la cantidad de 20,57 partes que comprende: un 6,48% de pigmento CINQUASIA RED RT-333-D (Giba Geigy), 30,08% de un copolímero acrílico hidroxifuncional con grupos aminofuncionales con un peso molecular medio de 15000 a 20000, y el 33% de disolvente orgánico.

ES 2 135 869 T5

Dispersión naranja, en la cantidad de 17,58 partes que comprende: un 48,5% de pigmento Sicomin Rot L-3235-S (BASF), un 18,5% de un copolímero hidroxifuncional con grupos amino funcionalizados con un peso molecular medio de 15000 a 20000, y el 33% de disolvente orgánico.

- 5 Aditivos en la cantidad de 0,83 partes que comprenden: siliconas antideslucido y antideslizamiento, aditivos de protección frente a los rayos ultravioletas, un catalizador acelerador.

Disolventes orgánicos en la cantidad de 13,85 partes que comprenden disolventes comunes en la técnica.

- 10 Una resina de isocianato en la cantidad de 19,09 partes que comprende: ciclotrimero de isocianato, DES N 3390 de Bayer.

El VOC de la pintura resultante es de 480 g/l a la viscosidad de pulverización (22 segundos DIN 4 cup). Las propiedades físicas de secado se ensayaron de dos maneras diferentes. Para el tiempo de secado libre de polvo, la pintura se aplica por pulverización en la parte superior de una imprimación estándar a un grosor de película seca de 0,625 a 0,750. A intervalos de tiempo apropiados, la superficie se toca ligeramente con fibras de algodón. La pintura se considera libre de polvo si no se retiene ninguna otra fibra de algodón en la superficie pintada. Para determinar el tiempo de secado de pegajosidad, la pintura se aplica por pulverización en la parte superior de una imprimación estándar a un grosor de película seca de 0,625 a 0,750. A intervalos de tiempo apropiados, se pone un papel sobre la superficie de la pintura. En la parte superior del papel se coloca una pesa estándar de 50 g. Después de 10 segundos, la pesa se retira y el panel se vuelve cabeza abajo. Si el papel cae en 10 segundos, la pintura se considera libre de pegajosidad. Los resultados fueron como sigue:

25	VOC	480 g/l
	Tiempo de secado libre de polvo	42 minutos
30	Tiempo de secado de pegajosidad	145 minutos

Ejemplo comparativo 30

- 35 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 29, excepto en que el copolímero de metacrilato (del Ejemplo 17) se reemplazó con el copolímero de metacrilato (del Ejemplo Comparativo 18). Los resultados fueron como sigue:

40	VOC	504 g/l
	Tiempo de secado libre de polvo	51 minutos
	Tiempo de secado de pegajosidad	240 minutos

45

Ejemplo comparativo 31

- 50 Se siguió el procedimiento del ejemplo 29, excepto en que el copolímero de metacrilato (del Ejemplo 17) se reemplazó con el copolímero de metacrilato (del Ejemplo Comparativo 19). Los resultados fueron como sigue:

55	VOC	504 g/l
	Tiempo de secado libre de polvo	48 minutos
	Tiempo de secado de pegajosidad	240 minutos

60 Ejemplo comparativo 32

- 65 Se siguió el procedimiento del ejemplo 29, excepto en que el copolímero de metacrilato (del Ejemplo 17) se reemplazó con el copolímero de metacrilato (del Ejemplo comparativo 20). Al formularse como una capa final roja, se alcanza un equilibrio sólidos/viscosidad totalmente inaceptable. A la viscosidad de pulverización (22 segundos DIN 4 cup), el VOC es de 526 g/l.

ES 2 135 869 T5

Ejemplo 33

Se siguió el procedimiento del ejemplo 29, excepto en que el copolímero de metacrilato (del Ejemplo 17) se reemplazó con el copolímero de metacrilato (del Ejemplo 21). Los resultados fueron los siguientes:

VOC	480 g/l
Tiempo de secado libre de polvo	43 minutos
Tiempo de secado de pegajosidad	150 minutos

Ejemplo 34-38

Se formuló un número de capas transparentes con cantidades crecientes de oligómero mezclando los siguientes constituyentes:

Componente

Copolímero de metacrilato (del Ejemplo 23).

Oligómero de poliéster (del Ejemplo 1).

Aditivos: siliconas antideslucido y antideslizamiento, aditivos de protección frente a los rayos ultravioletas, catalizadores aceleradores.

Disolventes orgánicos: comunes en la técnica.

Resina de isocianato: ciclotrímico de isocianato, DES N 3390 de Bayer.

Los resultados fueron los siguientes:

Componente	Partes en peso				
	Ej. 34	Ej. 35	Ej. 36	Ej. 37	Ej. 38
Copolímero de metacrilato	53,00	44,28	33,94	23,84	12,26
Oligómero de poliéster	-	8,60	17,53	27,71	38,03
Aditivos	1,96	2,07	2,11	2,22	2,28
Disolventes	28,41	27,10	26,56	24,69	24,30
Resina de isocianato	16,63	18,06	19,86	21,54	23,13

Procedimientos de ensayo aplicados

- (1) Tiempo de secado libre de polvo: Tal como se ha explicado con la capa superior del Ejemplo 29.
- (2) Tiempo de secado de pegajosidad: Tal como se ha explicado con la capa superior del Ejemplo 29.
- (3) Resistencia de lámina de cinta: se aplica un trozo de cinta de pintor sobre la película de pintura usando presión moderada y se pasa un rodillo por encima de la cinta de pintor con un peso de 2 kg. La cinta de pintor se retira al cabo de 5 minutos. Después de esperar 15 minutos, se examina la película en busca de lámina de cinta de pintor.

ES 2 135 869 T5

Los resultados del ensayo fueron los siguientes:

Capa transpa- rente	Composición aglutinante Acrílico/Oli- gómero	VOC g/l	Lámina de cinta tras 5h	Tiempo libre de polvo (min)	Tiempo de pega- josisdad (min)
34	100/0	498	muy pobre	20	180
35	80/20	473	pobre	24	210
36	64/40	452	bastante	28	220
37	40/60	420	bueno	29	220
38	20/80	397	bueno-muy bueno	31	240

De estos resultados, se pueden sacar las siguientes conclusiones. La presencia del oligómero de poliéster es importante por razones de VOC. El aumento de oligómero dio como resultado unos mejores valores de VOC. El oligómero tuvo sólo una ligera influencia negativa en el secado físico, según se expresa por los tiempos de secado libre de polvo y por los tiempos de pegajosidad. El oligómero tuvo una fuerte influencia positiva en la densidad de entrecruzamiento como se expresa por los resultados de resistencia de lámina de cinta.

REIVINDICACIONES

1. Una composición útil como composición de revestimiento que comprende de un 25 a un 80 por ciento en peso de componentes aglutinantes (a) a (d), siendo el equilibrio un catalizador (e) y un vehículo líquido orgánico, en la que el aglutinante comprende los siguientes componentes distintos:

(a) del 5 al 50 por ciento, en peso del aglutinante, de uno o más oligoésteres hidroxifuncionales teniendo al menos un grupo hidroxilo en cada una de al menos tres ramificaciones distintas del oligoéster, una polidispersividad de menos de 2,5, un valor hidroxilo de entre 80 y 280, y un número de peso molecular promedio (M_n) de entre 150 y 3000;

(b) del 10 al 90 por ciento, en peso del aglutinante, de un copolímero metacrílico o acrílico hidroxialquilo-funcional con un M_n entre 500 y 15000, teniendo un contenido en comonomero hidroxialquilo-funcional de entre el 10 y el 50 por ciento en peso del copolímero y al menos el 10 por ciento de comonomeros, en base al peso del copolímero, seleccionado del grupo constituido por comonomero (met)acrílico cicloalifático alquilsustituido que incluye comonomero que tiene un puente alifático entre los átomos de carbono en el anillo cicloalifático, comonomeros vinílicos aromáticos alquilsustituidos, y combinaciones de los mismos, en los que el grupo cicloalifático alquilsustituido de dichos comonomeros tiene al menos nueve átomos de carbono y el grupo aromático alquilsustituido de dichos comonomeros tiene al menos diez átomos de carbono;

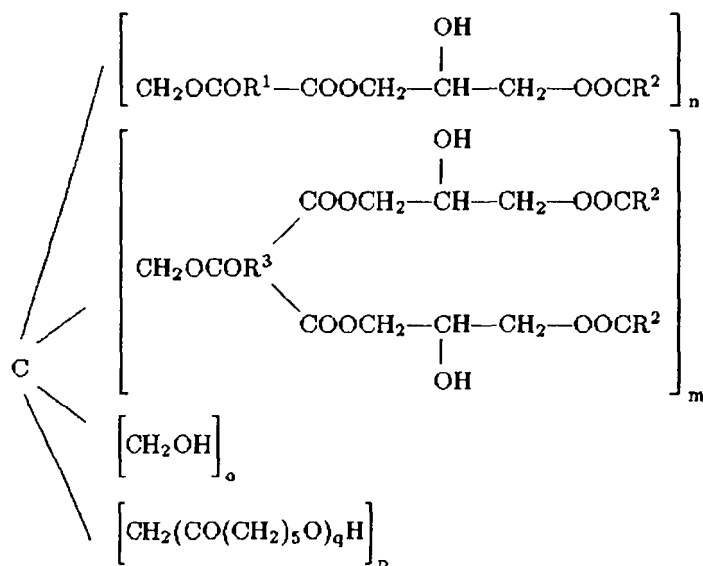
(c) del 5 al 30 por ciento, en peso del aglutinante, de un agente de entrecruzamiento capaz de reaccionar con ambos componentes (a) y (b) anteriores en presencia de una cantidad efectiva de catalizador;

(d) del 0 al 45 por ciento, en peso del aglutinante, de un acrílico, acrilouretano, poliéster, uretano de poliéster, poliéter, o uretano de poliéter lineal o ramificado que sea compatible con otros componentes del aglutinante; y

(e) una cantidad efectiva de un catalizador curador, en el que el oligoéster hidroxifuncional se obtiene mediante la reacción de un ácido policarboxílico ramificado y un monoepoxiéster.

2. La composición de la reivindicación 1, en la que el oligómero hidroxifuncional es el producto de una reacción de policondensación de apertura de anillo en la que se hace reaccionar un poliol multifuncional con un anhídrido o un anhídrido ácido y adicionalmente con un epóxido.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que el oligoéster hidroxifuncional tiene la fórmula siguiente:



en la que $n + m + o + p$ es igual a 4, o y p son cada uno un máximo de 2, q es de 1 a 3, y R_1 y R_3 son independientemente una unión alifática, aromática o cicloalifática con hasta 9 átomos de carbono y R_2 es un sustituyente alifático, aromático o cicloalifático con hasta 18 átomos de carbono.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que el comonomero (met)acrílico cicloalifático alquilsustituido y/o los comonomeros vinílicos aromáticos alquilsustituidos están seleccionados del grupo constituido por (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de t-butilciclohexilo, o (met)acrilato de 3,5,5-trimetilciclohexilo, t-butilestireno y combinaciones de los mismos.

ES 2 135 869 T5

5. La composición de la reivindicación 1, en la que la relación entre el oligoéster hidroxi-funcional y el copolímero está entre 30:70 y 70:30.

5 6. La composición de la reivindicación 1, en la que el oligoéster hidroxi-funcional tiene un valor de OH de 120 a 250 y un número de peso molecular promedio de menos de 2500.

10 7. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero hidroxi-funcional tiene un valor de OH de 60 a 180, una T_g calculada de al menos 40°C según la ecuación de Fox, y un número de peso molecular promedio de menos de 4000.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65