

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 313**

51 Int. Cl.:
C08G 18/70 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08857118 .7**
96 Fecha de presentación: **17.11.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2212368**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.08.2010**

54 Título: **Nuevas composiciones hidrófilas de poliisocianatos a base de ésteres de fosfato.**

30 Prioridad:
20.11.2007 FR 0759173

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.06.2012

73 Titular/es:
PERSTORP FRANCE
196 ALLEE ALEXANDRE BORODINE
69800 SAINT-PRIEST, FR

72 Inventor/es:
BERNARD, Jean-Marie y
OLIER, Philippe

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

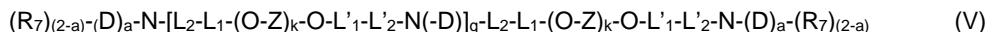
ES 2 383 313 T3

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).

ramificado, que comprende entre 3 y 10 átomos de carbono, L' representando de preferencia un radical -CH(CH₃)-CH₂- o -(CH₂)₄-, los t grupos L' pudiendo ser idénticos o diferentes;

- 5
- L₂ y L'₂, idénticos o diferentes, representan, de manera independiente entre sí, un radical bivalente alquileo, lineal o ramificado, que comprende de manera ventajosa entre 1 y 20 átomos de carbono, y que representa de preferencia un radical -CH(CH₃)-CH₂- o -CH₂-CH(CH₃)-

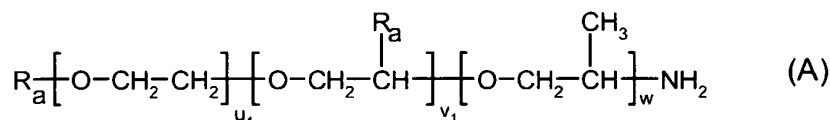
De acuerdo con otro modo de realización, la composición de la invención comprenden una poliamida con la siguiente fórmula (V):



en la que:

- 10
- D representa H o R₆-(O-Z)_k-O-L₁-L₂- o R₇;
 - Z representa un residuo alquileo, eventualmente sustituido, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, Z siendo de preferencia un grupo etileno;
 - g representa un número entero comprendido entre 0 y 5, de preferencia entre 0 y 2;
 - a, k, R₆, R₄, L₁, L₂, L'₁ y L'₂ siendo tal y como se han definido con anterioridad para la fórmula (III-1).

- 15 De manera preferente, la amina de la composición de la presente invención responde a la fórmula (A) siguiente:



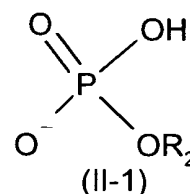
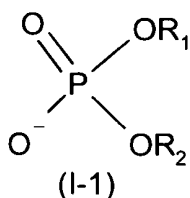
en la que:

- 20
- * u₁ representa un número entero, de preferencia superior o igual a 2, de manera ventajosa comprendido entre 5 y 60, y de preferencia entre 5 y 40;
 - * v₁ representa un número entero comprendido entre 0 y 30, de preferencia entre 0 y 10;
 - * w representa un número entero comprendido entre 1 y 30, de preferencia entre 1 y 10;
 - * R_a representa un grupo alquilo que comprende entre 1 y 20 átomos de carbono, en particular un grupo metilo o un grupo alquilo que comprende entre 12 y 14 átomos de carbono, todos los grupos R_a pudiendo ser idénticos o diferentes.

- 25 Las aminas preferentes en el marco de la presente invención son las siguientes:

- 30
- una amina con la fórmula (A) en la que v₁ es diferente de 0, R_a representa un radical alquilo en C₁₂-C₁₄ con una relación óxido de etileno / óxido de propileno (u₁/w) igual a 9/2 (esta amina se llama Jeffamine® XTJ 247 y tiene un peso molecular de en torno a 700); o
 - una amina con la fórmula (A) en la que v₁ es diferente de 0, R_a representa un grupo metilo con una relación óxido de etileno / óxido de propileno (u₁/w) igual a 12/2 (esta amina se llama Jeffamine® XTJ 581 y tiene un peso molecular de en torno a 730).

De manera especialmente ventajosa, la composición de acuerdo con la invención contiene una mezcla de compuestos que responden a las fórmulas (I-1) y (II-1) siguientes:



- 35 R₁ y R₂ siendo tal y como se han definido con anterioridad para las fórmulas (I) y (II).

Una composición preferente de acuerdo con la presente invención comprende entre un 3 % y un 30 % en peso de tensioactivo y entre un 70 % y un 97 % en peso de (poli)isocianato.

Estos valores permiten tener una emulsión adaptada a las diversas aplicaciones consideradas.

- 40 De acuerdo con otro modo de realización ventajoso, la composición de acuerdo con la presente invención comprende entre un 5 % y un 25 %, y de preferencia entre un 8 y un 20 %, en peso de tensioactivo.

Esta gama preferente de tensioactivo permite mejorar aun más las propiedades de las películas que se obtienen a partir de las composiciones hidrófilas de poliisocianatos de la invención.

5 La presente invención también se refiere a una composición tal y como se ha definido con anterioridad, en la que la cantidad de amina que se utiliza corresponde a la neutralización completa de la primera acidez de la mezcla de compuestos.

De preferencia, se busca obtener una tasa de neutralización satisfactoria que corresponde a la neutralización completa de la primera acidez de la mezcla de compuestos (I) y (II). Esto permite mejorar aun más las propiedades de las películas que se obtienen a partir de las composiciones hidrófilas de poliisocianatos de la invención.

10 De este modo, se prefiere utilizar un mol de amina por un mol de funciones ácidas (que corresponde a la primera acidez aportada por los monoésteres, los diésteres y el ácido fosfórico).

15 En el caso de que la primera acidez no se neutralice por completo, se pueden plantear problemas de estabilidad en lo que se refiere al isocianato. Se pueden producir reacciones secundarias entre los grupos NCO y los grupos OH correspondientes a la primera acidez libre del monoéster o del ácido fosfórico, lo que implicaría una reducción del contenido en NCO de la composición y una evolución de la viscosidad. Se prefiere, por lo general, una neutralización al menos superior al 50 % al nivel de la primera acidez, de preferencia superior al 90 % al nivel de la primera acidez y, de manera todavía más preferente, superior al nivel de un 110 % de la primera acidez para evitar estos problemas.

20 Con el fin de determinar las tasas de monoéster, diéster y H_3PO_4 a partir de la valoración de los índices de ácidos, se describe a continuación el procedimiento que se ha aplicado para la dosificación de los ésteres de fosfatos mediante una solución de hidróxido de potasio o de sodio.

Se entiende por índice de ácido el número de miligramos de hidróxido de potasio necesario para neutralizar 1 g de producto. Este índice se ha vuelto obligatorio por convención en mg de KOH sea cual sea el reactivo de valoración que se utilice. El procedimiento para medir este índice se describe a continuación.

25 De acuerdo con un modo de realización preferente, el (poli)isocianato de la composición tal y como se ha definido con anterioridad es un (poli)isocianato seleccionado entre los productos de homo- o de hetero-condensación de alcoileno-di-isocianato, que comprende en particular unos productos de tipo "biuret" y del tipo "trímeros", e incluso "prepolímeros" con función isocianato, que constan en particular de unas funciones urea, uretano, alofanato, éster, amida, acilurea, isocianurato, oxadiazinatriona, imino dímero, imino trímero (iminotriazinadiona), imino oxadiazinadiona (también denominada trímero asimétrico), diacetidinadiona (también denominada dímero), y entre
30 las mezclas que las contienen.

Los compuestos poliisocianatos también pueden constar de unas funciones carbamato reales ($R-O-C(=O)-NH_2$) o unas funciones epoxi o unas funciones carbonato, de preferencia cíclicas.

Puede tratarse, por ejemplo, de los poliisocianatos comercializados por la empresa Rhodia con la denominación "Tolonate®".

35 Los poliisocianatos que se utilizan para la preparación de las composiciones hidrodispersables de poliisocianatos tienen unos valores NCO comprendidos en general entre un 5 y un 25 %.

Se pueden utilizar unos monoisocianatos concretos para la preparación de las composiciones hidrodispersables de poliisocianatos con el fin de adaptar determinadas propiedades. A título de ejemplo de estos monoisocianatos se puede citar el isocianato propil trialcoxisilano.

40 También se pueden utilizar otros poliisocianatos con una funcionalidad NCO superior a 2 para la preparación de las composiciones hidrófilas de poliisocianatos. También se puede citar el isocianatoetil del diisocianato de lisina que permite reducir a viscosidad de las composiciones de poliisocianatos finales.

También se pueden utilizar poliisocianatos como los que se han definido más arriba y que, además, se han vuelto hidrófilos mediante la adición de un aditivo de hidrofiliación adecuado.

45 De manera general, los (poli)isocianatos preferentes son los (poli)isocianatos que se pueden obtener, y que por lo general se obtienen, mediante homo- o hetero-condensación de monómeros isocianatos alifáticos, (ciclo- o arilo-) alifáticos, seleccionados dentro del grupo formado por los monómeros siguientes:

- 1,6-hexametileno di-isocianato;
- 1,12-dodecano di-isocianato;
- 50 – ciclobutano-1,3-di-isocianato;
- ciclohexano-1,3 y/o 1,4-di-isocianato;
- 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-diisocianatometilciclohexano (isoforona di-isocianato, IPDI);
- los isocianatometiloxileno di-isocianato (TTI);

- 2,4 y/o 2,6-hexahidrotoluleno di-isocianato (H₆TDI);
- hexahidro-1,3 y/o 1,4-fenileno di-isocianato;
- perhidro 2,4' y/o 4,4'-difenilmetano di-isocianato (H₁₂MDI), y en general los precursores aromáticos aminados o los carbamatos perhidrogenados;
- 5 – los bis-isocianatometilciclohexano (en particular 1,3 y 1,4) (BIC);
- los bis-isocianatometilnorborno (NBDI);
- 2-metilpentametileno di-isocianato (MPDI);
- los tetrametilxilileno di-isocianatos (TMXDI);
- la lisina di-isocianato, así como los ésteres de la lisina di- o tri-isocianato (LDI o LTI);
- 10 – el 2,4 y/o el 2,6-toluleno di-isocianato;
- el difenilmetano-2,4' y/o 4,4'-di-isocianato (MDI);
- el 1,3- y/o el 1,4-fenileno di-isocianato;
- el trifenilmetano-4,4',4''-trisisocianato; y
- los oligómeros del MDI o del TDI.

15 Los productos de homo-condensación son los productos resultantes de la condensación de uno de los monómeros isocianatos, de la lista anterior, consigo mismo. Los productos de hetero-condensación son los productos resultantes de la condensación de dos o varios de los monómeros de la lista anterior entre sí y/o eventualmente con uno o varios compuestos de hidrógeno móvil, como por ejemplo un alcohol, un diol y otros compuestos análogos.

20 Los poliisocianatos que se encuentran en la composición de la presente invención también pueden ser unos derivados poliisocianatos resultantes de isocianatos aromáticos que se han utilizado solos o mezclados con unos compuestos alifáticos.

25 No obstante, el uso de estos derivados aromáticos está limitado en cantidad, en incluso no es preferente, ya que conduce por lo general a unos revestimientos que con el envejecimiento pueden experimentar una coloración, en general un amarilleamiento, en particular si los revestimientos están muy expuestos a las radiaciones ultravioleta, por ejemplo los rayos solares ultravioleta.

A título de ejemplos de isocianatos aromáticos, se pueden citar de manera no excluyente:

- el 2,4 y/o el 2,6-toluleno di-isocianato;
- el difenilmetano-2,4' y/o 4,4'-di-isocianato (MDI);
- 30 el 1,3- y/o el 1,4-fenileno di-isocianato;
- el trifenilmetano-4,4',4''-trisisocianato; y
- los oligómeros del MDI, o TDI.

También se pueden utilizar unas mezclas de estos poliisocianatos (ciclo)alifáticos y/o aromáticos.

35 La viscosidad de los compuestos poliisocianatos no enmascarados útiles para la invención se encuentra en una gama de viscosidad muy amplia dada la estructura de los compuestos poliisocianatos que pueden entrar en juego. La viscosidad es, por lo general, superior a 10 mPa.s, a 25 °C al 100 % de extracto seco, de preferencia superior a 100 mPa.s, a 25 °C y al 100 % de extracto seco.

40 Se puede citar a título de ejemplo la viscosidad de productos de la empresa Rhodia, como el Tolonate® HDT-LV2 que presenta una viscosidad del orden de 600 mPa.s ± 150 mPa.s, a 25 °C, o también el Tolonate® HDT con una viscosidad de 2.400 mPa.s ± 400 mPa.s, a 25 °C, o también el Tolonate® HDB con una viscosidad de 9.000 mPa.s ± 2.000 mPa.s, a 25 °C, o incluso el Tolonate® HDT HR con una viscosidad de en torno a 20.000 mPa.s, a 25 °C al 100 % de extracto seco, o 2.000 mPa.s a 25 °C al 90 % de extracto seco en el acetato de n-butilo.

45 Algunos compuestos poliisocianatos son sólidos al 100 % de extracto seco. Es, por ejemplo, el caso del trímero isocianurato del IPDI o del dímero del IPDI. A título de ejemplo, se pueden dar las viscosidades de algunos de estos compuestos en solución orgánica; de este modo, el Tolonate® IDT 70 S (trímero isocianurato del IPDI) presenta una viscosidad del orden de 1.700 mPa.s ± 600 mPa.s a 25 °C para una formulación al 70 % de extracto seco en el Solvesso® 100, el Tolonate® IDT 70 B (trímero isocianurato del IPDI) presenta una viscosidad del orden de 600 mPa.s ± 300 mPa.s a 25 °C para una formulación al 70 % de extracto seco en el acetato de n-butilo.

50 Teniendo en cuenta su aptitud para conferir a los revestimientos una alta resistencia al engravillado, se prefieren los productos de homo-condensación y/o de hetero-condensación a partir de un monómero isocianato alifático, en particular no cíclico, de preferencia el HDI.

55 La presente invención se refiere también a una composición como la que se ha definido con anterioridad, en la que el (poli) isocianato es un (poli)isocianato que presenta una funcionalidad media en funciones isocianato al menos igual a 2 y como mucho igual a 20, de preferencia comprendida entre 2,2 y 10, y de manera ventajosa comprendida entre 3 y 6.

Se ha observado que cuando la funcionalidad media en funciones isocianato del (poli)isocianato aumenta, entonces se ven mejoradas la resistencia al engravillado y la dureza del revestimiento, este fenómeno es especialmente palpable en las operaciones de retoque.

5 En el marco de la presente invención, la funcionalidad media en funciones isocianato $f(iNCO)$ viene definida por la fórmula siguiente:

$$f(iNCO) = \frac{Mn \times [iNCO]}{42 \times 100}$$

donde: Mn representa la masa molecular media en número que se obtiene por permeación de gel y $[iNCO]$ representa la concentración en funciones isocianato en gramos por 100 gramos.

10 Los (poli)isocianatos presentes en la composición de acuerdo con la invención se pueden presentar de forma enmascarada, es decir que las funciones isocianato no están libres, sino ocultas mediante un agente enmascarante o una mezcla de agentes enmascarantes, como los que se definen a continuación. Se prefiere en particular el empleo de composiciones de (poli)isocianatos enmascarados para la elaboración de una formulación de revestimiento de tipo mono-compuesto (formulación 1 K).

15 En la presente explicación, se entiende por (poli)isocianato enmascarado un (poli)isocianato para el cual al menos un 50 %, de preferencia un 80 %, de manera ventajosa, un 90 % y de manera aun más preferente todas las funciones isocianato están enmascaradas.

20 El agente enmascarante o la mezcla de agentes enmascarantes que protege de forma temporal, e incluso de forma definitiva, las funciones isocianato son unos compuestos que presentan al menos una función que lleva un hidrógeno lábil, de manera general una función que lleva un hidrógeno lábil, de preferencia una única función que lleva un hidrógeno lábil y que son reactivos frente a la función isocianato. Esta función que lleva un hidrógeno lábil puede tener asociado un valor de pK_a que corresponde o bien a la ionización de un ácido [incluido el hidrógeno de las funciones -oles (en la presente descripción se entiende por "-ol(es)" los fenoles y los alcoholes)], o bien al ácido asociado de una base (en general nitrogenada).

25 De manera más precisa, para optimizar los resultados de la presente invención, dicho pK_a (o uno de entre estos, si se pueden definir varios) de la función que lleva uno o varios hidrógenos lábiles es al menos igual a 4, de manera ventajosa a 5, de preferencia a 6 y es como mucho igual a 14, de manera ventajosa a 13, de preferencia a 12, y de manera aun más preferente a 10. No obstante, se debe hacer una excepción para los lactamos, cuyo pK_a es superior a estos valores y que constituyen unos agentes enmascarantes posibles aunque no son preferentes para la invención.

30 Un agente enmascarante se denomina temporal cuando la función isocianato está protegida temporalmente por el agente enmascarante y no reacciona en las condiciones de almacenamiento del sistema formulado con las funciones hidroxilo del compuesto de hidrógeno móvil, en particular el polioli, pero se libera a continuación durante la reacción de reticulación térmica en el horno.

35 La función isocianato liberada reacciona entonces con las funciones de hidrógeno móvil o reactivo del polioli para dar un enlace uretano y conducir a la red de poliuretano que constituye una parte del revestimiento. El agente enmascarante temporal o bien se elimina como compuesto orgánico volátil con la mayor parte de los disolventes de formulación, o bien permanece en la película, o bien reacciona con la resina aminoplast, cuando la formulación la contiene.

40 A título de ejemplos no excluyentes de agentes enmascarantes temporales de acuerdo con la invención, se pueden citar los derivados de la hidroxilamina como la hidroxisuccinimida y las oximas como la metiletilcetoxima, los derivados de la hidracina como las pirazolas, los derivados de las triazolas, los derivados de las imidazolas, los derivados de los fenoles o asimilados, los derivados de las amidas como las imidas y los lactamos, las aminas sobrecargadas como la N-isopropil-N-bencilamina, así como los malonatos o cetoésteres y los hidroxamatos. Estos compuestos pueden constar eventualmente de unos sustituyentes en particular de las cadenas alquilo o alcoilo.

45 Para la determinación de los valores de pK_a que se han definido más arriba, se podrá consultar "The determination of ionization constants, a laboratory manual", A. Albert of E. P. Serjeant; Chapman and Hall Ltd., London".

Para la lista de los agentes enmascarantes se podrá consultar Z. Wicks (Prog. Org. Chem., 1975, 3, 73 y Prog. Org. Chem., 1989, 9, 7) y Petersen (Justus Liebig, Annalen der Chemie 562, 205, (1949).

50 Se prefieren como agentes enmascarantes temporales la metiletilcetoxima también llamada MEKO, la 3,5-dimetilpirazola también llamada DMP, las 2 o 4 alquilimidazolas, los malonatos de dialquilo, los β -ceto-ésteres cíclicos, las aminas, las aminas sobrecargadas y el caprolactamo.

La presente invención no se limita solo a los agentes enmascarantes temporales, sino que también puede hacer intervenir agentes enmascarantes denominados definitivos. Estos se caracterizan por el hecho de que las funciones isocianato están protegidas por el agente enmascarante y no reaccionan con las funciones hidroxilo del compuesto de hidrógeno móvil, en particular el polioli, en las condiciones de almacenamiento del sistema formulado, ni durante la reacción de reticulación térmica en el horno.

Las funciones isocianato no se restauran, por lo tanto, en el momento de la reacción de reticulación mediante cocción en el horno y permanecen enmascaradas, dichas funciones enmascaradas pudiendo reaccionar entonces en las condiciones de reticulación en el horno con las funciones metilol (-N-CH₂-OH) o alcoxilquilo (-N-CH₂-O-alquilo) de las resinas aminoplásticas (melaminas, benzoguanamina...), en presencia de un catalizador ácido, de preferencia sulfónico, o de un precursor latente de este catalizador que puede ser una sal de amina terciaria de un ácido sulfónico.

En determinados casos, el tensioactivo presente en la composición de revestimiento de acuerdo con la invención puede desempeñar la función de catalizador, en particular cuando el tensioactivo es de tipo aniónico y consta de un átomo de fósforo.

Los agentes enmascarantes que se utilizan para proteger de forma definitiva la función isocianato son en general unos compuestos con funciones hidroxilo o sulfhidrilo, de preferencia monofuncionales, como los hidroxil(ciclo)alcanos, por ejemplo el metanol, los butanoles, el ciclohexanol, el 2-etilhexanol o unos compuestos con funciones ácidas carboxílicas, como el ácido propiónico, el ácido pivalico, el ácido benzoico. Estos compuestos pueden llevar eventualmente uno o varios sustituyentes.

Estos agentes enmascarantes denominados « definitivos » también pueden ser unas funciones isocianato enmascaradas por unos compuestos que constan de al menos una función reticulable capaz de polimerizar mediante la radiación UV. A título de ejemplo, se pueden citar, como agentes enmascarantes « definitivos », los hidroxil-alcoil-acrilatos o -metacrilatos.

También se pueden utilizar en determinados casos, en una cantidad por lo general limitada, unos agentes enmascarantes bi- o poli- funcionales temporales, que constan de unas funciones capaces de dar unas funciones isocianato enmascaradas temporales y/o definitivas. No obstante, esto no es preferente, ya que los compuestos poliisocianatos enmascarados presentan con rapidez unas viscosidades elevadas, y esto, tanto más cuanto mayor es la funcionalidad en funciones isocianato (NCO).

De manera ventajosa, la composición de acuerdo con la invención puede contener, además, un disolvente, la cantidad de disolvente con respecto a la cantidad de la mezcla formada por el sistema tensioactivo y el (poli)isocianato siendo inferior al 50 % en peso, y de preferencia inferior al 40 % en peso, el disolvente seleccionándose dentro del grupo formado los ésteres, los éteres, los acetales, los carbonatos cíclicos o lineales, las lactonas, los éteres de glicol o de propileno glicol y las N-alquil-amidas.

El disolvente se utiliza en este modo de realización para reducir la viscosidad de los poliisocianatos de origen.

Esta cantidad de disolvente es, en particular, necesaria para aplicar unos compuestos como el IPDT que son sólidos a temperatura ambiente y que se utilizan en forma de formulaciones.

El contenido en disolvente se minimiza con el fin de no tener composiciones excesivamente ricas en COV (Compuestos orgánicos volátiles).

La presente invención se refiere también a una composición, reticulable mediante tratamiento térmico, tal y como se ha definido con anterioridad, que comprende además al menos un compuesto portador de al menos una función de hidrógeno móvil seleccionada entre las funciones hidroxilo primarias o secundarias, fenoles, aminas primarias y/o secundarias, carboxílicas y función SH, y, en caso necesario, al menos un disolvente orgánico.

De forma preferente, la composición tal y como se ha definido con anterioridad comprende:

- entre un 10 y un 60 % en peso de (poli)isocianato, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% sobre seco);
- entre un 0,25 % y un 12 % en peso de tensioactivo, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% sobre seco);
- entre un 30 % y un 80 % en peso de compuesto portador de al menos una función de hidrógeno móvil, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% sobre seco); y
- entre un 0 % y un 30 % en peso de disolvente orgánico, con respecto al peso total de la composición.

De manera ventajosa, la composición tal y como se ha definido con anterioridad puede comprender, además, al menos una resina aminoplástica (resina "aminoplast") de tipo melanina-aldehído, en particular melanina-formaldehído, y/o urea-aldehído, en particular urea-formaldehído, o benzoguanamina y/o sus derivados alcoxilquilos.

De acuerdo con un modo de realización preferente, en la composición tal y como se ha definido con anterioridad, la cantidad de resina(s) aminoplast está comprendida entre un 15 % y un 25 % en peso con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% en seco).

5 La composición de acuerdo con la presente invención comprende también una resina de tipo aminoplástica o aminoplast de tipo melanina formol y/o urea formol y/o benzoguanamina formol. Estos polímeros son habituales y los detalles relativos a sus síntesis se exponen en las publicaciones ya citadas, en particular en el libro de Stoye y Freitag, en la página 102, capítulo 6.2.

10 Estas resinas aminoplast reaccionan, en particular, a una temperatura comprendida entre 100 y 180 °C con las funciones uretano de la red poliuretano previamente creadas o formadas durante la reacción de reticulación en el horno por la reacción de las funciones isocianato liberadas con las funciones hidroxilo del polioli, o con las funciones carbamato verdaderas ($R-O-C(=O)-NH_2$) que eventualmente llevan por los polioles o los poliisocianatos.

15 La reacción de reticulación de estas melaninas con las funciones uretano o carbamato verdaderas ($R-O-C(=O)-NH_2$) es una reacción conocida que se cataliza, por lo general, mediante un ácido fuerte como el ácido para-toluenosulfónico o el ácido naftaleno-sulfónico, o incluso una forma latente de estos catalizadores ácidos, esto es las sales de amina terciaria de estos ácidos fuertes. Se podrán consultar los libros citados con anterioridad para tener información más completa sobre estas resinas aminoplast y sus síntesis.

20 La presencia de una o varias resinas aminoplast en la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención es especialmente ventajosa para la formación de la capa de base (o "Base coat"), y por lo general no es necesaria para la formación de la capa de acabado (o "top coat"), aunque esto no se excluya del campo de la invención.

25 La presente invención se refiere también a una composición tal y como se ha definido con anterioridad, en la que el compuesto portador de al menos una función de hidrógeno móvil es un polímero que contiene al menos dos funciones hidroxilo (alcohol o fenol) y/o funciones tiol y/o unas funciones amina primarias o secundarias y/o que contiene unas funciones ácidas carboxílicas y/o que contienen unas funciones precursores, de tipo epoxi o carbonatos, que mediante la reacción con un nucleófilo adecuado, liberan las funciones hidroxilo.

De preferencia, los compuestos se seleccionan entre los polioles, que se pueden utilizar solos o mezclados.

30 Se pueden citar a título de ejemplos de estos compuestos los polioles o los poliuretanos en dispersión o las poliaminas o los polioles o los poliácidos, o incluso los polímeros a base de policaprolactona. Estos polímeros pueden contener eventualmente una multiplicidad de funciones de hidrógeno móviles. Las mezclas de estos polímeros también se pueden utilizar. De una manera general se prefieren los polioles seleccionados entre los poliésteres, los poliácridatos, las policaprolactonas o los poliéteres, o sus mezclas.

Para los revestimientos que están expuestos a las condiciones exteriores, los poliésteres, o los polioles acrílicos o los polioles carbonato o los poliuretanos polioles se elegirán de manera ventajosa.

35 Las composiciones de polioles con la denominación de látex también se pueden utilizar. Estos compuestos se obtienen, en general, mediante la polimerización radicalaria de los compuestos de funciones alcenilo como acrilatos, metacrilatos, estirenilos...

De manera preferente también, la composición tal y como se ha definido con anterioridad se caracteriza porque el compuesto portador de al menos una función de hidrógeno móvil es un polioli seleccionado entre los polímeros acrílicos o poliésteres o poliuretanos.

40 Por razones de flexibilidad de los revestimientos y en particular para la capa denominada "primaria", se prefiere utilizar polioles poliésteres o poliésteres uretanos. En general, se utiliza una mezcla de dos resinas poliésteres o poliésteres uretanos, una caracterizándose por un carácter « duro » y la otra por un carácter « blando » o « flexible ». El carácter duro o flexible de los poliésteres lo confiere la clase de los monómeros que se utilizan durante su síntesis.

45 De este modo se obtendrá un poliéster « duro » seleccionando unos monómeros ácidos o alcoholes aromáticos y/o cicloalifáticos y/o fuertemente ramificados. A título de ejemplos de este tipo de monómeros, se pueden citar el anhídrido ftálico, o el ciclohexano-diol o el 2,2,4-trimetilpentanodiol.

50 Se obtiene un poliéster « flexible » seleccionando unos monómeros alifáticos lineales poco ramificados, como el ácido adípico o el 1,4-butanodiol o el 1,6-hexanodiol, o bien que constan de unos heteroátomos en su estructura, como los di- o poli-etileno glicoles. No obstante estos últimos no son preferentes en la medida en que estos compuestos presentan una debilidad en lo que se refiere a su estabilidad ante las radiaciones ultravioleta.

Los polioles poliésteres son industriales y su síntesis se ha descrito ampliamente y la conoce el experto en la materia. Para más detalles se pueden consultar las siguientes publicaciones: « Matériaux polymères, structure, propriétés et applications » de Gottfried W. Ehrenstein y Fabienne Montagne, editada en 2000 por Hermès Science ;

« Handbook of Polyuréthanes » de Michael Szycher, editada en 1999 por CRC press ; « Resins for coatings, Chemistry, Properties and Applications » de D. Stoye y W. Freitag, editada por Hanser en 1996, así como el artículo de Eurocoat 97 ya citado. También se pueden consultar los catálogos comerciales de las empresas distribuidoras de polioles, en particular el libro titulado « Specialty Resins, creating the solution together » de la empresa AKZO NOBEL RESINS, editado en febrero de 2001.

De manera ventajosa, el polioliol tal y como se ha definido con anterioridad presenta una funcionalidad en grupos de hidrógeno móviles al menos igual a 2, en general comprendida entre 2 y 100, y de preferencia entre 2 y 30.

De acuerdo con otro modo de realización ventajoso, el polioliol presenta una funcionalidad en OH comprendida entre 2 y 30, y de preferencia entre 2 y 10.

En general, para la aplicación considerada, una funcionalidad en OH excesivamente alta conduciría a unos compuestos demasiado "duros". Por lo tanto, se prefiere utilizar unos polioles poliésteres con una funcionalidad relativamente baja inferior a 15, de preferencia inferior a 10.

La definición de la funcionalidad media en funciones hidroxilo mediante cadena de polímero se ofrece, por ejemplo, en el artículo de Ben Van Leeuwen « High solids hydroxy acrylics and tightly controlled molecular weight », publicado en el recopilatorio de conferencias de Eurocoat 1997 (págs. 505 - 515), en la página 507.

Esta funcionalidad media $F(OH)$ se calcula por medio de la ecuación siguiente:

$$F(OH) = \frac{\text{Número OH} \times M_n}{56100}$$

en la que:

$F(OH)$ representa la funcionalidad media en funciones hidroxilo;
 Número OH representa el valor en funciones hidroxilo expresado en mg de KOH (hidróxido de potasio) por gramo de polímero; y
 M_n representa la masa molecular media en número del polímero, a su vez determinada mediante cromatografía de permeación de gel (GPC), por comparación con unos patrones calibrados de poliestireno.

La presente invención se refiere también a una composición tal y como se ha definido con anterioridad, que se caracteriza porque la masa molecular media en número del compuesto portador de al menos una función de hidrógeno móvil está comprendida entre 100 y 100.000.

De acuerdo con un modo de realización preferente, la composición tal y como se ha definido con anterioridad comprende un polioliol que es un polioliol poliéster con una masa molecular media en número comprendida entre 500 y 10.000, de preferencia entre 600 y 4.000.

En determinados casos también se puede utilizar un polioliol o una mezcla de polioles poliacrílicos que confieren una mayor dureza al revestimiento. Estos polioles pueden ser « duros » o « flexibles » dependiendo de si se utilizan monómeros que presentan respectivamente un carácter aromático y/o cicloalifático y/o fuertemente ramificado para esta propiedad « dura » y unos monómeros que presentan mayoritariamente un carácter alifático para la propiedad « flexible ».

El experto en la materia también conoce la síntesis de los polioles acrílicos y se podrá consultar los libros ya citados para tener más detalles sobre sus síntesis.

La masa molecular media en número para los polioles acrílicos está, por lo general, comprendida entre 134 y 50.000, de preferencia entre 500 y 25.000, de manera ventajosa entre 1.000 y 15.000.

El valor en funciones hidroxilo está, por lo general, comprendido entre 10 y 750 mg de KOH por gramo de polímero, de preferencia comprendido entre 15 y 500 mg de KOH por gramo de polímero.

A título de ejemplo de polioles acrílicos, se puede consultar al artículo de Eurocoat 97 ya citado, en la página 515, donde se indican las características de algunos polioles acrílicos, estos ejemplos no teniendo un carácter excluyente.

También se pueden utilizar unos polioles hiperramificados que se caracterizan de manera general por una funcionalidad mayor que los polioles lineales, pero estos productos no son preferentes dada la alta viscosidad de estos productos.

También se pueden utilizar unos polioles estructurados o en bloques si se busca un efecto de compartimentación de propiedad. No obstante, estos productos, por lo general más caros, solo se utilizan para aportar una propiedad particular. Estos compuestos son, por ejemplo, un agente de reología o un agente de ayuda a la dispersión de pigmentos.

Por regla general, para los requerimientos de la presente invención, la relación funciones isocianato / funciones de hidrógeno móvil está comprendida entre 1,5 y 0,5, de preferencia entre 1,2 y 0,8. En particular, cuando el compuesto de hidrógeno móvil es un polioliol, la relación funciones isocianato / funciones hidroxilo está comprendida entre 1,5 y 0,5, de preferencia entre 1,2 y 0,8.

- 5 La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de una composición hidrófila de poliisocianatos tal y como se ha definido con anterioridad, que comprende una etapa de mezcla de los compuestos con las fórmulas (I) y (II), de la amina y del (poli)isocianato.

Es preferible evitar el caso en el que la amina, cuando es primaria o secundaria, está presente sola con el isocianato ya que esta puede reaccionar y dar una urea.

- 10 Es preferible, en caso de uso de una amina secundaria o primaria, proceder a la etapa de neutralización de forma previa a la adición con el poliisocianato para evitar las reacciones no deseadas entre grupos NCO y amina. En el caso de una amina terciaria, se puede proceder eventualmente a la mezcla de la amina con el poliisocianato y realizar a continuación la etapa de neutralización volviendo a añadir la parte ácida.

- 15 La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de una composición tal y como se ha definido con anterioridad, en la cual la amina del tensioactivo es una amina primaria o secundaria, dicho procedimiento caracterizándose porque comprende una etapa de mezcla de los compuestos con las fórmulas (I) y (II) y de la amina, seguida de una etapa de adición del (poli)isocianato.

- 20 La presente invención también se refiere a un procedimiento de preparación de una composición tal y como se ha definido con anterioridad, en la cual la amina del tensioactivo es una amina terciaria, dicho procedimiento caracterizándose porque comprende una etapa de mezcla de los compuestos con las fórmulas (I) y (II) y de la amina, seguida de una etapa de adición del (poli)isocianato, o porque comprende una etapa de mezcla de la amina y del (poli)isocianato, seguida de una etapa de adición de los compuestos con las fórmulas (I) y (II).

- 25 El procedimiento de preparación de la presente invención se realiza a una temperatura comprendida, de preferencia, entre 5 y 100 °C, de manera ventajosa a una temperatura comprendida entre 15 y 60 °C, y de manera aun más ventajosa entre 20 y 50 °C, y esto trabajando de preferencia en atmósfera inerte y evitando la introducción de agua. En general, es preferible trabajar a temperatura ambiente, pero por las características específicas de las formulaciones de poliisocianatos viscosos, se puede trabajar a temperaturas superiores a la temperatura ambiente.

- 30 La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de un sustrato revestido, que se caracteriza porque comprende una etapa de aplicación sobre un sustrato de una composición reticulable mediante tratamiento térmico tal y como se ha definido con anterioridad, y una etapa de reticulación mediante el tratamiento térmico de dicha composición.

- 35 De acuerdo con un modo de realización ventajoso, el procedimiento tal y como se ha definido con anterioridad se caracteriza porque la reticulación mediante tratamiento térmico se realiza a una temperatura comprendida entre 60 y 300 °C, de preferencia superior a 80 °C e inferior a 300 °C, de manera ventajosa entre 100 °C y 200 °C, durante un tiempo comprendido entre unos segundos y unas horas.

La composición reticulable ya mencionada se puede utilizar como primera capa (elaboración de un revestimiento para primera cobertura) o como capa secundaria, en particular como endurecedor de la capa primaria de un revestimiento, o para operaciones de retoques.

- 40 La presente invención también se refiere a un sustrato revestido que se puede obtener mediante el procedimiento tal y como se ha definido con anterioridad.

El sustrato puede ser de cualquier tipo, y es por lo general un sustrato metálico, por ejemplo aluminio o acero, en particular acero inoxidable. El sustrato también puede ser un sustrato de material plástico, es decir un material polímero termoplástico o termoendurecible, que comprende en caso necesario unas cargas, por ejemplo unas cargas de refuerzo, como por ejemplo unas fibras de vidrio, de carbono o de otro tipo.

- 45 Gracias a las propiedades que le confiere el revestimiento ya citado, al sustrato revestido se le puede, llegado el caso, doblar, conformar o embutir. El sustrato revestido de este modo presenta una excelente resistencia al engravillado, así como una excelente resistencia a los lavados a presión, e incluso a alta presión, en particular en el caso de los sustratos de material plástico.

- 50 Se pueden añadir otros compuestos aditivos a las formulaciones de revestimientos para facilitar, en particular, su aplicación o para aportar una función de protección o de embellecimiento. A este título, se pueden citar los antiespumantes, los pigmentos o colorantes, o los aditivos que confieren una resistencia a los arañazos o a los grafitis. Este tipo de adición la conoce bien el experto en la materia o el formulador de revestimientos, quienes ajustarán las cantidades a las propiedades buscadas por la aplicación.

Los campos de aplicación de los nuevos compuestos son los adhesivos, pinturas y barnices, las colas, los productos de tratamiento del textil o de las fibras minerales u orgánicas, u orgánico-minerales, el hormigón o fachadas. Los soportes que hay que revestir a los que se refiere son la madera, los metales, los textiles, las celulosas diversas, los compuestos minerales, los vidrios.

5 Medición del índice de ácido

El procedimiento de medición del índice de ácido consiste en neutralizar el producto después de la disolución en un disolvente apropiado (agua o agua + un 2,5 % de Igepal NP-10 (o Nonilfenol 10 OE) o agua/etanol 50/50) mediante una solución de hidróxido de potasio o de sodio. Se trata de una valoración mediante pHmetría o potenciometría.

El modo operativo de este método de dosificación es el siguiente:

10 1) Preparación de 2 soluciones de 100 ml:

Se pesan alrededor de 2 g del producto que hay que probar en un vaso de laboratorio de 250 ml y se completa con alrededor de 100 ml de una solución de agua permutada y, si fuera necesario, para una mejor disolución, se añade un 2,5 % de Igepal NP-10. Por último, se deja agitar hasta la completa disolución (agitación magnética).

2) Segunda prueba: dosificación de las dos primeras acideces

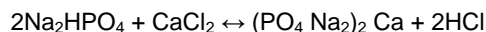
15 Una de las soluciones de éster fosfato (preparadas en la etapa anterior) se valora mediante el hidróxido de sodio a 0,5 N agitando enérgicamente (agitación magnética). Se obtienen dos inflexiones que corresponden respectivamente a la primera acidez del H_3PO_4 , del diéster y del monoéster, y en segundo lugar a la segunda acidez del H_2PO_4 y a la segunda acidez del monoéster.

Se anota la cantidad de reactivo de valoración necesaria para alcanzar cada salto:

- 20 – V_1 para la primera equivalencia:
– V_2 para la segunda equivalencia.

3) Tercera prueba: dosificación de la tercera acidez

25 La segunda solución de éster fosfato se valora de manera idéntica a la anterior, pero justo antes de la segunda inflexión se añaden rápidamente 10 ml de una solución de $CaCl_2$ al 10 % mediante una jeringuilla, lo que permite observar una reducción del pH:



seguido de la tercera inflexión que corresponde a la tercera acidez del H_3PO_4 . Se anota la cantidad, V_3 , de reactivo de valoración necesaria para alcanzar el tercer salto.

Los índices de ácido se calculan entonces de la siguiente forma:

30 Primer índice de ácido:

$$I_{A1} = \frac{V_1 \times N \times 56,1}{m_1}$$

Segundo índice de ácido:

$$I_{A2} = \frac{V_2 \times N \times 56,1}{m_1}$$

Tercer índice de ácido:

$$I_{A3} = \frac{V_3 \times N \times 56,1}{m_2}$$

35

donde V_i = cantidad de solución de hidróxido de sodio en ml

N = normalidad del reactivo de valoración

m_i = masa en g de éster fosfato valorado en la solución i Masa molar de KOH = 56,1 g

Los porcentajes molares de H_3PO_4 , de monoéster y de diéster en la fase iónica se calculan de la siguiente forma:

$$\%H_3PO_4 = \frac{V_3 - V_2}{V_1} \times 100 = \frac{I_{.43} - I_{.42}}{I_{.41}} \times 100$$

$$\% \text{ monoéster } = \frac{(2V_2 - V_1 - V_3)}{V_1} \times 100 = \frac{(2I_{.42} - I_{.41} - I_{.43})}{I_{.41}} \times 100$$

$$\% \text{ diéster } = \frac{(2V_1 - V_2)}{V_1} \times 100 = \frac{(2I_{.41} - I_{.42})}{I_{.41}} \times 100$$

Los porcentajes máxicos de H₃PO₄, de monoéster y de diéster libres se calculan tal y como se describe a continuación.

- 5 Para calcular la masa molar media, se recurre a las fracciones molares: n(H₃PO₄), n(monoéster), n(diéster) y n(iónico), donde:

$$\begin{aligned} n(H_3PO_4) &= \% H_3PO_4 / 100 \\ n(\text{monoéster}) &= \% \text{ monoéster} / 100 \\ n(\text{diéster}) &= \% \text{ diéster} / 100 \\ n(\text{iónico}) &= \% \text{ iónico} / 100 \end{aligned}$$

- 10 De este modo se calcula la masa molar media (MM_{med}) de la siguiente forma:

$$MM_{med} = (M(H_3PO_4) \times n(H_3PO_4)) + (M(\text{monoéster}) \times n(\text{monoéster})) + (M(\text{diéster}) \times n(\text{diéster}))$$

Los porcentajes máxicos son, entonces, los siguientes:

$$\% \text{ iónico } = \frac{V_1 \times N \times MM_{med}}{10 \times m_1}$$

$$\% H_3PO_4 = \frac{M(H_3PO_4)}{MM_{med}} \times n(H_3PO_4) \times n(\text{ iónico }) \times 100$$

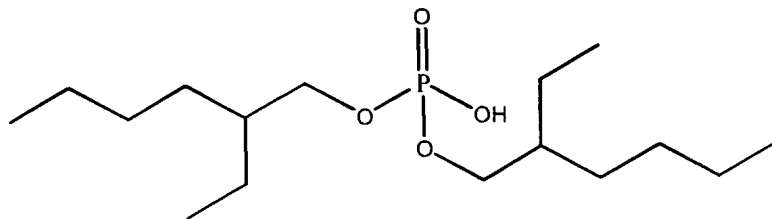
$$\% \text{ monoéster } = \frac{M(\text{ monoéster })}{MM_{med}} \times n(\text{ monoéster }) \times n(\text{ iónico }) \times 100$$

$$\% \text{ diéster } = \frac{M(\text{ diéster })}{MM_{med}} \times n(\text{ diéster }) \times n(\text{ iónico }) \times 100$$

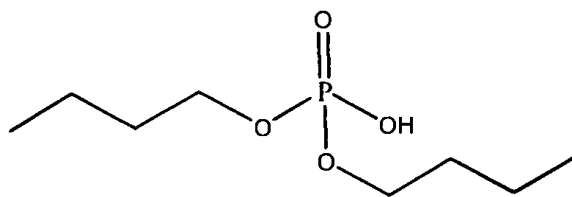
Ejemplos

- 15 Se utilizan los siguientes productos:

- Bis (2-etilhexil) fosfato (B2EHP), n° CASO [298-07-7], 97 % de diéster Aldrich



compuesto con la fórmula (I) donde R₁ = R₂ = 2-etilhexil;
- Dibutilfosfato (DBP) n° CASO [107-66-4], 97 % de diéster Aldrich

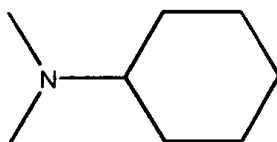


compuesto con la fórmula (I) donde $R_1 = R_2 =$ butilo;

- **HORDAPHOS MOB**, nº CASO [12788-93-1], empresa CLARIANT, éster del ácido fosfórico, relación molar mono/diéster = 7,4;
- 5 - **HORDAPHOS MDB**, nº CASO [12788-93-1], empresa CLARIANT, éster del ácido fosfórico, relación molar mono/diéster = 1,6;
- **Rhodafac SS 610**, nº CASO [9046-01-9], empresa RHODIA, éster etoxilado del ácido fosfórico, relación molar mono/diéster = 5,8;

Mg KOH/g	Hordaphos MOB	Hordaphos MDB	Rhodafac SS 610
1ª acidez	360	312	103

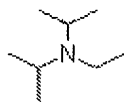
- 10 - **DMCHA** : N,N-dimetilciclohexilamina, nº CASO [98-94-2], empresa BASF



- **NEM**: N-etilmorfolina, nº CASO [100-74-3], empresa BASF



- **EDIPA**: etildiisopropilamina, nº CASO [7087-68-5], empresa BASF



- 15 - **Tolonate HDT** (Rhodia): poliisocianato sobre base Hexametileno diisocianato (HDI) que se caracteriza esencialmente por la presencia de ciclos isocianuratos y, en menor medida, de funciones biuret y de ciclos dímero (diazetidina diona); su contenido en funciones isocianato es de en torno a un 22 % \pm 0,5 % en peso y su viscosidad está comprendida entre 2.000 y 2.800 mPa.s a 25 °C.
- 20 - **Tolonate HDT LV2** (Rhodia): poliisocianato sobre base Hexametileno diisocianato (HDI) que se caracteriza esencialmente por la presencia de ciclos isocianuratos y, en menor medida, de funciones biuret y de ciclos dímeros (diazetidina diona); su contenido en funciones isocianato es de en torno a un 23 % \pm 1 % en peso y su viscosidad está comprendida entre 450 y 750 mPa.s a 25 °C.
- 25 - **SETALUX 6511 AQ- 47** (Nuplex): polioliol acrílico, % OH = 4,2 %, ES = 47 %;
- **SETALUX 6520 AQ- 45** (Nuplex): polioliol acrílico, % OH = 3,2 %, ES = 45 %;
- **Macrynal 6299 WA 42** (Cytec): polioliol acrílico (Cytec), 4,1 % OH, ES = 42 %.

Preparación de los tensioactivos y de los poliisocianatos hidrófilos para su uso con unas dispersiones de Poliuretanos

- 30 Los ésteres de fosfato se neutralizan con las aminas mediante la simple mezcla durante 1 hora en un girabotes. Los tensioactivos preparados con anterioridad se mezclan en el girabotes durante una noche con tolonate HDT o tolonate HDT LV2 para preparar los poliisocianatos hidrófilos.

La siguiente tabla resume las composiciones de los diferentes poliisocianatos hidrófilos (el término fosfato 1 se refiere a los ésteres de fosfato no etoxilados):

		Composición másica (%)						
	Tipo fosfato 1	HDT	HDT LV2	DMCHA	NEM	EDIPA	Fosfato 1	SS 610
Ejemplo 1	MOB	88	/	5,6	/	/	6,4	/
Ejemplo 2	B2EHP	88	/	3,4	/	/	8,6	/
Ejemplo 3	MDB	88	/	6,2	/	/	5,8	/
Ejemplo 4	DBP	88	/	4,6	/	/	7,4	/
Ejemplo 5	DBP	93	/	2,05	/	/	2,15	2,8
Ejemplo 6	DBP	93	/	1,65	/	/	0,9	4,45
Ejemplo 7	DBP	90	/	2,95	/	/	3,05	4
Ejemplo 8	DBP	90	/	2,4	/	/	1,2	6,4
Ejemplo 9	DBP	93	/	2,45	/	/	3,45	1,1
Ejemplo 10	DBP	90	/	3,5	/	/	4,9	1,6
Ejemplo 11	MDB	92	/	3,5	/	/	4,5	/
Ejemplo 12	MDB	92	/	/	3,3	/	4,7	/
Ejemplo 13	MDB	92	/	/	/	3,5	4,5	/
Ejemplo 14	MDB	/	92	2,6	/	/	2,4	3,2
Ejemplo 15	MDB	/	92	/	2,5	/	2,3	3,2
Ejemplo 16	MDB	/	92	/	/	2,6	2,3	3,1
Ejemplo 17	MDB	92	/	2,6	/	/	2,4	3,2
Ejemplo 18	MDB	92	/	/	2,5	/	2,3	3,2
Ejemplo 19	MDB	92	/	/	/	2,6	2,3	3,1

Resultados de su aplicación

5 **1) Evaluación de la dispersabilidad en el agua**

La medición de los tamaños de las partículas se realiza por medio de un granulómetro láser tipo Mastersizer 2000 de la empresa Malvern. Se da la talla media de partícula que corresponde al 50 % y al 90 % de la población en volumen.

Producto ejemplo nº	Relación molar Monoéster /diéster	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
5	0,4	15,5	23,9
6	1,2	0,1	0,4
7	0,4	9,8	16,8
8	1,2	0,1	0,1
9	0,1	58,3	92,8
10	0,1	24,7	39,3

(continuación)

Producto ejemplo nº	Relación molar Monoéster /diéster	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
18	2,1	0,097	0,097
19	2,1	0,114	0,114

Los productos que constan de unas relaciones monoéster/diéster inferiores a 1 presentan unos tamaños de partículas superiores al micrón y no son fácilmente autoemulsificables.

5 **2) Preparación de una fórmula a base de dispersión de poliuretano para barniz para parqueté**

10 Los poliisocianatos de los ejemplos 1 a 4 se diluyen con un 30 % de acetato de butilo glicol con el fin de que estén listos para usar. Se realiza a continuación una formulación a partir de 10 partes de una parte A comercial de la empresa BONA (ref. Flow) y de 1 parte de los poliisocianatos diluidos en el acetato de butilglicol. La mezcla se realiza a mano en un vaso de laboratorio de 50 ml. Tras 10 minutos de reposo, las composiciones se aplican sobre paneles Leneta y se dejan a una temperatura y humedad controladas (23 °C, 50 % HR) durante 7 días. A continuación, se mide el brillo a 60° por medio de un brillómetro (BYK) y se valora el aspecto visual de la película de acuerdo con una escala de 1 a 10.

1: película sin defectos

10: película completamente heterogénea que presenta marcas de geles o deshumectación.

15 La siguiente tabla muestra los resultados obtenidos:

Ejemplo	Calidad de la mezcla	Valoración película	Producto del ejemplo
Ejemplo 20	RAS	2	1
Ejemplo 21	heterogénea	10	2
Ejemplo 22	R.A.S.	3	3
Ejemplo 23	grumosa	8	4

Los ejemplos 21 y 23, preparados a base de diésteres puros, presentan a la vista un aspecto muy degradado.

Para los ejemplos preparados a partir de mezclas de mono y diésteres, se pueden obtener unas películas que presentan un aspecto visual satisfactorio (ejemplos 20 y 22).

20 El poliisocianato hidrófilo del ejemplo 1 se aplica de nuevo en las mismas condiciones, pero cambiando el disolvente utilizado para la dilución del poliisocianato.

La siguiente tabla muestra los resultados de brillo y de aspecto de la película.

Ejemplo	Mezcla	60°	Valoración película	Disolvente
Ejemplo 24	RAS	84	2	Acetato de butilglicol
Ejemplo 25	RAS	87	3	ProGlyde DMM (Dow)
Ejemplo 26	RAS	85	3	Rhodiasolv RPDE (Rhodia)

25 Los resultados son comparables para los tres disolventes e indican que la formulación es resistente a los cambios de clase de los disolventes.

3) Preparación de una fórmula a base de polioliol acrílico para aplicación sobre metal

El polioliol utilizado es un polioliol de tipo acrílico (Macrynal 6299 de Cytec), reactivo de valoración 4,1 % OH. La parte A se prepara mezclando los ingredientes siguientes en ese orden:

	Cantidad (g)	Función	Proveedor
Macrynal VSM 6299W/42WA	83,75	Poliol	Cytec
Borchí gel LW44 (50 % de H ₂ O)	0,5	Espesante	Borchers
Butoxilo	4,8	Disolvente	Celanese
Proglide DMM	0,95	Disolvente	Dow
BYK 346	0,95	Agente humectante	Byk
Borch GOL LAC 80 (10 % en butoxilo)	1,45	Agente de dispersión	Borcher
H ₂ O	7,6		

La formulación final se realiza mezclando la parte A con los poliisocianatos de los ejemplos 1 y 3 de acuerdo con las condiciones siguientes:

	Ejemplo 27	Ejemplo 28
Parte A (g)	80,02	80,22
Poliisocianato del ejemplo 1	30,84	/
Poliisocianato del ejemplo 3	/	30,62
Butoxil (g)	7,75	7,74
Adición agua (g)	31,13	30,71
Viscosidad corte DIN 4	25''17	23''59

5

A continuación se aplican las formulaciones por medio de un aplicador de película sobre una placa de vidrio y se realiza la medición del brillo tras 7 días de almacenamiento en atmósfera a controlada (23 °C y un 50 % humedad relativa).

prueba	Ejemplo 27	Ejemplo 28
Grosor	61 µm	64 µm
Brillo 20°	89	84
Turbidez	26	65

10 El empleo de los productos objeto de la invención en esta fórmula permite obtener unos revestimientos con una buena calidad óptica, con bajos valores de turbidez, lo que indica una compatibilidad mejorada.

4) Preparación de una fórmula de barniz acrílico para aplicación sobre plástico

Se prepara en una primera etapa una mezcla de aditivos de acuerdo con la siguiente composición (Dispermat a 2.000 vueltas/min).

15

ES 2 383 313 T3

Producto	% Peso	Función	Proveedor
Butilo glicol	44	Co disolvente	
Dehydran 1293	20,6	Antiespumante	Cognis
BYK 301	13,1	Agente de nivelación	BYK Chemie
BYK 348	22,3	Agente humectante	BYK Chemie

Preparación de la parte A sobre Dispermat a 2.000 vueltas/min.

- 5 Cada ingrediente de acuerdo con la composición siguiente se añade de forma progresiva. Luego todo se agita a 3.000 vueltas /min durante 20 min.

Producto	Peso (g)	Clase	Proveedor
Setalux 6511 AQ47	509	Poliol acrílico	Nuplex
Setalux 6520 AQ45	176	Poliol acrílico	Nuplex
H2O (desmineralizada)	80		
DMEA (dimetil etanol amina)	3,8	Agente de neutralización	
Mezcla de aditivo	24,2		
BGA (butilo glicol acetato)	70	Co disolvente	
H2O (desmineralizada)	137		

En un vaso de laboratorio de 250 ml se añade en la « parte A » la cantidad de poliisocianato necesaria para tener una relación NCO /OH de 1,4, y eventualmente un disolvente de dilución para el poliisocianato.

Ref. ejemplo	Producto del ejemplo	Parte A (g)	Parte B (g)	Butoxilo (g)
29	5	100	21,3	/
30	6	100	21,3	/
31	7	100	21,8	/
32	8	100	21,8	/
33	9	100	21,3	/
34	10	100	21,8	/
35	11	100	21,4	5,4
36	12	100	21,4	5,4
37	13	100	21,4	5,4
38	14	100	20,4	5,1
39	15	100	20,4	5,1
40	16	100	20,4	5,1
41	17	100	21,4	/
42	18	100	21,4	/
43	19	100	21,4	/

- 10 Se añaden de nuevo 12 g de agua desmineralizada antes de la aplicación para reducir la viscosidad.

ES 2 383 313 T3

Se mezcla todo durante 60 segundos con un viscosímetro (modelo 33271 ERICHSEN).

Tras 10 min de reposo, se aplica la mezcla con el aplicador de película automático ERICHSEN (modelo 509/3) a la velocidad de 18 mm/s sobre dos placas de vidrio para un grosor húmedo de 200 µm.

- 5 Se retira el disolvente de las placas durante 15 min a temperatura ambiente y luego se cuece en el horno durante 30 min a 80 °C.

Tras la cocción, las placas se conservan en atmósfera acondicionada (23 °C, 50 % de humedad). A continuación, se mide el brillo a 20° por medio de un brillómetro (BYK). Los valores de brillo y de turbidez (que traducen la calidad óptica de la película) se ofrecen en la siguiente tabla:

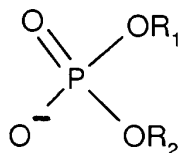
Ref. ejemplo	Producto ejemplo n°	Relación molar monoéster /diéster	Brillo 20°	Turbidez
27	5	0,4	67	305
28	6	1,2	94	29
29	7	0,4	65	346
30	8	1,2	93	57
31	9	0,1	56	352
32	10	0,1	64	324
33	11	1,6	92	90
34	12	1,6	89	126
35	13	1,6	96	57
36	14	2,1	96	38
37	15	2,1	98	20
38	16	2,1	97	27
39	17	2,1	96	22
40	18	2,1	93	48
41	19	2,1	99	22

- 10 Las composiciones que presentan una relación monoéster/diéster inferior a 1 se caracterizan por unos valores de brillo más bajos y unos valores de turbidez más elevados.

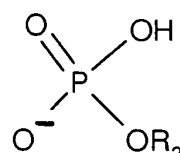
REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende:

- al menos un (poli)isocianato y
- al menos un tensioactivo que comprende una amina y una mezcla de compuestos que responden a las fórmulas (I-1) y (II-1) siguientes:



(I-1)



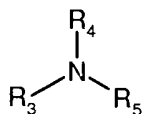
(II-1)

en las que:

- R₁ y R₂, idénticos o diferentes, representan, de manera independiente entre sí, una cadena hidrocarbonada, seleccionada de manera ventajosa entre los grupos arilo en C₆-C₃₀ y los grupos alquilo en C₁-C₂₀, eventualmente sustituidos, de manera ventajosa grupos alquilo en C₄-C₁₀ eventualmente sustituidos;

dicha mezcla de compuestos con la fórmula (I-1) y (II-1) está **caracterizada porque** la relación molar entre el compuesto (II-1) y el compuesto (I-1) es superior a 1, y está de preferencia comprendida entre 1 y 10, y de manera ventajosa entre 2 y 6.

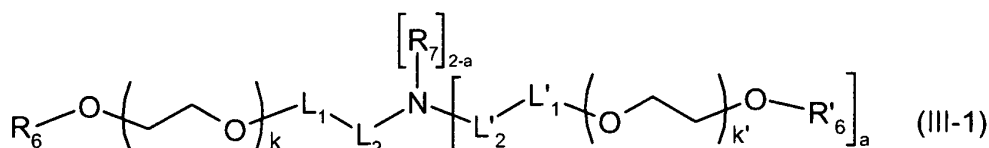
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 **caracterizada porque** la amina es una amina con la fórmula (III) siguiente:



(III)

en la que R₃, R₄ y R₅ representan, de manera independiente entre sí, H o una cadena hidrocarbonada, seleccionada de manera ventajosa entre los grupos arilo en C₆-C₃₀ y los grupos alquilo C₁-C₂₀, eventualmente sustituidos, los grupos R₃, R₄ y R₅ pudiendo comprender, en caso necesario, al menos un grupo óxido de alquileo, y de preferencia al menos un grupo óxido de etileno.

3. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 **caracterizada porque** la amina responde a la fórmula (III-1) siguiente:



en la que:

- a es igual a 0, 1 o 2;
- R₇ representa un átomo de hidrógeno o una cadena hidrocarbonada, seleccionada de manera ventajosa entre los grupos alquilo, cíclicos o no, en C₁-C₂₀, y de preferencia entre los grupos alquilo en C₁-C₄, o entre los grupos arilo que comprenden entre 6 y 30 átomos de carbono; y cuando a = 0, los grupos R₇ pueden ser idénticos o diferentes y, en caso necesario, pueden formar entre sí un ciclo que comprende entre 3 y 5 átomos de carbono;
- R₆ y R'₆, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o una cadena hidrocarbonada, seleccionada de manera ventajosa entre los grupos alquilo en C₁-C₂₀, y de preferencia entre los grupos alquilo en C₁-C₄, o entre los grupos arilo que comprenden entre 6 y 30 átomos de carbono;
- k representa un número entero superior o igual a 1, de preferencia superior o igual a 2, comprendido de manera ventajosa entre 5 y 60, y de preferencia entre 5 y 40;
- k' representa un número entero comprendido de manera ventajosa entre 0 y 60, y de preferencia entre 5 y 40;
- L₁ y L'₁, idénticos o diferentes, representan, de manera independiente entre sí, un radical de fórmula $-\text{[L}'_t\text{-O-}]_t-$, t representando un número entero comprendido entre 0 y 20, y L' representando un radical alquileo, lineal o ramificado, que comprende entre 3 y 10 átomos de carbono, L' representando de preferencia un

- radical $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$ o $-(\text{CH}_2)_{4-}$, los t grupos L' pudiendo ser idénticos o diferentes;
- L₂ y L'₂, idénticos o diferentes, representan, de manera independiente entre sí, un radical bivalente alquileo, lineal o ramificado, que comprende de manera ventajosa entre 1 y 20 átomos de carbono, y que representa de preferencia un radical $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-}$ o $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-}$.
- 5 4. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizada porque** la composición comprende entre un 3 % y un 30 % en peso de tensioactivo y entre un 70 % y un 97 % en peso de (poli)isocianato.
- 10 5. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizada porque** el (poli)isocianato es un (poli)isocianato que presenta una funcionalidad media en funciones isocianato al menos igual a 2 y como mucho igual a 20, de preferencia comprendida entre 2,2 y 10, y de manera ventajosa comprendida entre 3 y 6.
- 15 6. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizada porque** contiene, además, un disolvente, la cantidad de disolvente con respecto a la cantidad de la mezcla formada por el sistema tensioactivo y el (poli)isocianato siendo inferior al 50 % en peso, y de preferencia inferior al 40 % en peso, el disolvente seleccionándose dentro del grupo constituido por los ésteres, los éteres, los acetales, los carbonatos cíclicos o lineales, las lactonas, los éteres de glicol o de propileno glicol y las N-alquil-amidas.
- 20 7. Composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende, además, al menos un compuesto portador de al menos una función de hidrógeno móvil seleccionada entre las funciones hidroxilo primarias o secundarias, fenoles, aminas primarias y/o secundarias, carboxílicas y función SH, y en caso necesario un disolvente orgánico.
- 25 8. Composición de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende:
 - entre un 10 y un 60 % en peso de (poli)isocianato, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% sobre seco);
 - entre un 0,25 % y un 12 % en peso de tensioactivo, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% sobre seco);
 - 30 - entre un 30 % y un 80 % en peso de compuesto portador de al menos una función de hidrógeno móvil, con respecto al peso total de la composición sin disolvente (% sobre seco); y
 - entre un 0 % y un 30 % en peso de disolvente orgánico, con respecto al peso total de la composición.
- 35 9. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 u 8 **caracterizada porque** el compuesto portador de al menos una función de hidrógeno móvil es un polímero que contiene al menos dos funciones hidroxilo (alcohol o fenol) y/o funciones tiol y/o unas funciones aminas primarias o secundarias y/o que contienen unas funciones precursores, de tipo epoxi o carbonatos que, mediante reacción con un nucleófilo adecuado, liberan las funciones hidroxilo.
- 40 10. Composición de acuerdo con la reivindicación 9 **caracterizada porque** el compuesto portador de al menos una función de hidrógeno móvil es un poliol seleccionado entre los polímeros acrílicos o poliésteres o poliuretanos.
- 35 11. Composición de acuerdo con la reivindicación 10 **caracterizada porque** el poliol presenta una funcionalidad en grupos de hidrógenos móviles al menos igual a 2, en general comprendida entre 2 y 100, y de preferencia entre 2 y 30.
- 40 12. Procedimiento de preparación de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que comprende una etapa de mezcla de los compuestos con las fórmulas (I) y (II), de la amina y del (poli)isocianato.
- 40 13. Procedimiento de fabricación de un sustrato revestido, **caracterizado porque** comprende una etapa de aplicación sobre un sustrato de una composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 y una etapa de reticulación mediante el tratamiento térmico de dicha composición.
14. Sustrato revestido que se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13.