

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 811**

51 Int. Cl.:
C08F 279/02 (2006.01)
C08G 18/63 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C09D 151/04 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00124211 .4**
96 Fecha de presentación: **09.11.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1101780**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.05.2001**

54 Título: **COMBINACIONES DE AGLUTINANTES CON ALTO CONTENIDO DE PARTÍCULAS SÓLIDAS Y SU USO.**

30 Prioridad:
17.11.1999 DE 19955129

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.02.2012

73 Titular/es:
Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Wamprecht, Christian;
Sonntag, Michael y
Mundstock, Holger

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 374 811 T3

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

DESCRIPCIÓN

Combinaciones de aglutinantes con alto contenido de partículas sólidas y su uso

La presente invención se refiere a combinaciones de aglutinantes de poli(acrilato)polioles y reticulantes y su uso para la preparación de recubrimientos.

5 Mediante la combinación de componentes aglutinantes con funcionalidad OH esenciales de la invención con poliisocianatos se obtienen combinaciones de aglutinantes con alto contenido de partículas sólidas, que se pueden endurecer dando recubrimientos de alta calidad. Además de la óptica de película destacable así como la alta resistencia a disolventes y productos químicos estos recubrimientos presentan a temperatura ambiente un secado físico y reticulación química rápidas así como una buena dureza de superficie.

10 La ventaja de las resinas de poli(acrilato) de alto contenido de partículas sólidas está en la reducción de la emisión de compuestos orgánicos, preferiblemente de disolventes, en la aplicación de pintura. Para obtener estas formulaciones de pintura con alto contenido de partículas sólidas se deben usar resinas de poli(acrilato) correspondientes con bajas viscosidades, es decir, pesos moleculares bajos.

15 Se sabe que se puede usar para la preparación de polimerizados de baja viscosidad la polimerización en disolvente por radicales (por ejemplo, documentos EP-A 408 858, EP-A 398 387, US-A 4 145 513). Por una parte es desventajoso a este respecto que se vean perjudicadas las propiedades de los polimerizados mediante el uso de cantidades perjudiciales de reguladores de polimerización así como sus productos resultantes. De forma particular los tioles usados como reguladores de la polimerización pueden llegar a ser perjudiciales o incluso venenosos. En los documentos EP-A 225 808, EP-A 225 809 y EP-A 778 298 se usan por tanto como reguladores α -olefinas como, 20 por ejemplo, 1-octeno o 1-deceno, que no poseen olor desagradable alguno. Las pinturas de PUR de 2 componentes (2C) basadas en resinas de poli(acrilato) según el documento EP-A 225 809 y poliisocianatos de pintura alifáticos presentan sin embargo un secado físico demasiado lento, por ejemplo, para el uso en el pintado para reparación de automóviles y pintado de vehículos de gran tamaño. Tampoco el secado de pinturas de PUR de 2C según el documento EP-A 778 298 satisface por completo los requerimientos actuales a este respecto y por 25 tanto es susceptible de mejora.

Los documentos EP-A 635 523 y EP-A 638 591 describen resinas de poli(acrilato) ricas en partículas sólidas que se preparan mediante polimerización en masa y luego se diluyen con un disolvente adecuado.

30 El documento EP-A 635 523 describe el efecto conocido de la polimerización en disolvente de la preparación de resinas de poli(acrilato) ricas en partículas sólidas, distribuidas unimodalmente con uso de peróxidos que presentan grupos terc-amilo, que sin embargo se transfieren en la polimerización en masa. Como se podía esperar se comprueba que con peróxidos que presentan grupos terc-amilo se obtienen resinas de poli(acrilato) de menor viscosidad que con peróxidos que presentan grupos terc-butilo. Las ventajas de esta polimerización en masa frente a la polimerización en disolvente no se reconocen sin embargo de forma inequívoca ya que faltan investigaciones comparativas correspondientes. En la práctica la polimerización en masa frente a la polimerización en disolvente 35 presenta siempre desventajas en lo que se refiere de forma particular a la eliminación del calor de reacción. Las resinas de poli(acrilato) preparadas en los ejemplos presentan con un contenido de sólidos del 70 % en peso viscosidades a 23 °C entre 2790 y 9130 mPas-s, encontrándose siempre en la zona media de contenido de sólidos en lugar de en la zona de alto contenido de sólidos y por tanto ya no cumplen los requerimientos actuales en pinturas de alto contenido de partículas sólidas.

40 Los documentos EP-A 171 847 y EP-A 638 591 describen copolimerizados de alto contenido de partículas sólidas, que poseen con uso de monómeros de (met)acrilato con restos (ciclo)alquilo muy exigentes estéricamente una viscosidad relativamente baja con alto contenido de sólidos. La resistencia a disolventes y productos químicos de tales copolimerizados no satisfacen completamente sin embargo los requerimientos actuales en pinturas de reparación de automóviles de gran resistencia. En la preparación de copolimerizados según el documento EP-A 638 45 591 se dispone mediante polimerización en masa en todos los ejemplos citados un monoepóxido (Cardura® E 10) como medio de reacción. Este monoepóxido reacciona durante la polimerización con el ácido (met)acrílico que se dosifica y se incorporan así al poli(acrilato). Mediante esta reacción se generan sobre todo grupos hidroxilo unidos secundarios que se encuentran disponibles a parte de los grupos hidroxilo (metacrilato de hidroxietilo) primarios incorporados con los monómeros hidroxifuncionales o grupos hidroxilo secundarios (metacrilato de hidroxipropilo) 50 para la reacción con el poliisocianato que sirve como reticulante.

Del documento EP-A 0 819 710 se conocen combinaciones de aglutinantes que se componen de copolimerizados de injerto con funcionalidad OH y varias resinas reticulantes funcionales. Los copolimerizados de injerto con funcionalidad OH contienen además de 5 a 30 partes en peso de una alfa-olefina con 8 a 16 átomos de carbono, de 0,1 a 35 partes en peso de al menos un éster de glicidilo de un ácido alfa-alquilalcanocarboxílico con 4 a 30 átomos 55 de carbono. Estos ésteres de glicidilo sirven entre otros como medio de reacción para la realización de la

polimerización por radicales y se incorporan mediante adición del grupo epóxido a los grupos ácido carboxílico del ácido (met)acrílico de uso como monómeros con formación de grupos OH secundarios en el polímero.

5 Los grupos hidroxilo secundarios presentan sin embargo frente a los poliisocianatos una reactividad claramente menor que los grupos hidroxilo primarios. Por tanto las pinturas de PUR de 2C que se endurecen a bajas temperaturas (pintado para reparación de automóviles y pintado de vehículos de gran tamaño, pintado de madera), alcanzan en base a las resinas de poliacrilato sobre todo con grupos hidroxilo secundarios unidos ya después de algunos días una densidad de reticulación suficiente y relacionado con esto una resistencia a disolventes satisfactoria. Ya en el pintado para reparación de automóviles y de vehículos de gran tamaño es necesario no obstante además de un secado físico rápido también una reticulación química rápida para hacer posible una vuelta al uso lo más rápido posible del vehículo.

10 Por tanto es objetivo de la invención proporcionar nuevas combinaciones de aglutinantes basadas en copolimerizados con funcionalidad hidroxilo y poliisocianatos de pintura (ciclo)alifáticos, que dan pinturas de alto contenido de partículas sólidas que muestran además de un secado físico rápido también una reticulación química rápida. En contraposición a recubrimientos con pinturas del estado de la técnica con las nuevas pinturas de alto contenido de partículas sólidas se deben conseguir recubrimientos de alta calidad, que tras un breve tiempo de endurecimiento presenten una resistencia a disolventes suficiente y con ello la capacidad de uso rápida del vehículo, por ejemplo, después de la reparación.

15 Se ha encontrado ahora de forma sorprendente que pinturas basadas en combinaciones de aglutinantes de copolimerizados de injerto y poliisocianatos especiales poseen un contenido de partículas sólidas muy alto en el estado listo para uso. Estas pinturas dan lugar a recubrimientos que poseen a temperatura ambiente (23 °C) un secado físico muy rápido y una reticulación química rápida, es decir, una resistencia a disolventes extraordinaria después de sólo 1 a 2 días. El muy buen perfil de propiedades completo de las películas de pintura obtenidas como dureza, elasticidad, resistencia a disolventes, productos químicos y climatología permite el uso en el pintado de vehículos, preferiblemente en el pintado para reparación de automóviles y vehículos de gran tamaño. Otros campos de uso se encuentran en los campos de pintado industrial en general, protección frente a la corrosión así como pintado de madera y mobiliario, pudiendo ser de uso también otras resinas reticulantes como poliisocianatos.

Son objeto de la invención combinaciones de aglutinantes constituidas por:

A) de 90 a 50 % en peso de resinas de copolimerizado de injerto con funcionalidad OH con un contenido de grupos hidroxilo de 1,07 a 8,51 % en peso, preparadas mediante copolimerización de

30 a) del 0,1 al 10 % en peso de al menos un polibutadieno dado el caso funcional con un peso molecular de 500 a 10000 y con al menos un 20 % de estructura de 1,2-vinilo,

b) del 5 al 60 % en peso de al menos un monómero no saturado, aromático,

c) del 10 al 50 % en peso de al menos un éster de hidroxialquilo de ácido acrílico o metacrílico con 2 a 4 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo y grupo hidroxilo unido primario,

35 d) del 5 al 70 % en peso de al menos un éster cicloalifático de ácido acrílico y/o metacrílico con hasta 12 átomos de carbono en el resto cicloalquilo,

e) del 5 al 50 % en peso de al menos un éster alifático de ácido acrílico y/o metacrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol,

40 f) del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono- o dicarboxílico α,β -monoolefínico no saturado con 3 a 7 átomos de carbono, y/o al menos un hemiéster de ácido maleico o fumárico con 1 a 14 átomos de carbono en el resto alcohol y

g) del 0 al 40 % en peso de otros compuestos copolimerizables, olefinicamente insaturados con hasta el 10 % en peso de metacrilato de hidroxipropilo y

45 B) del 10 al 50 % en peso, preferiblemente del 10 al 40 % en peso, de un reticulante polifuncional o mezcla de reticulantes, en donde respectivamente la suma de % en peso de los componentes A) y B) así como la suma de % en peso de los componentes a) a g) es 100.

Preferiblemente se usan del 90 al 60 % en peso de resinas de copolimerizado de injerto (A) con funcionalidad OH, tratándose los monómeros (b) no saturados, aromáticos, por ejemplo, de estireno, α -metilestireno o viniltolueno.

50 De acuerdo con la invención es adecuado una pluralidad de reticulantes polifuncionales como por ejemplo resinas aminoplásticas, como resinas de melamina alcoxiladas, productos de condensación de melamina-formaldehído, resinas de urea, resinas de guanidino, resinas plásticas de fenol, resinas de resol y preferiblemente isocianatos

polifuncionales, dado el caso bloqueados, preferiblemente isocianatos oligoméricos con estructura de biuret, alofanato, uretdiona, uretano y/o isocianurato o bien de iminooxadiazindiona.

Es también objeto de la invención la preparación de pinturas formuladas acabadas a partir de las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención y su uso para el recubrimiento de superficies, de forma particular en el pintado de vehículos para el primer pintado de vehículos y partes de vehículos así como preferiblemente en el pintado para reparación de automóviles y de vehículos de gran tamaño, en el pintado industrial, de madera y de muebles en general así como en el campo de la protección contra la corrosión.

Los copolimerizados de injerto (A) esenciales de la invención de las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención se diferencian muy esencialmente en su composición química tanto de los poli(acrilato)polioles de los documentos EP 225 809 y EP-A 778 298 como también de los polimerizados en masa de los documentos EP-A 635 523 y EP-A 638 591. En relación a las propiedades técnicas de la pintura, de forma particular la velocidad de secado y la resistencia a disolventes, resultan ventajas frente a los productos de los documentos citados, como se comprueba en ejemplos comparativos correspondientes.

De forma similar se describen sin embargo en el documento EP 279 311 combinaciones de aglutinantes no idénticas. Por lo demás se determinan las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención de forma particular para un campo de uso, que no se reivindica en el documento citado anteriormente, ya que las pinturas ahí descritas presentan un tiempo de secado demasiado prolongado y dan películas de pintura muy flexibles de poca dureza.

La preparación de las resinas de copolimerizado de injerto A) esenciales de la invención puede realizarse mediante copolimerización de los componentes a) a g) según procedimientos habituales. Se prefiere la polimerización por radicales en solución. A este respecto se copolimerizan a temperaturas de 140 a 240 °C en presencia de componentes formadores de radicales monoméricos y oligoméricos.

Preferiblemente las resinas de poli(acrilato A) se componen de:

a) del 0,2 al 8 % en peso de uno o varios polibutadienos dado el caso funcionales con un peso molecular de 500 a 5000 y al menos un 30 % de estructura de 1,2-vinilo,

b) del 10 al 40 % en peso de estireno,

c) del 15 al 45 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, 1,4-monoacrilato de butanodiol o sus mezclas,

d) del 10 al 50 % en peso de al menos un éster cicloalifático de ácido acrílico y/o metacrílico con hasta 12 átomos de carbono en el componente alcohol,

e) del 10 al 40 % en peso de al menos un éster alifático de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol,

f) del 0,3 al 4 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, hemiéster de ácido maleico o ácido fumárico con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol o sus mezclas y

g) del 0 al 25 % en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, (met)acrilato de hidroxipropilo (hasta el 10 % en peso), de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, dado el caso ramificados con 1 a 10 átomos de carbono en el resto ácido, ésteres di(ciclo)alquílicos de ácido maleico y/o fumárico con hasta 8 átomos de carbono en el resto ácido o sus mezclas, siendo la suma de los % en peso de los componentes a) a g) 100.

Con especial preferencia las resinas de poli(acrilato A) se componen de:

a) del 0,3 al 7,5 % en peso de uno o varios polibutadienos dado el caso funcionales con un peso molecular de 500 a 3000 y al menos un 40 % de estructura de 1,2-vinilo,

b) del 15 al 35 % en peso de estireno,

c) del 20 al 40 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o sus mezclas,

d) del 15 al 45 % en peso de acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,5,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de 4-terc-butilciclohexilo o sus mezclas,

e) del 10 al 40 % en peso de al menos un éster alifático de ácido acrílico y/o metacrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol,

f) del 0,5 al 3 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas y

g) del 0 al 20 % en peso de (met)acrilato de hidroxipropilo (hasta el 10 % en peso), de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, dado el caso ramificados, con 1 a 10 átomos de carbono en el resto ácido, ésteres di(ciclo)alquílicos de ácido maleico y/o fumárico con hasta 8 átomos de carbono en el resto ácido o sus mezclas, siendo la suma de los % en peso de los componentes a) a g) 100.

5 Con muy especial preferencia las resinas de poliacrilato A) se componen de:

a) del 0,4 al 6 % en peso de uno o varios polibutadienos, dado el caso funcionales, con un peso molecular de 500 a 2000 y al menos un 45 % de estructura de 1,2-vinilo,

b) del 15 al 25 % en peso de estireno,

c) del 25 al 35 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o sus mezclas,

10 d) del 20 al 30 % en peso de acrilato de isobornilo,

e) del 15 al 25 % en peso de al menos un éster alifático de ácido acrílico y/o metacrílico con 1 a 4 átomos de carbono en el componente alcohol,

f) del 0,5 al 2 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas y

15 g) del 0 al 10 % en peso de (met)acrilato de hidroxipropilo (hasta el 5 % en peso), de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, dado el caso ramificados con 1 a 9 átomos de carbono en el resto ácido, ésteres de di(ciclo)alquilo de ácido maleico y/o fumárico con hasta 6 átomos de carbono en el resto alcohol o sus mezclas, siendo la suma de los % en peso de los componentes a) a g) 100.

20 Como materiales de partida a) para los copolimerizados de injerto A) esenciales de acuerdo con la invención son adecuados principalmente todos los polibutadienos que poseen al menos un 20 % de enlaces dobles de 1,2-vinilo laterales.

25 Son adecuados preferiblemente polibutadienos con un contenido de enlaces dobles vinílicos de ≥ 30 %. A este respecto el resto en enlaces dobles puede componerse de una relación discrecional de estructura 1,4-cis y 1,4-trans. También son adecuados polibutadienos que presentan además enlaces dobles en las estructuras cíclicas como componente a). Un material de partida especialmente preferido es un producto con ≥ 45 % de enlaces dobles de 1,2-vinilo.

Por lo general se usa mezclas de isómeros de polibutadienos, por ejemplo, polibutadienos que presentan del 30 al 90 % de enlaces dobles 1,2-vinílicos, del 10 al 70 % de mezclas de enlaces dobles 1,4-cis y 1,4-trans y del 0 al 30 % de porciones cíclicas. Adicionalmente los polibutadienos pueden portar dado el caso grupos funcionales, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos carboxilo, etc.

30 Tales polibutadienos con distinta configuración son conocidos, por ejemplo, de "Makromoleküle" von H. G. Elias, 4ª edición, editorial Hüthig und Wepf, Basilea, Heidelberg, Nueva York, páginas 676 así como 744 a 746 y 1012 y siguientes.

35 Los monómeros u oligómeros a) a g) se usan por lo general en las mismas relaciones que se usan para la polimerización, incorporándose al copolimerizado de injerto. Las unidades incorporadas se distribuyen de forma esencialmente aleatoria.

40 Como disolventes en la preparación del componente A) son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos como alquibencenos, por ejemplo, tolueno, xileno; ésteres como acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetatos con restos alcoholes más largos, propionato de butilo, propionato de pentilo, acetato de etilenglicol y monoetiléter, el acetato de metiléter correspondiente; éteres como etilenglicolacetato monometil-, -etil- o butiléter; cetonas, como metiletilcetona, metilisobutilcetona, metil-n-amilcetona, dado el caso lactonas o similares o mezclas de tales disolventes.

45 La preparación de copolimerizados de injerto A) se puede realizar de forma continua o discontinua. En la preparación continua se dosifica a un reactor de polimerización de forma uniforme y continua la mezcla de monómeros y el iniciador y simultáneamente se retira de forma continua la cantidad de polimerizado correspondiente. Preferiblemente se pueden preparar así copolímeros químicamente de forma uniforme. Se pueden sintetizar copolímeros químicamente próximos también mediante preparación discontinua, en la que se dosifica la mezcla de monómeros y el iniciador con velocidad constante al reactor de polimerización, sin retirar el polimerizado.

50 Por lo general se realiza la copolimerización por injerto en el intervalo de temperatura de 140 a 240 °C, preferiblemente de 160 a 210 °C y con especial preferencia de 165 a 200 °C con una presión de hasta 2500 kPa (25 bar). Los iniciadores se usan en cantidades del 0,05 al 15 % en peso, preferiblemente del 1 al 10 % en peso, de forma particular

del 2 al 8 % en peso, referido a la cantidad total de los componentes a) a g).

Iniciadores adecuados para la preparación de copolimerizados de injerto A) son iniciadores de radicales habituales basados en azo o peróxido, sin embargo solo aquellos que posean un tiempo de semivida suficientemente prolongado para la polimerización en el rango de temperaturas citado anteriormente, de aproximadamente 5 segundos hasta aproximadamente 30 minutos. Son adecuados, por ejemplo, 2,2'-azobis-(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis-(2-metilbutanonitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo, acetato de terc-butilperoxidietilo, terc-butilperoxiisobutirato, 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-terc-butilperoxiciclohexano, hexanoato de terc-butilperoxi-3,5,5-trimetilo, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, terc-butilperoxiacetato, terc-butilperoxibenzoato, dicumilperóxido, terc-butilcumilperóxido, di-terc-butilperóxido y diterc-amilperóxido.

Los copolimerizados de injerto (A) esenciales de la invención representan componentes aglutinantes de gran calidad para las combinaciones de aglutinantes de alto contenido de partículas sólidas de acuerdo con la invención (pinturas de dos componentes). Con "pinturas de dos componentes" se entienden a este respecto tanto "sistemas de una etapa" como también "sistemas de dos etapas". Debido a que las resinas de polimerizado de acuerdo con la invención se tratan de componentes aglutinantes para pinturas de dos componentes, las pinturas contienen además de las resinas de polimerizado de acuerdo con la invención (y dado el caso otros compuestos polihidroxílicos y/o diluyentes reactivos amínicos) un componente endurecedor. En el caso de que este endurecedor se trate, por ejemplo, de un poliisocianato con grupos isocianato libres, se pueden preparar los agentes de recubrimiento listos para uso ya poco antes de su procesamiento mediante mezcla de los componentes. En un caso como este se trataría de un "sistema de dos etapas".

Sin embargo en el caso de que el endurecedor se trate de un compuesto que reaccione con las resinas de polimerizado de acuerdo con la invención ya a temperatura elevada, por ejemplo, de poliisocianatos con grupos isocianato bloqueados, el endurecedor se puede reunir también ya a temperatura ambiente con la resina de polimerizado dando un "sistema de una etapa" que se puede conservar a temperatura ambiente.

Con el uso de acuerdo con la invención de copolimerizados de injerto (A) esenciales de la invención se usan estos dado el caso en mezcla con otros compuestos polihidroxílicos orgánicos conocidos de la técnica de las pinturas de poliuretano como componente polihidroxílico y/o en mezcla con diluyentes reactivos amínicos. Estos otros compuestos polihidroxílicos pueden tratarse de poliéster-, poliéter-, policarbonato-, poliuretano- o poliacrilatopolioles. Preferiblemente se considera el uso como otros compuestos polihidroxílicos orgánicos, en su caso dado el caso además los copolimerizados de injerto A) esenciales de la invención, que usa poliacrilatopolioles y/o polioliésteres conocidos del estado de la técnica. Los diluyentes reactivos amínicos pueden tratarse de productos con grupos amino bloqueados como, por ejemplo, aldiminas, cetaminas, oxazolanos o aquellos que presentan también grupos amino libres, pero que atenúan su reactividad como, por ejemplo, ésteres de ácido aspártico. En todo caso los diluyentes reactivos amínicos presentan más de un grupo amino (bloqueado) de modo que contribuyen a la reacción de reticulación para la formación de la red de película de pintura polimérica.

Con el uso de acuerdo con la invención de copolimerizados de injerto (A) esenciales de la invención se pueden usar estos en mezcla con hasta 70, preferiblemente hasta el 50 % en peso de otros polioles y/o diluyentes reactivos amínicos del tipo citado a modo de ejemplo. Se usan con especial preferencia sin embargo los copolimerizados de injerto esenciales de la invención como componentes polioli solos en el uso de acuerdo con la invención.

El contenido de grupos hidroxilo de los copolimerizados de injerto A) se encuentra entre el 1,07 y el 8,51 % en peso, preferiblemente entre el 1,77 y el 7,77 % en peso, con especial preferencia entre el 2,62 y el 7,04 % en peso y con muy especial preferencia entre el 3,27 y el 6,31 % en peso.

Como componente de reacción B) para las resinas de copolimerizado de injerto A) que contiene hidroxilo esenciales de la invención para la preparación de las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención para revestimientos y recubrimientos se tienen en cuenta reactantes de reticulación que conducen a un endurecimiento de los revestimientos de acuerdo con la invención mediante reacciones químicas con los grupos hidroxilo de las resinas de copolimerizado de injerto, como poliisocianatos bloqueados o no bloqueados, resinas aminoplásticas, por ejemplo, derivados de melamina correspondientes, como resinas de melamina alcoxiladas o productos de condensación de melamina-formaldehído, (por ejemplo, el documento FR-A 943 411, de D. H. Salomon en "The Chemistry of Organic Filmformers", páginas 235 - 240, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, 1974) y agentes reticulantes habituales, por ejemplo, epóxidos que pueden reaccionar con grupos hidroxilo alcohólicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, resinas plásticas de fenol, resinas de resol, resinas de urea o resinas de guanidino o sus mezclas.

Como componentes de reacción B) preferidos para los copolimerizados de injerto A) esenciales de la invención para la preparación de las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención para revestimientos y recubrimientos se tienen en cuenta poliisocianatos de pinturas habituales en el mercado, dado el caso bloqueados, que significa sobre todo productos de modificación que presentan grupos uretano, grupos uretdiona, grupos alofanato y de forma particular grupos biuret, grupos isocianurato y grupos iminooxadiazindiona conocidos, de diisocianatos simples como, por

- ejemplo, 1,6-diisocianatohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano y sus mezclas con hasta el 35 % en peso referido a la mezcla total de 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano; 2,4-diisocianatotolueno y sus mezclas con hasta el 35 % en peso referido a la mezcla completa de 2,6-diisocianatotolueno o sus mezclas. Se prefiere usar especialmente los "poliisocianatos de pintura" correspondientes con grupos isocianato libres, unidos alifáticamente y/o cicloalifáticamente. Un poliisocianato adecuado adicional que no contiene las agrupaciones anteriormente citadas es 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato. Agentes de bloqueo adecuados para poliisocianatos bloqueados que se usan dado el caso son, por ejemplo, ε-caprolactama, butanonoxima, triazol, fenol o derivados de fenol, aminas secundarias, ésteres alquílicos de ácido malónico, etc.
- 5
- 10 A los "poliisocianatos de pintura" que presentan grupos uretano pertenecen, por ejemplo, los productos de reacción de 2,4- y dado el caso 2,6-diisocianatotolueno o 1-metil-2,4- y dado el caso 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano con cantidades en exceso de trimetilolpropano o bien sus mezclas con dioles simples como, por ejemplo, los propano- o butanodioles isoméricos. La preparación de tales poliisocianatos de pintura que presenta grupos uretano en forma prácticamente libre de monómeros se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 1 090 196.
- 15 A los poliisocianatos de pintura que presentan grupos biuret que se prefieren especialmente con el uso de acuerdo con la invención, pertenecen de forma particular aquellos basados en 1,6-diisocianatohexano, cuya preparación se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 003 505, DE-A 1 101 394, US-A 3 358 010 o US-A 3 903 127.
- A los poliisocianatos de pintura que presentan grupos isocianurato igualmente especialmente preferidos pertenecen de forma particular los trimerizados o trimerizados mixtos de los diisocianatos citados a modo de ejemplo como, por ejemplo, los poliisocianatos que presentan grupos isocianurato basados en diisocianatotolueno según los documentos GB-A 1 060 430, GB-A 1 506 373 o GB-A 1 485 564, los trimerizados mixtos de diisocianatotolueno con 1,6-diisocianatohexano, que se pueden obtener por ejemplo según los documentos DE-A 1 644 809 o DE-A 3 144 672 y de forma particular los trimerizados o trimerizados mixtos alifáticos, alifaticocicloalifáticos y los cicloalifáticos basados en 1,6-diisocianatohexano y/o isoforondiisocianato, que se pueden obtener por ejemplo según los documentos US-A 4 324 879, US-A 4 288 586, DE-A 3 100 262, DE-A 3 100 263, DE-A 3 033 860 o DE-A 3 144 672. Los poliisocianatos de pintura que se usan en el uso de acuerdo con la invención presentan por lo general un contenido de isocianato del 5 al 25 % en peso, una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,8 a 4,0 y un contenido residual en diisocianatos monoméricos usados para su preparación inferior al 2 % en peso, preferiblemente por debajo del 0,5 % en peso. Evidentemente se pueden usar mezclas discrecionales de los poliisocianatos de pintura citados a modo de ejemplo.
- 20
- 25
- 30
- En las pinturas de poliuretano de dos componentes de alto contenido de partículas sólidas, que se usan en el uso de acuerdo con la invención, el componente polioli y el componente poliisocianato se encuentran en una relación de equivalentes de grupos isocianato a grupos hidroxilo de 5:1 a 1:2, preferiblemente de 3:1 a 1:1,5 y con especial preferencia de 1,5:1 a 1:1,2 de cantidades correspondientes. Los agentes de recubrimiento de dos componentes obtenidos mediante mezcla de los dos componentes presentan un tiempo de procesamiento limitado de aproximadamente 1 a 24 horas y se procesan como tales (pinturas transparentes sin disolvente), preferiblemente con uso conjunto de coadyuvantes y aditivos convencionales. Estos coadyuvantes y aditivos dado el caso de uso conjunto se pueden incorporar bien a la mezcla o a los componentes individuales antes de su mezcla.
- 35
- Como coadyuvantes y aditivos se tienen en cuenta, por ejemplo, disolventes como, por ejemplo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de iso-propilo, acetato de n-butilo, acetato de n-hexilo, acetato de n-heptilo, acetato de 2-etilhexilo, acetato de metoxipropilo, metiletilcetona, metilisobutilcetona, tolueno, xileno, mezclas de compuestos aromáticos superiores, gasolina diluyente o mezclas discrecionales de estos disolventes.
- 40
- Otros coadyuvantes y aditivos dado el caso de uso conjunto son, por ejemplo, plastificantes como, por ejemplo, fosfato de tricresilo, diésteres de ácido ftálico, cloroparafinas; pigmentos y cargas, como dióxido de titanio, sulfato de bario, creta, negro de carbón; catalizadores como, por ejemplo, N,N-dimetilbencilamina, N-metilmorfolina, octoato de cinc, octoato de estaño II o dilaurato de dibutilestaño; agentes de nivelación; agentes espesantes; dado el caso estabilizadores como fenoles sustituidos; silanos organofuncionales como mediadores de adhesividad así como agentes fotoprotectores y absorbedores de radiación UV. Tales agentes fotoprotectores son, por ejemplo, aminas impedidas estéricamente como se describen, por ejemplo, en los documentos DE-A 2 417 535 (que corresponde a los documentos US-A 4 123 418 y US-A 4 110 304) y DE-A 2 456 864 (que corresponde a los documentos US-A 3 993 655 y US-A 4 221 701). Compuestos especialmente preferidos son sebacato de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperid-4-ilo), sebacato de bis-(2,2,6,6-tetrametilpiperid-4-ilo) y éster de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperid-4-ilo) del ácido n-butil-(3,5-diterc-butil-4-hidroxibencil)-malónico.
- 45
- 50
- La humedad adherida a las cargas y pigmentos se puede eliminar mediante secado previo o mediante uso conjunto de sustancias que absorben agua como, por ejemplo, zeolitas tamices moleculares.
- 55
- El secado de las películas de pintura resultantes en el uso de acuerdo con la invención puede realizarse con uso de

5 poliisocianatos sin agentes de bloqueo como reticulantes a temperatura ambiente y no necesita esencialmente aumento de temperatura para alcanzar las propiedades óptimas citadas al comienzo. Con uso del aglutinante como pintura de reparación es recomendable no obstante frecuentemente un aumento de la temperatura hasta aproximadamente 60 a 100 °C, preferiblemente de 60 a 80 °C, durante un periodo de tiempo de 20 a 60 minutos, para acortar el tiempo de secado y de endurecimiento. Con uso de poliisocianatos bloqueados o bien de los otros grupos de productos citados previamente como reticulantes se deben usar para el secado o endurecimiento de las películas de pintura temperaturas mayores, por ejemplo, de 100 a 240 °C, preferiblemente de 110 a 220 °C y con especial preferencia de 120 a 180 °C.

10 En el estado listo para aplicación las pinturas basadas en las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención se caracterizan por un contenido de partículas sólidas alto o bien un contenido de disolvente bajo. Las películas de pintura resultantes tras endurecimiento presentan una elevada dureza, una buena elasticidad, una resistencia a inclemencias meteorológicas, disolventes y productos químicos extraordinaria así como un gran brillo. Los tiempos de endurecimiento tanto para el secado físico como también la reticulación química son cortos de modo que objetos de consumo recubiertos son resistentes frente a disolventes y productos químicos y se pueden emplear.

15 Las pinturas que se usan de acuerdo con la invención son adecuadas por tanto sobre todo para el pintado de vehículos de gran tamaño como, por ejemplo, aviones, ferrocarriles y remolques de carretera, componentes de camiones y similares. Un campo de uso adicional preferido consiste en su uso como pintura para reparación de automóviles. Además son adecuadas las pinturas para aplicaciones de protección contra la corrosión como, por ejemplo, el recubrimiento de puentes y postes de tendido eléctrico, para el pintado en industria, madera y muebles en general y para el primer pintado de automóviles.

20 La aplicación de las pinturas de acuerdo con la invención se realiza según procedimientos habituales, por ejemplo, mediante rociado, vertido, inmersión, pintado, pulverización o laminado. Las pinturas de acuerdo con la invención son adecuadas tanto para la preparación de imprimaciones como también para la preparación de capas intermedias y de forma particular para la preparación de capas de cubierta sobre los sustratos que se van a pintar.

25 Ejemplos

Los ejemplos siguientes sirven para la aclaración adicional de la invención. Todos los datos en porcentaje se refieren, en caso que no se indique otra cosa, al peso.

Ejemplo 1

30 Protocolo de preparación general para los copolimerizados de injerto A1 a A6 esenciales de la invención y los productos comparativos C1 a C3.

35 En un reactor a presión de acero inoxidable de 5 l con agitador, dispositivo de destilación, depósito para la mezcla de monómeros y bombas de dosificación que incluyen iniciador así como regulación de temperatura automática se dispone la parte I y se calienta a la temperatura de polimerización deseada (en los ejemplos 190 °C). Luego se dosifican mediante conductos separados conjuntamente comenzando por la parte II (mezcla de monómeros) en 3 horas y la parte III (iniciador) en 3,5 horas, manteniéndose la temperatura de polimerización aproximadamente constante (± 2 °C). A continuación se agita durante 60 minutos a la temperatura de polimerización. Luego se enfría hasta temperatura ambiente y se determina el contenido de sólidos. Los copolimerizados de injerto deberían presentar un contenido de sólidos de 75 ± 1 %. Con un contenido de sólidos ≤ 73 % se post-activa con 5 % de la cantidad de iniciador original a 150 °C durante 30 minutos. Con un contenido de sólidos entre 73 y 74 % se destila hasta 75 ± 1 %.

40 Después se filtra el copolimerizado de injerto por un filtro (Seitz Supra 5500). Las composiciones de las partes I a III así como los datos característicos de los productos obtenidos se indican en la tabla I.

Ejemplo 2

Adecuación del copolímero 2 del documento EP-A 638 591 como ejemplo comparativo C4

45 Según el protocolo de preparación y la composición se adecuó exactamente el copolimerizado 2 del documento EP-A 638591. Se obtuvo un producto con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos: 74,2 %

Viscosidad a 23 °C: 8450 mPa·s

Índice de ácido, Lff./FH¹): 7,5 / 10,1

Índice de hidroxilo, Lff./FH¹): 109 / 147

50 Índice de color Hazen: 65 APHA

Presencia: transparente

Ejemplo 3

Adecuación del copolímero A3 del documento EP A 778298 como ejemplo comparativo C5

5 Según el protocolo de preparación y la composición se adecuó exactamente el copolimerizado A3 del documento EP A 779298. Se obtuvo un producto con los siguientes datos característicos:

Contenido de sólidos: 74,27

Viscosidad a 23 °C: 6180 mPa·s

Índice de ácido, Lff./FH¹⁾: 12,1 / 16,2

Índice de hidroxilo, Lff./FH¹⁾: 98 / 131

10 Índice de color Hazen: 60 APHA

Presencia: transparente

¹⁾ Lff.: forma de suministro FH: resina sólida

Tabla 1: composiciones y datos característicos de los copolimerizados de injerto A1 a A6 esenciales de la invención y los productos comparativos C1 y C3

15

Copolimerizado	A1	A2	A3	A4	A5	A6	C1	C2	C3
Composición									
<u>Parte 1</u>									
Acetato de butilo	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00	21,00
<u>Parte 2</u>									
Estireno	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80
HEMA	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80	22,80
Acrilato de etilo	10,64	-	-	-	14,44	6,84	11,40	-	-
Acrilato de butilo	-	10,64	-	-	-	-	-	11,40	-
Metacrilato de butilo	-	-	10,64	-	-	-	-	-	11,40
Metacrilato de metilo	-	-	-	-	-	7,60	-	-	-
Acrilato de isobornilo	15,20	15,20	15,20	25,84	19,00	15,20	15,20	15,2	15,2
Polibutadieno @Nisso B 1000 ¹⁾	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	-	-	-
Ácido acrílico	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76	0,76
<u>Parte 3</u>									
Di-terc-	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04	3,04

ES 2 374 811 T3

butilperóxido									
Acetato de butilo	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Datos característicos									
Contenido de sólidos, %	75,3	75,2	75,2	75,1	75,6	75,2	75,6	75,6	75,8
Viscosidad a 23 °C, mPa·s	5190	3500	2920	5880	4950	4500	3750	2860	2520
Índice de ácido, Lff., mg de KOH/g	7,9	8,7	7,8	8,0	7,9	8,3	8,4	7,9	8,8
Índice de OH, Lff. mg de KOH/g	95	96	96	96	95	96	95	95	97
Contenido de OH, FH %	3,85	3,9	3,9	3,9	3,8	3,9	3,8	3,8	3,9
Índice de color, APHA	15	10	10	5	30	40	10	10	15
1) Producto comercial de Nippon Soda									

Ejemplo 4 (uso)

Este ejemplo describe la preparación de pinturas listas para uso basadas en poliácrlatopolioles A1 a A6 y C1 a C5, su aplicación y el ensayo de películas de pintura resultantes.

- 5 Para la evaluación de las propiedades de pintura generales se prepararon pinturas transparentes. Para ello se adicionaron los polioles A1 a A6 así como C1 a C5 con un poliisocianato de pintura, manteniéndose una relación NCO/OH de aproximadamente 1:1. Como poliisocianato de pintura sirvió ®Desmodur N3390, un poliisocianato que contiene grupos isocianurato basado en 1,6-diisocianatohexano, disuelto al 90 % en acetato de butilo/disolvente nafta 100 (1:1); contenido de NCO de la solución: aproximadamente 19,4 % en peso, contenido de la solución en 1,6-diisocianatohexano libre: por debajo del 0,5 %. Referido a la resina sólida (suma de las porciones sólidas de polioli y poliisocianato) se usaron las siguientes porciones de aditivos.

Componentes	% en peso de sólidos respecto a sólidos
Dabco® 33 LV (catalizador de PUR de Air products, al 10 % en acetato de butilo)	0,3
BYK® 331 (Agente de nivelación de BYK-Chemie, al 50 % en acetato de butilo)	0,3
Tinuvin® 1130 (Absorbedor UV de CibaGeigy, Basilea, al 50 % en xileno)	2,0
Tinuvin® 292 (Agente fotoprotector de Ciba Geigy, Basilea, al 50 % en xileno)	1,0

Como disolvente se usó una mezcla de acetato de metoxipropilo, xileno y acetato de n-butilo (1:1:1). Se ajustó a un contenido de:

- 15 aproximadamente el 56 % en peso de aglutinante,
aproximadamente el 2 % en peso de aditivos,
aproximadamente el 42 % en peso de disolvente.

El tiempo de vertido (DIN 53211, boquilla de 4 mm) se encontraba entre 20 y 26 s. Con ello se ajustan las pinturas para pulverizar y poseen un valor de VOC (compuestos orgánicos volátiles) de 3,5 lb/gal, que corresponde a 420 g de disolvente por 1 kg de pintura.

5 Con la pintura basada en C4 se pudo conseguir finalmente un tiempo de vertido de 26 s y con la pintura de C5 un tiempo de vertido de 24 s con una proporción del 42 % en peso de disolvente. Estos tiempos de vertido son ya demasiado altos para la aplicación y aclaran que con estas pinturas no se pueda conseguir un valor de VOC de 415 g/l (3,5 lb/gal) con 20 s de tiempo de vertido.

10 Las pinturas se extendieron sobre placas de vidrio, se secaron tanto a temperatura ambiente como también durante 30 minutos a 60 °C, determinándose la velocidad de secado (DIN 53 150) y luego se conservaron durante 7 días a temperatura ambiente. El espesor de película seca fue de aproximadamente 40 a 50 µm.

A continuación se comprobó la dureza según König (DIN 53 157), el brillo según Gardner en el ángulo de 60° (DIN 57 530) y la desprendibilidad mediante gasolina súper (después de 1, 2, 3 y 4 días de almacenamiento a temperatura ambiente). Se determinó el índice de embutición Erichsen en planchas de ensayo recubiertas correspondientemente.

15 Adicionalmente se ensayó la resistencia al amarillamiento con irradiación de luz UV de onda corta en el ensayo QUV (QUVAccelerated Weathering Tester, ASTM G 53-77). Para ello se aplicaron sobre planchas de aluminio (68 mm x 150 mm) que se impregnaron previamente y se recubrieron con pintura base blanca, pinturas transparentes basadas en polioles A 1 a A 6 y C1 a C5. Tras aplicación y secado de las pinturas (30 minutos a 60 °C) se conservaron durante 7 días a temperatura ambiente y a continuación se comprobó en el equipo QUV (compañía Q-Panel Company). A este respecto se irradió en el ciclo respectivamente 4 h en luz UV intensiva no filtrada en el campo de longitudes de onda de aproximadamente 280 a 370 nm (máximo a 313 nm) o bien se deja 4 horas en oscuridad, con una duración total de 1000 h. Tras el lavado de la muestra se determinó mediante un equipo de medida de color la diferencia de color total ΔE (frente a la placa no expuesta a condiciones climatológicas) como medida del amarillamiento implicado.

Los resultados de ensayo de pinturas basadas en copolimerizados A1 a A6 y C1 a C5 se representan en la tabla 2.

25 **Tabla 2:** resultados de ensayo de pinturas transparentes de PUR de 2 C basadas en polioles A1 a A6 de acuerdo con la invención y los polioles comparativos C1 a C5.

Pintura basada en polioliol	A1	A2	A3	A4	A5	A6	C1	C2	C3	C4	C5
Secado ¹⁾ a temperatura ambiente											
T1 (minutos)	60	70	65	50	55	60	85	95	90	120	80
T3 (horas)	6,0	6,5	6,0	5,5	5,5	6,0	7,0	7,5	7,0	8,0	6,5
Amortiguación del péndulo											
23 °C + 7 d temperatura ambiente (s)	145	133	157	175	170	152	133	125	141	148	160
20'60 °C + 7 d temperatura ambiente (s)	182	175	188	214	203	180	174	162	177	196	188
Resistencia a gasolina súper ²⁾											
23 °C + 1 d temperatura ambiente, 1 min / 5 min	0/0	0/1	0/1	0/0	0/0	0/0	1/2	1-2/3	1-2/3	2/4	0/1
23 °C + 2 d temperatura ambiente, 1 min / 5 min	-	0/0	0/0	-	-	-	0/1	0-1/1	0-1/1	1/3	0/0
23 °C + 3 d temperatura ambiente, 1 min / 5 min	-	-	-	-	-	-	0/0	0/0	0/0	0/1	-
23 °C + 4 d temperatura ambiente, 1 min / 5 min	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0/0	-

ES 2 374 811 T3

Índice de embutición de Erichsen (mm)	10,5	11,0	10,5	10,5	11,0	10,5	11,0	10,5	10,5	10,5	10,0
Ensayo de QUV (ΔE) 250 h / 1000 h	3,0 / 5,5	3,1 / 5,7	2,9 / 5,8	3,0 / 5,5	3,1 / 5,8	3,1 / 5,7	3,0 / 5,1	3,1 / 5,6	3,0 / 5,7	3,7 / 6,1	3,2 / 5,8
Brillo ³⁾ (< 60°)	96 / 95	95 / 94	95 / 95	96 / 94	95 / 94	95 / 94	96 / 94	95 / 94	95 / 94	93 / 91	90 / 89
<p>1) T1 secado con arena, T3 secado (DIN 53 150)</p> <p>2) 0 = mejor valor (sin resultado), 5 = peor valor (película de pintura en el lugar pertinente completamente desprendida)</p> <p>3) Antes y después del ensayo QUV (0 h / 1000 h)</p>											

Discusión de los resultados

Las pinturas transparentes de PUR de 2 C basadas en polioles A1 a A6 presentan a pesar del elevado contenido de partículas sólidas en la aplicación un secado rápido a temperatura ambiente y son ya después de 1 a 2 días resistentes frente a la acción de gasolina súper. El brillo, elasticidad y dureza de película se encuentra a un nivel alto, comparable con los sistemas convencionales de hoy en día, que presentan un contenido de sólidos esencialmente inferior en la aplicación. Comparado con las pinturas de polioles A1 a A6 las pinturas de los polioles C1 a C3 presentan por el contrario un tiempo de secado más prolongado y después de un día una peor resistencia a gasolina súper, que llega a ser mejor después de 2 días y ya es del mismo orden después de 3 días. La pintura basada en poliol C4 presenta un secado lento y después de un día una mala resistencia a gasolina súper, que es mejor después de 2 y 3 días y ya es del mismo orden después de 4 días. La pintura basada en el poliol comparativo C5 presenta concretamente una buena resistencia a gasolina, pero el secado es más lento que en las pinturas de acuerdo con la invención. Los resultados de ensayo muestran por tanto claramente que pinturas transparentes de PUR de 2 C de alto contenido de partículas sólidas basadas en los polioles A1 a A6 de acuerdo con la invención presentan tanto un secado muy rápido como también una resistencia a la gasolina muy buena y que los objetos de consumo pintados con ellas, preferiblemente vehículos a motor, ya se pueden usar al poco tiempo de su tratamiento.

REIVINDICACIONES

1. Combinación de aglutinantes, constituida por

A) del 90 al 50 % en peso de resinas de copolimerizado de injerto con funcionalidad OH con un contenido de grupos hidroxilo del 1,07 al 8,51 % en peso, preparadas mediante copolimerización de

- 5 a) del 0,1 al 10 % en peso de al menos un polibutadieno dado el caso funcional con un peso molecular de 500 a 10000 y con al menos un 20 % de estructura de 1,2-vinilo,
- b) del 5 al 60 % en peso de al menos un monómero aromático no saturado,
- c) del 10 al 50 % en peso de al menos un éster de hidroxialquilo de ácido acrílico o metacrílico con 2 a 4 átomos de carbono en el resto hidroxialquilo y grupo hidroxilo unido primario,
- 10 d) del 5 al 70 % en peso de al menos un éster cicloalifático de ácido acrílico y/o metacrílico con hasta 12 átomos de carbono en el resto cicloalquilo,
- e) del 5 al 50 % en peso de al menos un éster alifático de ácido acrílico y/o metacrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alcohol,
- 15 f) del 0,1 al 5 % en peso de al menos un ácido mono- o dicarboxílico α,β -monoolefínico no saturado con 3 a 7 átomos de carbono, y/o al menos un hemiéster de ácido maleico o fumárico con 1 a 14 átomos de carbono en el resto alcohol y
- g) del 0 al 40 % en peso de otros compuestos copolimerizables, olefinicamente insaturados con hasta el 10 % en peso de metacrilato de hidroxipropilo y

B) del 10 al 50 % en peso de un reticulante polifuncional o mezcla de reticulantes, en donde respectivamente la suma del % en peso de los componentes A) y B) así como la suma del % en peso de los componentes a) a g) es 100.

2. Combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1, caracterizadas porque los copolimerizados de injerto A) se componen de:

- a) del 0,2 al 8 % en peso de uno o varios polibutadienos dado el caso funcionales con un peso molecular de 500 a 5000 y al menos un 30 % de estructura de 1,2-vinilo,
- 25 b) del 10 al 40 % en peso de estireno,
- c) del 15 al 45 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo, 1,4-monoacrilato de butanodiol o sus mezclas,
- d) del 10 al 50 % en peso de al menos un éster cicloalifático de ácido acrílico y/o metacrílico con hasta 12 átomos de carbono en el componente alcohol,
- 30 e) del 10 al 40 % en peso de al menos un éster alifático de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el resto alcohol,
- f) del 0,3 al 4 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico, hemiéster de ácido maleico o ácido fumárico con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol o sus mezclas y
- 35 g) del 0 al 25 % en peso de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, (met)acrilato de hidroxipropilo (hasta el 10 % en peso), de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, dado el caso ramificados con 1 a 10 átomos de carbono en el resto ácido, ésteres di(ciclo)alquílicos de ácido maleico y/o fumárico con hasta 8 átomos de carbono en el resto alcohol o sus mezclas, siendo la suma de los % en peso de los componentes a) a g) 100.

3. Combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1, caracterizadas porque los copolimerizados de injerto A) se componen de:

- 40 a) del 0,3 al 7,5 % en peso de uno o varios polibutadienos dado el caso funcionales con un peso molecular de 500 a 3000 y al menos un 40 % de estructura de 1,2-vinilo,
- b) del 15 al 35 % en peso de estireno,
- c) del 20 al 40 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o sus mezclas,
- d) del 15 al 45 % en peso de acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato

de 3,5,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de 4-terc-butilciclohexilo o sus mezclas,

e) del 10 al 40 % en peso de al menos un éster alifático de ácido acrílico y/o metacrílico con 1 a 8 átomos de carbono en el componente alcohol,

f) del 0,5 al 3 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas y

5 g) del 0 al 20 % en peso de (met)acrilato de hidroxipropilo (hasta el 10 % en peso), de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, dado el caso ramificados con 1 a 10 átomos de carbono en el resto ácido, ésteres di(ciclo)alquílicos de ácido maleico y/o fumárico con hasta 8 átomos de carbono en el resto alcohol o sus mezclas, siendo la suma de los % en peso de los componentes a) a g) 100.

10 4. Combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1, caracterizadas porque los copolimerizados de injerto A) se componen de:

a) del 0,4 al 6 % en peso de uno o varios polibutadienos, dado el caso funcionales, con un peso molecular de 500 a 2000 y al menos un 45 % de estructura de 1,2-vinilo,

b) del 15 al 25 % en peso de estireno,

c) del 25 al 35 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o sus mezclas,

15 d) del 20 al 30 % en peso de acrilato de isobornilo,

e) del 15 al 25 % en peso de al menos un éster alifático de ácido acrílico y/o metacrílico con 1 a 4 átomos de carbono en el componente alcohol,

f) del 0,5 al 2 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o sus mezclas y

20 g) del 0 al 10 % en peso de (met)acrilato de hidroxipropilo (hasta el 5 % en peso), de ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, dado el caso ramificados con 1 a 9 átomos de carbono en el resto ácido, ésteres de di(ciclo)alquilo de ácido maleico y/o fumárico con hasta 6 átomos de carbono en el resto alcohol o sus mezclas, siendo la suma de los % en peso de los componentes a) a g) 100.

5. Combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas porque la resina reticulante polifuncional B) es una resina aminoplástica.

25 6. Combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas porque la resina reticulante polifuncional B) es una resina de melamina alcoxilada, un producto de condensación de melamina-formaldehído, una resina de urea, una resina de guanidina o una mezclas de las mismas.

7. Combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas porque la resina reticulante polifuncional B) es una resina de fenol, una resina de resol o una mezcla de las mismas.

30 8. Combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas porque la resina reticulante polifuncional B) es un poliisocianato y/o una mezcla de poliisocianato.

9. Combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 8, caracterizadas porque la resina reticulante polifuncional B) es un poliisocianato (ciclo)alifático con grupos isocianato libres y con estructura de biuret, alofanato, uretdiona, uretano, isocianurato y/o iminoxadiazindiona y/o una mezcla de tales poliisocianatos.

35 10. Combinaciones de aglutinante según la reivindicación 1 a 4 y 8, caracterizadas porque la resina reticulante polifuncional B) es 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato.

40 11. Combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 4, caracterizadas porque la resina reticulante polifuncional B) se compone de una mezcla de 4-isocianatometil-1,8-octanodiisocianato y al menos un poliisocianato (ciclo)alifático con grupos isocianato libres y con estructura de biuret, alofanato, uretdiona, uretano, isocianurato y/o estructura de iminoxadiazindiona.

12. Combinaciones de aglutinante según la reivindicación 1 a 4 y 8, caracterizadas porque la resina reticulante polifuncional B) es al menos un poliisocianato (ciclo)alifático con grupos isocianato bloqueados.

13. Uso de pinturas que contienen combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 12 para el recubrimiento de superficies.

45 14. Uso de combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 12 para el recubrimiento de vehículos a motor y piezas de vehículos a motor.

15. Uso de combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 12 en el pintado de la reparación de automóviles, el pintado de grandes vehículos y el primer pintado de automóviles.

16. Uso de combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 12 en el sector de la protección contra la corrosión, en el pintado industrial, de la madera y de muebles en general.

5 17. Uso de combinaciones de aglutinantes según la reivindicación 1 a 12 para la fabricación de pinturas.