



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 871**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02732700 .6**

86 Fecha de presentación : **06.05.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1401907**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

54

Título: **Composición de revestimiento que comprende un poliisocianato y un oligómero de poliéster preparado a partir de un polioliol, un ácido policarboxílico y un ácido monocarboxílico.**

30

Prioridad: **01.06.2001 EP 01202083**
09.07.2001 US 303902 P

73

Titular/es: **Akzo Nobel N.V.**
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.06.2007

72

Inventor/es: **Vandevoorde, Paul, Marie**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.06.2007

74

Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 275 871 T3

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

ES 2 275 871 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de revestimiento que comprende un poliisocianato y un oligómero de poliéster preparado a partir de un polioliol, un ácido policarboxílico y un ácido monocarboxílico.

La invención se refiere a composiciones de revestimiento, que comprenden un oligómero de poliéster y un poliisocianato, útiles en el campo del acabado y repintado de automóviles y vehículos de transporte de grandes dimensiones. Las composiciones de revestimiento son particularmente útiles como imprimaciones y como capas de acabado en sistemas de revestimiento de múltiples capas.

Por motivos medioambientales, se requiere utilizar una composición de revestimiento que se pueda aplicar fácilmente, utilizando aplicación por pulverización con un bajo contenido en disolvente orgánico volátil (VOC, por sus iniciales en inglés volatile organic content). Los revestimientos con menor contenido en disolvente orgánico, emiten menores concentraciones de disolventes al ser utilizados y por tanto, se contamina menos la atmósfera.

Una manera de lograr un menor contenido de disolvente es utilizar las denominadas composiciones altas en sólidos. Dichas composiciones comprenden una concentración relativamente alta de materiales no-volátiles, tales como polímero para fabricar películas, pigmentos y cargas, y una concentración relativamente baja de disolvente orgánico. Un problema que surge cuando se formulan composiciones de revestimiento altas en sólidos es que dichas composiciones, tienen una viscosidad inaceptablemente alta, debido al alto peso molecular del polímero convencional utilizado para fabricar películas. La alta viscosidad da lugar a problemas durante la aplicación por pulverización debido a la inadecuada atomización de pintura e inadecuado flujo de salida y consecuentemente, bajos niveles de brillo y mala apariencia.

El uso de polímeros de bajo peso molecular para fabricar películas que presentan viscosidades de aplicación adecuadas, tienen la desventaja de que el revestimiento resultante es blando y se puede dañar fácilmente. Por tanto, estos revestimientos son inadecuados en áreas de aplicación altamente exigentes, tales como acabado y repintado de automóviles y vehículos de transporte de grandes dimensiones.

En la solicitud de patente WO 96/20968 se describe una composición de revestimiento alta en sólidos que comprende un poliacrilato-polioliol, un oligo-éster, y un poliisocianato. El uso de oligo-éster por sí sólo, no proporciona un revestimiento con dureza suficiente. Se añade un poliacrilato-polioliol para lograr la dureza necesaria para formar la composición.

En la solicitud de patente WO 98/16583 se describe una composición de revestimiento que comprende un poliuretano-polioliol, un poliéster, y un poliisocianato. De nuevo, el poliuretano está presente en la composición de revestimiento para obtener la dureza suficiente.

En la solicitud de patente WO 96/02585 se describe una composición de revestimiento basada en un poliéster-polioliol, la cual es aplicable especialmente en la industria de repintado de automóviles. Se ha encontrado que dicha composición de revestimiento para repintado presenta largos tiempos de secado y curado, generando, por tanto, la desventaja mencionada antes de reducir la productividad de la operación de repintado, puesto que los vehículos no se pueden mover y manipular rápidamente tras la aplicación del repintado.

En la solicitud de patente europea EP-A-0676431, se describen composiciones de revestimiento de bajo VOC. En esta solicitud de patente, se hace referencia al 1,4-ciclohexano-dimetanol como componente de una composición de revestimiento con un VOC inferior a 500 g/l. Desgraciadamente, las composiciones de revestimiento que comprenden 1,4-ciclohexano-dimetanol, parecen tener un desfavorable equilibrio tiempo de vida útil/secado.

La patente europea EP 720996 describe composiciones de revestimiento que comprenden poliéster-poliholes altamente viscosos obtenidos a partir de ácidos dicarboxílicos α , β -insaturados, ácido itacónico, ácido maléico o ácido fumárico, o sus anhídridos. Los poliésteres descritos tienen bajos índices de hidroxilo y son altamente viscosos, y por tanto, son inadecuados para usar en composiciones de revestimiento altas en sólidos.

Consecuentemente, existe la necesidad de una composición de revestimiento alta en sólidos que combine todas las propiedades requeridas, tales como capacidad de fluidificación, bajo VOC, buenas propiedades de mezclado, y bajas viscosidades de aplicación, y que den como resultado un revestimiento con rápidos tiempos de secado a bajas temperaturas, alta dureza de película, buena lijabilidad, fácil pulimento, buena resistencia al agua, ácidos y disolventes, y excelente durabilidad.

La presente invención se refiere a una composición de revestimiento, que comprende:

A) al menos un oligómero de poliéster preparado a partir de reactantes, que comprenden:

a) 20-60% en peso de al menos un polioliol,

ES 2 275 871 T3

b) 5-30% en peso de al menos un ácido policarboxílico seleccionado del grupo de ácidos policarboxílicos cíclicos, sus ésteres o anhídridos, en los que los grupos carboxilo están separados por 3 átomos de carbono o menos, y del grupo de ácidos policarboxílicos acíclicos α, β -saturados, sus ésteres o anhídridos, y

5 c) 20-60% en peso de al menos un ácido monocarboxílico,

la suma de los porcentajes en peso indicada para los reactantes (a), (b) y (c) es siempre 100% en peso y el oligómero es un oligómero de baja viscosidad, con un peso molecular medio en peso M_w inferior a 5.000, y un índice de hidroxilo situado en el intervalo 200 a 400 mg KOH/g de oligómero, y

10

B) al menos un poliisocianato.

El oligómero de poliéster tiene un peso molecular medio en peso M_w inferior a 5.000, preferiblemente inferior a 2.500, más preferiblemente inferior a 2.000 y lo más preferido entre 500 y 1.500. El oligómero de poliéster tiene una funcionalidad hidroxilo de 2 o más, preferiblemente entre 2 y 4. El índice hidroxilo del oligómero de poliéster está preferiblemente en el intervalo 200 a 370 mg de KOH/g de oligómero.

15

La solicitud de patente europea EP-A-0940415 describe una composición de revestimiento que comprende un poliéster de bajo peso molecular y un poliisocianato. Se ha encontrado que el uso de los poliésteres descritos en la solicitud de patente europea EP-A-0940415 en composiciones de revestimiento, proporcionan revestimientos con mal rendimiento en humectabilidad de sustrato y nivelación de película.

20

El oligómero de poliéster de la invención se prepara a partir de un polioliol, un ácido policarboxílico y un ácido monocarboxílico, según conocidos métodos de condensación.

25

Preferiblemente, el polioliol es un polioliol cicloalifático o alifático que tiene de 2 a 15 átomos de carbono. Ejemplos de polioles cicloalifáticos incluyen 1,4-ciclohexano-dimetanol, 1,4-ciclohexano-diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, bishidroximetil-triciclodecano, y sus mezclas. Ejemplos de polioles alifáticos incluyen glicerol, 1,2-propano-diol, 1,3-propano-diol, 2-metil-1,3-propano-diol, neopentil-glicol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentano-diol, 1,6-hexano-diol, trimetilol-etano, trimetilol-propano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritritol, ditrimetilol-propano, pentaeritritol propoxilado, trimetilol-propano etoxilado, 2-butil-2-etil-1,3-propano-diol, ácido dimetilol-propiónico, y sus mezclas. Preferiblemente, el polioliol se selecciona de trimetilol-etano, trimetilol-propano, glicerol, pentaeritritol, ditrimetilol-propano, y sus mezclas.

30

Son también preferidas las mezclas de al menos un polioliol seleccionado de trimetilol-etano, trimetilol-propano, glicerol, pentaeritritol y ditrimetilol-propano con al menos un diol que tiene 2 a 15 átomos de carbono. Los dioles preferidos incluyen 1,2-etano-diol, 1,2-propano-diol, 1,3-propano-diol, 3-metil-1,3-propano-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propano-diol, ácido dimetilol-propiónico y 1,4-ciclohexano-dimetanol.

35

Los ácidos policarboxílicos se seleccionan del grupo de ácidos policarboxílicos cíclicos, de sus ésteres o anhídridos, en los que los grupos carboxílicos están separados por 3 átomos de carbono o menos, y del grupo de ácidos policarboxílicos acíclicos, de sus ésteres o anhídridos, y de sus mezclas.

40

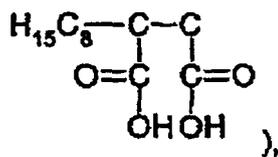
Los ácidos policarboxílicos cíclicos incluyen ácidos policarboxílicos aromáticos y ácidos policarboxílicos cicloalifáticos. Ejemplos de ácidos policarboxílicos aromáticos incluyen ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido trimelítico, y sus mezclas. También se incluyen sus ésteres o anhídridos, tales como anhídrido ftálico, anhídrido trimelítico, y sus mezclas. Ejemplos de ácidos policarboxílicos cicloalifáticos incluyen ácido 1,2-ciclohexano-dicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexano-dicarboxílico, ácido tetrahidroftálico, ácido endometilen-tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido metil-hexahidroftálico, y sus mezclas. También incluyen sus ésteres o anhídridos, tales como anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido endometilen-tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metil-hexahidroftálico, y sus mezclas.

45

50

Ejemplos de ácidos policarboxílicos acíclicos α, β -saturados incluyen ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido octenil-succínico (cualquier isómero o mezcla de isómeros de la fórmula

55



60

ácido-dodecenil succínico (cualquier isómero o mezcla de isómeros), ácido azelaico, ácido sebáico, y sus mezclas. También incluyen sus ésteres o anhídridos, tales como dimetil-éster y dietil-éster del ácido malónico, anhídrido succínico, anhídrido octenil-succínico (cualquier isómero o mezcla de isómeros de 4-dodecenil-5-hidro-1,3-furandiona), y sus mezclas.

65

ES 2 275 871 T3

Preferiblemente, el ácido monocarboxílico del oligómero de poliéster contiene 18 o menos átomos de carbono. Los ácidos monocarboxílicos preferidos son los ácidos monocarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos que tienen de 6 a 18 átomos de carbono y sus mezclas, que incluyen ácido propiónico, ácido hexanoico, ácido esteárico, ácido isosteárico y ácido oléico. Los más preferidos son los ácidos monocarboxílicos que tienen de 7 a 14 átomos de carbono, tales como ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido nonanoico, ácido isononanoico, ácidos grasos de aceite de coco, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido dodecanoico, ácido benzóico, ácido o-, m- y p-toluico, ácido hexahidrobencóico, ácido t-butilbencóico, y sus mezclas.

Preferiblemente, el oligómero de poliéster se prepara a partir de reactantes, que comprenden:

a) 40-50% en peso de al menos un poliol,

b) 10-30% en peso de al menos un ácido policarboxílico seleccionado del grupo de ácidos policarboxílicos cíclicos, de sus ésteres o anhídridos, en los que los ácidos carboxílicos están separados por tres átomos de carbono o menos, y del grupo de ácidos policarboxílicos acíclicos α , β -saturados, sus ésteres o anhídridos, y

c) 25-50% en peso de al menos un ácido monocarboxílico, y la suma del porcentaje en peso indicado por los reactantes (a), (b) y (c) es siempre 100% en peso.

Ejemplos de compuestos que comprenden al menos dos grupos isocianato son poliisocianatos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, tales como trimetilen-diisocianato, 1,2-propilen-diisocianato, tetrametilen-diisocianato, 2,3-butilen-diisocianato, hexametilen-diisocianato, octametilen-diisocianato, 2,4-trimetil-hexametilen-diisocianato, 2,4,4-trimetil-hexametilen-diisocianato, dodecametilen-diisocianato, α , α' -dipropil-éter-diisocianato, diisocianato del ácido dimérico, tales como el DDI 1410 de Henkel, 1,3-ciclopentilen-diisocianato, 1,2-ciclohexilen-diisocianato, 1,4-ciclohexilen-diisocianato, 4-metil-1,3-ciclohexilen-diisocianato, 4,4'-dicrolohexilen-diisocianato-metano, 3,3'-dimetil-4,4'-dicrolohexilen-diisocianato-metano, norbornano-diisocianato, m- y p-fenilen-diisocianato, 1,3- y 1,4-bis(isocianato-metil)benceno, 1,5-dimetil-2,4-bis(isocianato-metil)benceno, 1,3,5-triisocianato-benceno, 2,4 y 2,6-toluen-diisocianato, 2,4,6-toluen-triisocianato, α , α , α' , α' -tetrametil-o-, m-, y p-xililen-diisocianato, 4,4'-difenilen-diisocianato-metano, 4,4'-difenilen-diisocianato, 3,3'-dicloro-4,4'-difenilen-diisocianato, naftaleno-1,5-diisocianato, isoforon-diisocianato, 4-isocianometil-1,8-octametilen-diisocianato, y mezclas de los poliisocianatos mencionados antes.

Compuestos de isocianato preferidos son los aductos de poliisocianatos, por ejemplo, blurets, isocianuratos, alofanatos, uretdionas, y sus mezclas. Ejemplos de dichos aductos son, el aducto de dos moléculas de hexametilen-diisocianato o isoforon-diisocianato con un diol tal como etilen-glicol, el aducto de tres moléculas de hexametilen-diisocianato con 1 molécula de agua, el aducto de 1 molécula de trimetilol-propano con 3 moléculas de isoforon-diisocianato, el aducto de 1 molécula de pentaeritritol con 4 moléculas de toluen-diisocianato, el isocianurato de hexametilen-diisocianato disponible de Bayer con el nombre comercial Desmodur[®] N3390, una mezcla de uretdiona e isocianurato de hexametilen-diisocianato disponible de Bayer con el nombre comercial Desmodur[®] N3400, el alofanato de hexametilen-diisocianato disponible de Bayer con el nombre comercial Desmodur[®] LS2101, y el isocianurato de isoforon-diisocianato disponible de Hüls con el nombre comercial Vestanat T1890. Además, los copolímeros de monómeros funcionales de isocianato, tales como α , α' -dimetil-m-isopropenil-bencil-isocianato, son adecuados para usar. Finalmente, los isocianatos mencionados antes y sus aductos pueden estar presentes en forma de isocianatos bloqueados, como es conocido por los expertos en la técnica.

Opcionalmente, pueden estar presentes otros compuestos en la composición de revestimiento según la presente invención. Dichos componentes pueden ser los principales aglutinantes y/o diluyentes reactivos que comprenden grupos reactivos, que pueden estar reticulados con el oligómero de poliéster y poliisocianato mencionados antes. Ejemplos incluyen aglutinantes hidroxifuncionales, tales como, poliéster-poliioles, poliéter-poliioles, poliacrilato-poliioles, poliioles híbridos de poliéster y poliacrilato, poliuretano-poliioles, poliéster-uretano-poliioles, poliurea-poliol, acetobutirato de celulosa, resinas epoxi hidroxifuncionales, alquídicas y poliioles dendriméricos, tales como se describe en la patente WO 93/17060. También, pueden estar presentes oligómeros y monómeros hidroxifuncionales, tales como, aceite de ricino, trimetilol-propano. Finalmente, pueden estar presentes resinas de cetonas, ésteres aspárticos, y compuestos amino-funcionales latentes o no latentes, tales como oxazolidinas, cetiminas, aldiminas, aminas secundarias, y poliaminas. Estos y otros compuestos son conocidos por los expertos en la técnica y se mencionan, entre otras, en la patente de EE.UU. 5.214.086. Preferiblemente, se puede añadir a la composición de revestimiento de la presente invención, poliacrilato-poliioles, poliéster-poliioles, oxazolidina, tales como Incozol[®] LV de Industrial Copolymers Ltd. y Zoldine RD20 de Angus Chemical Company, cetiminas tales como cetimina de isoforon-diamina y metil-isobutil-cetona disponible como Desmophen VP LS 2965 de Bayer, aldiminas tales como aldimina de isoforon-diamina e isobutilaldehído disponible como Desmophen VP LS 2142 de Bayer, el éster aspártico Desmophen VP LS 2973 de Bayer, y sus mezclas.

La relación de grupos isocianato a grupos reactivos isocianato varía de 0,5:1 a 3:1, preferiblemente de 0,7:1 a 2:1.

La reacción de los grupos hidroxilo con los grupos isocianato tiene lugar preferiblemente, bajo la influencia de un catalizador. Dichos catalizadores son conocidos por los expertos en la técnica. El catalizador se utiliza en una cantidad de 0 a 10% en peso, preferiblemente 0,001 a 5% en peso, más preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1% en peso, calculado sobre materia sólida. Ejemplos de catalizadores incluyen dilaurato de dimetil-estaño, dilaurato de

ES 2 275 871 T3

dibutil-estaño, diacetato de dibutil-estaño, octoato de estaño, octoato de cinc, octoato de circonio, quelato de aluminio, dicloruro de dimetil-estaño, trietil-amina, trietilen-diamina, dimetil-etanol-amina, y sus mezclas.

5 Preferiblemente, se puede incorporar un agente prolongador de vida útil a la composición de revestimiento. Ejemplos de dichos agentes prolongadores de vida útil incluyen 2,4-pentanediona, ácido acético, compuestos mercaptofuncionales tales como γ -mercapto-propil-trimetoxisilano, y alcoholes terciarios, tales como alcohol butílico terciario y alcohol amílico terciario.

10 Las composiciones de revestimiento también pueden contener pigmentos. Se pueden utilizar, tanto pigmentos orgánicos como inorgánicos. La composición puede contener además aditivos convencionales, tales como estabilizantes, tensioactivos, cargas, absorbedores de rayos UV, bloqueadores de catalizadores, antioxidantes, dispersantes de pigmento, aditivos de flujo, agentes de control de reología, inhibidores de corrosión y agentes niveladores.

15 Una realización preferida de la presente invención es una composición de revestimiento líquida alta en sólidos. La composición de revestimiento comprende menos de 500 g/l de disolvente orgánico volátil basado en la composición total, preferiblemente menos de 450 g/l, más preferiblemente menos de 350 g/l, lo más preferido menos de 300 g/l. El disolvente puede ser cualquier disolvente conocido en la técnica. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos alifáticos y aromáticos, tales como Solvesso[®] 100, tolueno, y xileno, alcoholes como butanol y propilenglicol-monometiléter, ésteres tales como butil-acetato, etil-acetato, metoxi-propil-acetato, etoxi-etil-propianato, cetonas tales como acetona, metil-isobutil-cetona, metil-amil-cetona, y metil-etil-cetona, o una mezcla de cualquiera de éstos.

20 Las composiciones de revestimiento de la presente invención comprenden oligómeros de baja viscosidad. La expresión "baja viscosidad" se refiere a una viscosidad inferior a 30 Pa.s (a 23°C). Más preferiblemente, la viscosidad es inferior a 20 Pa.s, lo más preferible inferior a 10 Pa.s.

30 Las composiciones de revestimiento de la presente invención se pueden aplicar a cualquier sustrato. El sustrato puede ser, por ejemplo, metal, plástico, madera vidrio, cerámica u otra capa de revestimiento. La otra capa de revestimiento, puede estar compuesta de la composición de revestimiento de la presente invención, o puede ser otra composición de revestimiento diferente. Las composiciones de revestimiento de la presente invención muestran particular utilidad como capas transparentes, capas base, capas de acabado pigmentadas, imprimaciones y cargas. Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar mediante medios convencionales, tales como pistola pulverizadora, brocha o rodillo, prefiriéndose la pulverización. Las temperaturas de curado están entre 0 y 150°C, preferiblemente entre 0 y 80°C, y más preferiblemente entre 20 y 60°C. Las composiciones son particularmente adecuadas en aplicaciones industriales, preferiblemente en la preparación de sustratos metálicos revestidos, como en el caso de la industria de repintado, en particular en talleres de chapa y pintura, para reparar automóviles y vehículos de transporte y en el acabado de vehículos de transporte de grandes dimensiones tales como trenes, camiones, autobuses y aviones.

40 La invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

45 En los ejemplos las siguientes abreviaciones, se utilizan para los compuestos como se indica.

50	TMP	trimetilol-propano
	PA	anhídrido ftálico
	HHPA	anhídrido hexahidroftálico
	Me-HHPA	anhídrido metil-hexahidroftálico
	SA	anhídrido succínico
55	DBTL	dilaurato de dibutil-estaño

60 DBTL (10) 10% en peso de DBTL en Solvesso 100/xileno, relación ponderal 1:1.

En los ejemplos, los compuestos enumerados a continuación están disponibles como se indica.

65 Kortacid es una mezcla de ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales de C₈ a C₁₀ (relación ponderal aproximada 55:45) de Akzo Nobel Chemicals BV.

Byk 331 es un aditivo de flujo de Byk-Chemie, 10% en peso en etoxi-etil-propianato. Disperbyk 110 es un aditivo humedecedor y dispersante de Byk-Chemie, 52% en peso en metoxi-propil-acetato y alquil-benceno (relación ponderal 1:1).

ES 2 275 871 T3

Desmodur® N3390 es un poliisocianato alifático, basado en isocianurato de hexametileno-diisocianato, de Bayer.

Desmodur® L75 es un poliisocianato aromático, basado en diisocianato de tolueno, de Bayer.

5 Tolonate® HDT LV y Tolonate® HDT 90 son poliisocianatos alifáticos, basados en isocianurato de hexametileno-diisocianato, de Rhodia.

Vestanat® T1890 E es un poliisocianato alifático, basado en isocianurato de isoforona-diisocianato, de Hüls.

10 Incozol® LV es un compuesto funcional de oxazolidina, de Industrial Copolymers Ltd.

Dynasylan MTMO, γ -mercapto-propil-trimetoxisilano, de Hüls. Solvesso 100 es una mezcla de disolventes, de Exxon.

15 En los ejemplos, todas las cantidades se dan en partes por peso (pbw, por sus iniciales en inglés parts by weight).

Métodos

20 Al menos de que se especifique lo contrario, las propiedades de las composiciones de revestimiento y las películas resultantes se miden cómo sigue.

La viscosidad de las dispersiones oligoméricas de poliéster se da en Pa.s, medida a 23°C con un viscosímetro de rotación tipo Reómetro MC1, de Physica.

25 El peso molecular medio en peso y numérico MW y Mn se miden mediante cromatografía de permeación de gel (GPC, por sus iniciales en inglés gel permeation chromatography) con calibración de poliestireno.

La viscosidad DINC4 se mide en una copa de flujo DIN número 4, según método DIN 53221-1987. La viscosidad se da en segundos.

30 El VOC se calcula teóricamente partiendo del contenido en disolvente de los ingredientes del revestimiento.

Un revestimiento está preparado para ser manipulado (FTH, por sus iniciales en inglés free to handle) cuando la marca que se forma al apretar firmemente con el pulgar, desaparece tras 1 ó 2 minutos.

35 La dureza se mide utilizando método ISO 1522 tras 1 día de secado, excepto que se utiliza una placa de acero, tratada como se indica en los ejemplos, en lugar de una placa de vidrio. La dureza se da en segundos.

40 La resistencia a disolventes se mide exponiendo los paneles de acero revestidos secados durante 1 día, a gasolina y xileno. El tiempo requerido para ablandar la película de pintura a una dureza de lápiz de 2b proporciona la resistencia. La resistencia se da en minutos.

45 La permanencia del esmalte (EHO, por sus iniciales en inglés enamel hold out) se determina cómo la apariencia visual total. Cada muestra es evaluada por un panel de al menos 3 personas, para determinar la apariencia visual en una escala de 1 a 10 (1 = muy mala apariencia, 10 = excelente apariencia). La determinación tiene en cuenta el brillo, arrugas, fluidez y claridad/distinción de imagen. El valor promedio dará la EHO.

50 Resistencia a inmersión de agua definida por los parámetros adherencia y ampollas se determina según el método ISO 2812. La presencia de ampollas en capas curadas se sometió a ensayo según el método ASTM-D714. Los resultados se sitúan en una escala de valores que varía de 1 (ampollas grandes) a 10 (ausencia de ampollas), y además hay un código para la densidad de ampollas, en el que "P" quiere decir pocas, "M" media y "D" densa.

Ejemplos A a G

55 *Preparación de un oligómero de poliéster*

Siete oligómeros de poliéster A a G según la invención, se prepararon siguiendo el siguiente método. La Tabla 1, recoge las cantidades en pbw de los contenidos utilizados.

60 En un recipiente de reacción provisto de agitador, sistema de calentamiento, termopar, columna con relleno, condensador y separador de agua, se calentaron los monómeros de poliéster en las proporciones en peso enumeradas en la Tabla 1. Bajo gas inerte, la temperatura se incrementó gradualmente a 240°C. El agua de reacción se destiló a una velocidad de manera que la temperatura en la parte superior de la columna no excedió 102°C. Se continuó la reacción hasta que se alcanzaron los índices de acidez enumerados en la Tabla 1. Las propiedades de los oligómeros de poliéster A a G obtenidos libres de disolvente, se presentan en la Tabla 1.

ES 2 275 871 T3

TABLA 1

	A	B	C	D	E	F	G	
5	COMPOSICIÓN							
	TMP	43,5	43,5	49,2	42,2	49,2	45,7	45,6
10	Kortacid 810	45,7	39,8	38,6	39,2	35,8	36,1	38,7
	Ácido isononanoico							
	PA							
15	HHPA		16,7					
	Metil-HHPA				17,9		18,2	
	SA	10,8		12,2		15,0		15,7
20	Ácido fosfórico (30%)	0,1	0,1	0,1		0,1	0,1	
	Ácido hipofosfórico (50%)				0,1			0,1
25	PROPIEDADES							
	Índice de hidroxilo (mg KOH/g)	302	320	362	294	342	341	338
30	Índice de acidez (mg KOH/g)	3,1	2,0	3,4	0,5	0,5	2,8	0,4
35	Color (APHA/HAZEN)	136	109	213	40	152	128	47
	Viscosidad (Pa.s)	1,0	2,9	2,0	3,7	3,1	5,0	3,0
40	Mn (GPC)	776	592	668	710	703	660	661
	Mw (GPC)	1.075	820	956	976	1.086	905	883
	Dispersidad Mw/Mn	1,39	1,39	1,43	1,38	1,54	1,37	1,34
45	*cómo solución al 90% (m/m) en n. butil-acetato							

Ejemplos 1 a 7

Se prepararon formulaciones de revestimiento transparente como se menciona en la Tabla 2. Se revistieron paneles de acero con una imprimación y una capa base, Autowave MM azul, de Akzo Nobel Coatings BV. Los revestimientos transparentes se aplicaron por pulverización sobre la capa base seca y se secaron a 60°C. Las propiedades de los revestimientos resultantes se enumeran en la Tabla 3.

ES 2 275 871 T3

TABLA 2

	1	2	3	4	5	6	7
5	Oligómero de poliéster A	50					
	Oligómero de poliéster B		50				
10	Oligómero de poliéster C			50			
	Oligómero de poliéster D				50		
15	Oligómero de poliéster E					50	
	Oligómero de poliéster F						50
20	Oligómero de poliéster G						50
	Desmodur® N 3390	58	61,8	74,9	60,8	69,8	69,4
25	Vestanat® T1890 E	18,2	19,4	23,5	19,1	21,9	21,7
	DBTL (10)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Byk 331	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88	1,88
	2,4-pentanediona	6	6	6	6	6	6
30	Metil-isoamil-cetona	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
	Solvesso 100	11,1	13,4	15	12,4	15,1	14,9
35	Etoxi-etil-propianato	11,1	13,4	15	12,4	15,1	14,9

TABLA 3

	Propiedades	1	2	3	4	5	6	7
	VOC (g/l)	306	323	321	317	327	327	326
45	Viscosidad (seg)	17,7	18,2	18,2	18,4	18,2	18,4	17,7
	Tiempo de secado (60°C; FTH)	10	9	9	10	11	10	10
50	EHO (1 día secando)	8	7	4	4,8	5	5,8	4,5
	Dureza (50µ)	96	111	117	119	107	97	113
55	Resistencia MEK (2 días)	45"	45"	2'30"	1'30"	1'30"	1'30"	1'30"

60 Ejemplos 8-13

65 Las formulaciones de imprimaciones se prepararon con diferentes relaciones de pigmentos a aglutinantes (P/A) y con diferentes relaciones hidroxilo/isocianato. Los paneles de acero se desgrasaron y desgastaron. Las formulaciones de imprimaciones se pulverizaron sobre los paneles de acero y se secaron durante 30 minutos, a 60°C. Subsecuentemente, se pulverizó Autocryl LV 420 negro, de Akzo Nobel Coatings BV, sobre la imprimación seca y se secó a temperatura ambiente. Las formulaciones se enumeran en la Tabla 4. Las propiedades de los revestimientos resultantes se enumeran en las Tablas 5 a 8.

ES 2 275 871 T3

TABLA 4

	P/A 3,2				P/A 4,0			
	8	9	10		11	12	13	
5	Oligómero de poliéster A	16,8	16,8	16,8		13,6	13,6	13,6
	Disperbyk 110	1,5	1,5	1,5		1,5	1,5	1,5
10	Dióxido de titanio	20,08	20,08	20,08		20,08	20,08	20,08
	Negro de carbono	0,04	0,04	0,04		0,04	0,04	0,04
15	Silicato de magnesio	7,95	7,95	7,95		7,95	7,95	7,95
	Carbonato de calcio	20,8	20,8	20,8		20,8	20,8	20,8
20	Silicato de calcio	5,05	5,05	5,05		5,05	5,05	5,05
	DBTL (10)	0,7	0,7	0,7		0,57	0,57	0,57
	MTMO	0,86	0,86	0,86		0,7	0,7	0,7
25	Tolonate® HDT LV	7,7	9,6	11,5		6,2	7,75	9,3
	Desmodur® L75	8,1	10,1	12,2		6,2	8,25	9,9
30	Aditivos convencionales	0,88	0,88	0,88		0,88	0,88	0,88
	Disolventes convencionales	19,6	20,9	20,5		15,55	18,75	19,55
35	Relación NCO/hidroxilo	0,80	1,00	1,20		0,80	1,00	1,20
	VOC (g/l)	318	317	314		298	329	316

TABLA 5

45	Lijabilidad (P400)	8	9	10		11	12	13
	Formación de tortas	5	6	8		5	8	8
	Facilidad de lijado	7	7	7		7	8	8
50	Obstrucción	8	7	7		7	7	7
	Formación de rollo	5	7	7		6	7	7

TABLA 6

55	Espesor de la imprimación tras secado (μ)	100	100	105		90	100	90
60	Ampollas en imprimación	10	Algunas	9P		10	9P	10
	Espesor de la capa de acabado tras secado (μ)	53	65	74		53	65	63
	EHO	9	9	9		9	9	9
65	Ampollas en capa de acabado	10	10	9P		9P	10	9P

ES 2 275 871 T3

TABLA 7

Adherencia tras inmersión							
Inicial	10	10	10		10	10	10
2 días	10	10	10		10	10	10
7 días	10	10	10		8	10	10
Recuperación	10	10	10		2 a-i/ 10	10	10
2 a-i = fallo de adherencia entre la imprimación y la capa de acabado							

TABLA 8

Ampollas tras inmersión							
2 días	9P	10	9P		9P	10	10
7 días	9P	10	9P		9P	10	10

Ejemplo 14

La siguiente composición de revestimiento se pulverizó sobre un panel de acero desgrasado:

Oligómero de poliéster B	10,98
Disperbyk 110	2,15
Dióxido de titanio	15,8
Negro de carbono	0,05
Carbonato de calcio	38,74
Sulfato de bario	13,51
Silicato de calcio	10
DBTL	0,16
Tolonate® HDT LV	15,9
Vestanat® T1890 E	15,9
Incozol® LV	7
Aditivos convencionales	0,25
Disolventes convencionales	29,66

Lijabilidad tras 30 minutos, a 60°C

Facilidad de lijado	8
Obstrucción	9
Formación de tortas	9
Formación de rollos	8

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento que comprende:

5 A) al menos un oligómero de poliéster preparado a partir de reactantes, que comprenden:

a) 20-60% en peso de al menos un poliol,

10 b) 5-30% en peso de al menos un ácido policarboxílico seleccionado del grupo de ácidos policarboxílicos cíclicos, sus ésteres o anhídridos, en los que los grupos carboxilo están separados por 3 átomos de carbono o menos, y del grupo de ácidos policarboxílicos acíclicos α, β -saturados, sus ésteres o anhídridos, y

c) 20-60% en peso de al menos un ácido monocarboxílico,

15 la suma de los porcentajes en peso indicada para los reactantes (a), (b) y (c) es siempre 100% en peso y el oligómero es un oligómero de baja viscosidad, con un peso molecular medio en peso M_w inferior a 5.000, y un índice de hidroxilo situado en el intervalo 200 a 400 mg KOH/g de oligómero, y

20 B) al menos un poliisocianato.

en la que la expresión "baja viscosidad" se refiere a una viscosidad inferior a 30 Pa.seg, a 23°C.

2. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, en la que el oligómero de poliéster se prepara a partir de reactantes que comprenden:

a) 40-50% en peso de al menos un poliol,

30 b) 10-30% en peso de al menos un ácido policarboxílico seleccionado del grupo de ácidos policarboxílicos cíclicos, de sus ésteres o anhídridos, en los que los ácidos carboxílicos están separados por tres átomos de carbono o menos, y del grupo de ácidos policarboxílicos acíclicos α, β -saturados, sus ésteres o anhídridos, y

c) 25-50% en peso de al menos un ácido monocarboxílico.

35 3. Composición de revestimiento según, una o la otra, de las reivindicaciones anteriores, en la que el oligómero de poliéster tiene un M_w inferior a 2.000.

40 4. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el oligómero de poliéster tiene un índice de hidroxilo situado en el intervalo 200 a 370 mg KOH/g de oligómero.

5. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliol se selecciona de trimetilol-propano, trimetilol-etano, glicerol, pentaeritritol, ditrimetilol-propano, y sus mezclas.

45 6. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliol es una mezcla de al menos un poliol seleccionado de trimetilol-etano, trimetilol-propano, glicerol, pentaeritritol, y ditrimetilol-propano con al menos un diol que contiene de 2 a 15 átomos de carbono.

50 7. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el ácido monocarboxílico tiene 6 a 18 átomos de carbono.

8. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el ácido policarboxílico es un anhídrido.

55 9. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, la cual comprende adicionalmente poliacrilato-poliol, poliéster-poliol, oxazolidinas, cetiminas, aldiminas, ésteres aspárticos, y sus mezclas.

60 10. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, la cual también comprende un agente prolongador de vida útil.

11. Composición de revestimiento según la reivindicación 10, en la que el agente de vida útil se selecciona de 2,4-pentanediona, ácido acético, mercapto-trimetoxi-silil-propano, y sus mezclas.

65 12. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición de revestimiento comprende menos de 500 g/l de disolvente orgánico volátil con respecto a la composición total.

ES 2 275 871 T3

13. Composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el poliisocianato está bloqueado.

14. Uso de la composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el campo del acabado y repintado de automóviles y vehículos de transporte de grandes dimensiones.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65