

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 072**

51 Int. Cl.:
C08G 63/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09765773 .8**
96 Fecha de presentación: **10.06.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2291432**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.03.2011**

54 Título: **Empleo de un diol c11 o mezcla de dioles c11 para la producción de polímeros**

30 Prioridad:
16.06.2008 EP 08158308

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
MIJLOVIC, DARIJO;
GARNIER, SEBASTIEN;
MIAO, QIANG;
GUIXA GUARDIA, MARIA;
TEBBEN, GERD-DIETER y
WIEBELHAUS, DAG

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

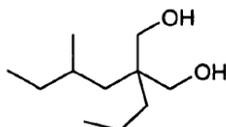
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

ES 2 391 072 T3

DESCRIPCIÓN

Empleo de un diol C_{11} o mezcla de dioles C_{11} para la producción de polímeros

5 La invención se refiere un polímero que es obtenible mediante policondensación o formación de productos de poliadición de compuestos monoméricos, donde como compuestos monoméricos se emplean 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula I



o sus derivados alcoxilados (en lo que sigue denominados también de forma abreviada como dioles C_{11}).

10 Los dioles son necesarios para la producción de polímeros como por ejemplo poliésteres o poliuretanos. En EP-A 562 578 se describe por ejemplo el empleo de diferentes ciclohexanodiolos como 1,4-ciclohexanodimetanol o 1,4-ciclohexanodietanol para la producción de poliésteres.

El empleo de 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula II para la producción de poliésteres es conocido también a partir de la JP HEI 03-161452. A partir de US 2008/118855 A1 se conocen poliésteres, que están contruidos de unidades de 1,2 propanodiol.

15 Básicamente se desea mejorar las propiedades técnicas de aplicación de polímeros para sus diferentes aplicaciones.

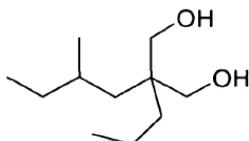
20 Para una aplicación de polímeros como agentes ligantes en masas de revestimiento, sustancias adhesivas y masas de sellado es particularmente importante la viscosidad como viscosidad en fundido (sistema al 100%) o como viscosidad en solución (soluciones de polímero). Para aplicaciones en laca, los revestimientos producidos deberían tener buenas propiedades mecánicas como resistencia al impacto y elasticidad, una elevada estabilidad al rayado y resistencia al choque, buenas estabilidades frente al agua, solventes, grasas y sustancias químicas y efecto del medio ambiente, así como exhibir un elevado brillo.

Fue objetivo de la presente invención poner a disposición tales polímeros.

Por consiguiente se encontraron los polímeros definidos al principio así como su aplicación como agentes ligantes en masas de revestimiento, masas para el sellado o adhesivos.

25 Para el diol C_{11} o mezcla de dioles C_{11}

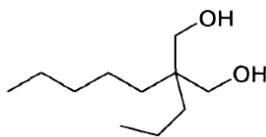
Para la producción de polímeros acordes con la invención se emplean, aparte de otros compuestos monoméricos, 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula I



30 En lo que sigue deberían incluirse en 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula I y también en el subsiguiente 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula II, siempre también los derivados alcoxilados. Los dioles puede estar en particular alcoxilados con óxido de etileno u óxido de propileno o también con sus mezclas; por ejemplo los grupos alcohol pueden estar alcoxilados con 1 a 20, en particular 1 a 10 grupos alcoxi.

En una forma preferida de operar los dos dioles no están alcoxilados.

35 Preferiblemente aparte de 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula I se emplea en mezcla con 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula II



como compuesto monomérico para la producción de polímeros acordes con la invención.

5 En lo que sigue se denomina 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula I también como diol C₁₁; en lo que sigue también 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol y 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol son denominados como mezcla de dioles C₁₁.

La mezcla de dioles C₁₁ puede contener por ejemplo

1 a 99 % en peso, en particular 5 a 95 % en peso de 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol y

1 a 99 % en peso, en particular 5 a 95 % en peso de 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol,

donde los porcentajes en peso se refieren a la suma en peso de los mencionados dioles.

10 La mezcla de dioles C₁₁ contiene preferiblemente 1 a 50 % en peso, en particular 2 a 30 % en peso, particularmente preferido 5 a 20 % en peso y muy particularmente preferido 7 a 15 % en peso de 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol y de modo correspondiente 50 a 99 % en peso, en particular 70 a 98 % en peso, de modo particular preferiblemente 80 a 95 % en peso y muy particularmente preferido 85 a 93 % en peso de 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol, donde los porcentajes en peso se refieren a la suma de peso de los mencionados dioles.

15 La mezcla de dioles C₁₁ muy particularmente adecuada contiene 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol y 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol en una relación del peso de aproximadamente 8 a 12 :1, es decir la cantidad de 8 a 12 veces, en particular la cantidad de 10 veces de 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol en comparación con 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol.

20 La mezcla de dioles C₁₁ puede contener otros componentes, los datos en peso previos deberían definir sólo la relación en peso en que permanecen juntos los dos dioles.

Para la producción del diol C₁₁ o mezcla de dioles C₁₁

Pueden producirse 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol y/o 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol según métodos del estado de la técnica.

25 En el caso de la mezcla de dioles C₁₁, para la producción de los polímeros pueden sintetizarse por ejemplo individualmente los dos dioles y a continuación ser mezclados en las relaciones deseadas o también ser empleados independientemente, sin mezcla previa; en el caso de la mezcla de dioles C₁₁, es esencial que el polímero contenga ambos dioles en las cantidades correspondientes.

Preferiblemente se produce previamente la mezcla de dioles C₁₁ como mezcla y se emplea como mezcla para la producción de los polímeros.

30 A continuación se describe una ruta preferida de síntesis para la mezcla de dioles C₁₁. A partir de la mezcla de dioles C₁₁ puede separarse los dioles deseados y entonces, en caso de desearse, obtenerse 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol y/o 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol en forma pura o producirse cualquier mezcla de estos dos dioles.

35 WO 03/018192 describe la producción de una mezcla C₁₀, la cual contiene 2-propilheptenal y 2-propil-4-metilhexenal (por ejemplo en cantidades de aproximadamente 10 : 1) (etapas del método a) a c) del método reivindicado). Mediante la hidroformilación de buteno se obtiene una mezcla de pentanal (n-valeraldehído) y, en menores cantidades, 2-metil-butanal. Mediante la subsiguiente condensación aldólica y escisión de agua surge una mezcla de 2-propilheptenal y 2-propil-4-metilhexenal.

40 La mezcla obtenida de 2-propilheptenal y 2-propil-4-metilhexenal puede ser hidrogenada en una primera etapa del método hasta dar los correspondientes alcanales (2-propilheptanal y 2-propil-4-metilhexanal). La hidrogenación puede ser ejecutada de modo común. Por ejemplo en la DE-A 19524971 se describe un método adecuado de hidrogenación.

5 Se prefiere una hidrogenación catalítica empleando catalizadores comunes de hidrogenación, por ejemplo paladio/ Al_2O_3 . Para la hidrogenación pueden emplearse también catalizadores de níquel, cobre, cobre/níquel, cobre/cromo, cobre/cromo/níquel, zinc/cromo, níquel/molibdeno. Los catalizadores pueden ser libres de soporte, o las sustancias activas a la hidrogenación o bien sus precursores pueden estar aplicados sobre soportes, como por ejemplo SiO_2 o Al_2O_3 . Preferiblemente es una hidrogenación en fase líquida. La hidrogenación puede ser ejecutada a una presión de 1 a 100 bar. Preferiblemente las temperaturas de reacción están en el rango de 50-200°C, preferiblemente a 80 a 150°C.

10 La mezcla obtenida de 2-propilheptanal y 2-propil-4-metilhexenal después de la hidrogenación puede reaccionar mediante una reacción cruzada de Cannizzaro (reacción de Cannizzaro empleando dos aldehídos diferentes; aquí aldehído 1: la mezcla previamente mencionada y aldehído 2: formaldehído). La ejecución de una reacción cruzada tal de Cannizzaro es conocida por los expertos y es descrita por ejemplo en JP-HEI 03-161452. Como catalizador se emplea preferiblemente un hidróxido alcalino (por ejemplo NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH). En la reacción cruzada de Cannizzaro se forma ácido fórmico, el cual surge como sal (por ejemplo formiato de sodio o formiato de potasio) y puede ser separado fácilmente.

15 Otra ruta de síntesis diferente de la reacción cruzada de Cannizzaro es por ejemplo la reacción aldólica de 2-propilheptanal y 2-propil-4-metilhexenal con formaldehído y subsiguiente hidrogenación hasta dar la mezcla de dioles C_{11} , como se describe por ejemplo en WO 04/092097.

El método precedente puede ser ejecutado en toda etapa del método de modo discontinuo o preferiblemente de modo continuo.

20 Se prefiere particularmente una mezcla de dioles C_{11} , que es obtenible mediante el método precedente, es decir mediante

a) Hidroformilación de buteno hasta dar pentanal y 2-metil-butanal

b) subsiguiente reacción aldólica con escisión de agua hasta dar 2-propilheptanal y 2-propil-4-metilhexenal I

c) subsiguiente hidrogenación hasta 2-propilheptanal y 2-propil-4-metilhexenal y

25 d) reacción cruzada de Cannizzaro de 2-propilheptanal y 2-propil-4-metilhexenal y formaldehído o, de modo alternativo, reacción aldólica de 2-propilheptanal y 2-propil-4-metilhexenal con formaldehído y subsiguiente hidrogenación.

La mezcla de dioles C_{11} así obtenida puede contener dado el caso aún otros componentes, en particular otros dioles o aún aldehídos.

30 La mezcla de dioles C_{11} obtenida consiste en general en por lo menos 90 % en peso de los dos dioles de las fórmulas I y II.

A partir de la mezcla obtenida pueden separarse mediante destilación dioles individuales o modificarse la concentración de los dioles individuales y ajustarla de modo focalizado.

35 En caso de desearse dioles alcoxilados, puede realizarse a continuación una alcoxilación de los grupos hidroxilo con óxidos de alquileno, como óxido de etileno u óxido de propileno.

Para los polímeros

40 Los polímeros son obtenibles mediante policondensación o formación de productos de poliadición de compuestos monoméricos empleando el diol C_{11} o la mezcla de dioles C_{11} ; cuando se desee, los polímeros pueden ser modificados químicamente por diferentes o subsiguientes reacciones, por ejemplo ser transformados en otros grupos funcionales o ser entrelazados.

Para una policondensación de compuestos monoméricos ocurre una escisión de agua o alcohol, para una formación de productos de poliadición no ocurre una escisión.

45 Son policondensados preferidos los poliésteres que son obtenibles mediante reacción de di- o polioles con ácidos di- o policarboxílicos, los cuales pueden ser empleados también en forma de derivados reactivos, como anhídridos o ésteres. En lo que sigue, bajo el concepto de poliéster debería entenderse un polímero que consiste en más de 50 % en peso, particularmente preferido más de 70 % en peso y en particular más de un 90 % en peso de componentes constituyentes elegidos de entre dioles, polioles, ácidos dicarboxílicos y ácidos policarboxílicos. Se mencionan

también los dioles de policarbonatos que son obtenibles mediante reacción de carbonatos de dialquilo con dioles con escisión de alcoholes.

5 Como productos de poliadición se mencionan en particular poliuretanos. Entran en consideración por ejemplo también productos de poliadición que son obtenibles mediante polimerización con apertura de anillo de lactonas o lactamas.

En lo que sigue, bajo el concepto de poliuretano debería entenderse un polímero que consiste en más de 50 % en peso, particularmente preferido en más de 70 % en peso y en particular más de 90 % en peso de componentes constituyentes elegidos de entre diisocianatos, poliisocianatos, dioles y polioles.

10 Es común a todos estos polímeros que ellos están constituidos esencialmente de dioles y compuestos reactivos con estos dioles, como ácidos di- o bien policarboxílicos (poliésteres) o di- o bien poliisocianatonas (poliuretanos).

Son polímeros preferidos los poliésteres y poliuretanos, son particularmente preferidos los poliésteres.

15 Los polímeros acordes con la invención tienen preferiblemente el siguiente contenido de diol C_{11} o de mezcla de dioles C_{11} ; los datos en peso siguientes del contenido de diol C_{11} o mezcla de dioles C_{11} en el polímero se refieren en ello a las unidades de polímeros que se derivan del diol C_{11} o mezcla de dioles C_{11} . Para productos de poliadición, el peso de estas unidades corresponde invariablemente al del diol C_{11} o mezcla de dioles C_{11} , para los policondensados del peso de estas unidades está disminuido en el átomo de hidrógeno de los grupos hidroxilo.

20 Los polímeros preferidos consisten por lo menos en 0,5 particularmente preferido en por lo menos 2, muy particularmente preferido en por lo menos 5 y en particular en por lo menos 10 % en peso y en una forma particular de operar en por lo menos 20 % en peso del diol C_{11} o de la mezcla de dioles C_{11} . Puesto que el empleo conjunto de otros compuestos reactivos con los dioles es mandatorio, los polímeros consisten en general en no más de 70 % en peso, en particular no más de 60 % en peso o bien no más de 50 % en peso del diol C_{11} o la mezcla de dioles C_{11} .

25 Aparte del diol C_{11} o mezcla de dioles C_{11} , los polímeros puede contener como componentes constituyentes también otros dioles o polioles. En una forma preferida de operar, por lo menos 10 % en peso, particularmente preferido por lo menos 25 % en peso y muy particularmente preferido por lo menos 50 % en peso de los dioles y polioles en los cuales consisten los polímeros, son el diol C_{11} o la mezcla de dioles C_{11} .

En particular por lo menos 70 % en peso o bien por lo menos 90 % en peso de los dioles y polioles en los cuales consisten los polímeros pueden ser diol C_{11} o la mezcla de dioles C_{11} .

En una forma particular de operar 100 % en peso de todos los dioles y polioles, en los cuales consisten los polímeros pueden ser el diol C_{11} o la mezcla de dioles C_{11} .

30 Para otros componentes de los poliésteres

Aparte del diol C_{11} o mezcla de dioles C_{11} , los poliésteres pueden contener otros dioles o polioles como componentes constituyentes.

35 Como dioles se mencionan por ejemplo etilenglicol, propilenglicol y sus representantes condensados superiores, por ejemplo como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol etc., butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, neopentilglicol, compuestos fenólicos alcoxilados, como bisfenoles etoxilados o bien propoxilados, ciclohexanodimetanol; como otros polioles adecuados componentes constituyentes están los alcoholes con tres y más grupos funcionales, como glicerina, trimetilolpropano, butanotriol, trimetiloletano, pentaeritritol, neopentilglicol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol.

40 Los dioles o polioles precedentes puede ser alcoxilados, en particular etoxi- y propoxilados. Los productos de alcoxilación son obtenibles de manera conocida por la reacción de los alcoholes precedentes, óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno o propileno. Preferiblemente, el grado de alcoxilación de cada grupo hidroxilo es de 0 a 10, es decir preferiblemente 1 mol de grupos hidroxilo puede estar alcoxilado con hasta 10 mol de óxido de alquileo.

45 Los poliésteres contienen como componentes constituyentes además ácido dicarboxílicos o policarboxílicos. Los ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos pueden ser empleados en la producción de poliésteres también en forma de su derivado reactivo, por ejemplo como anhídrido o éster. Son ácidos dicarboxílicos adecuados ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, sus isómeros y productos de hidrogenación, como ácido tetrahidroftálico. Entran en consideración también ácido maleico y ácido fumárico para poliésteres insaturados.

Los poliésteres pueden contener también monoalcoholes o ácidos monocarboxílicos como componentes; mediante el empleo de tales compuestos puede ajustarse o bien limitarse el peso molecular.

5 Para alcanzar propiedades particulares, los poliésteres pueden contener grupos funcionales particulares. Los poliésteres solubles en agua o que pueden dispersarse en agua contienen la cantidad necesaria de grupos hidrófilos, por ejemplo grupos carboxilo o grupos carboxilato para alcanzar una solubilidad en agua o capacidad para ser dispersados en agua. Los poliésteres que pueden ser entrelazados, por ejemplo para lacas en polvo, contienen grupos funcionales que entran en una reacción de entrelazamiento con los agentes empleados de entrelazamiento. En ello pueden ser grupos ácido carboxílico, cuando se pretende un entrelazamiento con compuestos que contienen grupos hidroxilo, por ejemplo hidroxialquilamidas. Los grupos funcionales pueden ser también grupos etilénicamente insaturados, por ejemplo mediante modificación del poliéster con ácidos dicarboxílicos insaturados (ácido maleico) o reacción con ácido (met)acrílico; tales poliésteres pueden ser curados mediante radiación.

15 Los poliésteres insaturados pueden ser copolimerizados también con compuestos que tienen una o también varias insaturaciones etilénicas que pueden ser polimerizados por radicales libres, como estireno, alquilacrilatos C₁-C₁₀, dialquilacrilatos, por ejemplo el diacrilato de etanodiol o butanodiol. Para ello, los poliésteres insaturados pueden ser empleados en mezcla con los monómeros etilénicamente insaturados, como se describe por ejemplo en WO 00/23495 y EP 1131372. Los compuestos etilénicamente insaturados precedentes sirven en ello simultáneamente como solvente (diluyente reactivo), de modo que la mezcla está presente en estos compuestos preferiblemente como solución del poliéster. La mezcla puede ser empleada por ejemplo como agente de revestimiento o agente de impregnación, en particular también para la producción de laminados. El curado puede ocurrir por vía térmica o fotoquímica, en ambos casos opcionalmente también con adición de un iniciador.

Para los componentes de los poliuretanos

Los poliuretanos contienen como componentes constitutivo esenciales di- o poliisocianatos.

25 Son de mencionar en particular diisocianatos X(NCO)₂, donde X representa un radical hidrocarburo alifático con 4 a 15 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático o aromático con 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático con 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianatociclohexano, 1-isocianato-3,5,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), 2,2-bis-(4-isocianatociclohexil)-propano, trimetilhexanodiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,4'-diisocianato-difenilmetano, p-xililendiisocianato, tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), los isómeros del bis-(4-isocianatociclohexil)metano (HMDI) como el isómero trans/trans, el cis/cis y el cis/trans así como mezclas que consisten en estos compuestos. Tales diisocianatos son obtenibles en el mercado.

35 Como mezclas de estos isocianatos son de particular importancia las mezclas de los respectivos isómeros estructurales de diisocianatotolueno y diisocianatodifenilmetano, en particular es adecuada la mezcla de 80 % molar de 2,4-diisocianatotolueno y 20 % molar de 2,6-diisocianatotolueno. Además son particularmente ventajosas las mezclas de isocianatos aromáticos como 2,4-diisocianatotolueno y/o 2,6-diisocianatotolueno con isocianatos alifáticos o cicloalifáticos como hexametildiisocianato o IPDI, donde la relación preferida de mezcla de isocianato alifático a aromático es de 4 : 1 a 1 : 4.

40 Como dioles o bien polioles, que reaccionan con los di- o poliisocianatos, se emplea de acuerdo con la invención el diol C₁₁ sólo o el diol C₁₁ en mezcla con otros di- o polioles. Para poliuretanos se emplean como dioles preferiblemente también poliesteroles, en particular poliesterdioles. Tales poliesteroles son obtenidos previamente mediante reacción de di- o polioles con ácidos di- o policarboxílicos (de la descripción de arriba de los poliésteres). El diol C₁₁ puede estar presente en los poliuretanos en forma de tales poliesteroles. Como otros dioles, entran en consideración los polioles mencionados arriba, sea como componentes constituyentes que reaccionan directamente con los di- o poliisocianato, sea como componentes de los poliesterdioles. Como ácidos dicarboxílicos o ácidos policarboxílicos entran asimismo en consideración para los poliesterdioles los mencionados arriba.

Los poliuretanos pueden contener también como componentes monoalcoholes o monoisocianatos; mediante el empleo de tales compuestos puede ajustarse o bien limitarse el peso molecular.

50 Para alcanzar propiedades particulares, los poliuretanos pueden contener grupos funcionales particulares. Los poliuretanos solubles en agua o que pueden dispersarse en agua contienen las cantidades de grupos hidrófilos, por ejemplo grupos carboxilo o grupos carboxilato para alcanzar una solubilidad en agua o una capacidad para dispersarse en agua. Como componentes constituyentes adecuados se mencionan por ejemplo ácido dimetilolpropiónico. Los poliuretanos que pueden entrelazarse contienen grupos funcionales que entran en una reacción de entrelazamiento con los agentes entrelazadores utilizados. Los poliuretanos pueden contener, aparte de grupos uretano en particular también otros grupos funcionales, por ejemplo grupos urea, que surgen mediante reacción de los di- o poliisocianatos con compuestos amino.

Cuando se desee, los polímeros pueden, durante o en particular también en un punto posterior de tiempo, por ejemplo en el empleo, ser modificados químicamente mediante otras o adicionales reacciones, por ejemplo ser transformados en un grupo funcional o ser entrelazados.

5 En particular, los polímeros pueden contener grupos que pueden entrelazar los cuales, tan pronto como estén presentes las condiciones necesarias entran en una reacción de entrelazamiento. Los polímeros pueden ser empleados en particular también en la mezcla con agentes entrelazadores, los cuales en el punto deseado de tiempo bajo las condiciones requeridas (en particular a temperatura elevada) entran en una reacción de entrelazamiento.

10 Según la reactividad del entrelazador, se diferencia entre sistemas de un componente (1 K) y sistemas de dos componentes (2K). En los sistemas 2K se añade el agente entrelazador justo antes del empleo posterior, en sistemas 1 K puede añadirse el entrelazador con anterioridad al sistema (entrelazador latente), el entrelazamiento ocurre solo en las condiciones ajustadas posteriormente, por ejemplo por la eliminación de solvente y/o elevación de la temperatura.

15 Los entrelazadores comunes son por ejemplo isocianato, epóxidos, anhídrido de ácido o en polímeros con grupos etilénicamente insaturados que pueden polimerizar por radicales libres, también monómeros etilénicamente insaturados como estireno.

Para el empleo de los polímeros

20 Los polímeros son adecuados como componentes de mezclas termoplásticas. Los polímeros, por ejemplo poliésteres o poliuretanos tienen con ello preferiblemente un peso molecular suficientemente elevado, con lo cual ellos tienen propiedades termoplásticas.

Las mezclas termoplásticas son empleadas en general para la producción de cuerpos moldeados, donde pueden aplicarse métodos como moldeo por inyección, extrusión o moldeo de soplado.

En particular los polímeros son adecuados como componentes en masas de revestimiento, masas de sellado o adhesivos.

25 Las masas de revestimiento, masas de sellado o adhesivos contienen los polímeros acordes con la invención preferiblemente como agentes ligantes. Ellas pueden contener otros agente ligantes y aditivos, por ejemplo antioxidantes, estabilizantes, colorantes, pigmentos, agentes deslizantes, espesantes o sustancias auxiliares para la humectación.

30 Las masas de revestimiento, masas de sellado o adhesivos pueden ser masas acuosas o que contienen solvente. Preferiblemente son masas acuosas. Tales masas contienen los agentes ligantes acordes con la invención preferiblemente en forma de solventes o dispersiones en agua o solventes orgánicos o sus mezclas. En tanto se requiera, los polímeros contienen adicionalmente grupos funcionales que provocan una solubilidad o capacidad para dispersarse en agua o solventes orgánicos, preferiblemente en agua (ver arriba).

35 Las masas de revestimiento, masas de sellado o adhesivos pueden ser masas que son ampliamente libres de agua o solventes orgánicos (denominados sistemas 100 %). Tales masas contienen en general menos de 10 partes en peso de agua u otro solvente orgánico (punto de ebullición inferior a 150°C, a 1 bar), sobre 100 partes en peso de las masas. De modo particularmente preferido ellas contienen menos de 2 partes en peso, muy particularmente preferido menos de 1 parte en peso, o bien menos de 0,5 partes en peso de agua u otro solvente orgánico (punto de ebullición inferior a 150°C, a 1 bar), sobre 100 partes en peso de la masa.

40 En ello, pueden ser masas que a temperatura ambiente son aún fluidas o masas que por ejemplo están presentes como polvo y son procesadas solo a temperaturas elevadas.

45 Las masas, en particular masas de revestimiento pueden ser curables con radiación o bien ser empleadas como masas curables con radiación o bien masas de revestimiento. Para eso ellas contienen preferiblemente un polímero acorde con la invención, en particular un poliéster curable con radiación (ver arriba). El curado por la radiación puede ocurrir con radiación rica en energía, por ejemplo una radiación de electrones o luz o UV; en el empleo de luz UV puede añadirse a los polímeros preferiblemente un fotoiniciador.

50 En el marco de la presente invención, una aplicación preferida es el empleo de polímeros acordes con la invención como o en lacas en polvo. Preferiblemente se emplean poliésteres como lacas en polvo las cuales pueden entrelazar. En una forma preferida de operar, la laca en polvo es producida a elevadas temperaturas mediante mezcla y fusión del poliéster, entrelazador y otros aditivos como por ejemplo pigmentos y agentes promotores de

fluidez. La mezcla puede ser aplicada en forma de polvo mediante subsiguiente extrusión y correspondiente procesamiento del extrudido.

La laca en polvo puede ser revestida de cualquier manera, por ejemplo también por vía electrostática, sobre el sustrato deseado, por ejemplo aquellos con superficies de metal, plástico o madera.

- 5 Los polímeros acordes con la invención tienen una baja viscosidad, tanto una baja viscosidad en fundido (sistema al 100 %) como una baja viscosidad en solución (soluciones de polímero). La baja viscosidad permite una fácil manipulación, causa buenas propiedades de revestimiento y permite altas proporciones de materia seca en soluciones o dispersiones o bajas proporciones de agentes ligantes en masas que contienen pigmento. En particular los polímeros acordes con la invención son también muy estables a la hidrólisis.
- 10 Durante su aplicación en masas de revestimiento, los polímeros acordes con la invención causan buenas propiedades mecánicas en masas de sellado y adhesivos; en particular las masas de revestimiento, lacas en polvo tienen una elevada resistencia al impacto, buena elasticidad y un buen brillo.

Ejemplos

Producción de la mezcla de dioles C₁₁

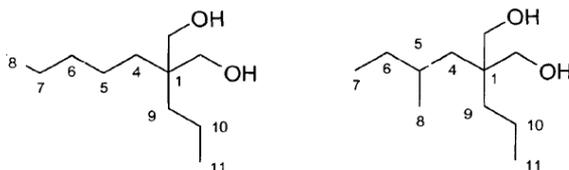
- 15 Hidrogenación selectiva de 2-propilheptenal:2-propil-4-metilhexenal:

Como solución de partida sirvió una mezcla de isómeros de entre otros 2-propilheptenal y 2-propil-4-metilhexenal (~10:1) el cual fue producido a partir de una mezcla de isómeros de aldehídos C₅, como se describe en WO 2003 018192 A1.

- 20 La mezcla fue conducida como adición de hidrogenación (la mezcla contenía 91% % en peso de aldehídos C₁₀) en modo de operación de riego a 40 bar de presión de H₂ en un reactor calentado a 105 °C (reactor de lecho sólido de 14 litros con un diámetro de 70 mm). La carga era de 0,1 kg_{orgánico}/l_{CAT}*h. Una parte de la descarga de hidrogenación fue nuevamente mezclada en la alimentación (modo de operación de circulación). La relación de circulación a alimentación era de 10:1. Se condujo al reactor alimentación de 1,3 kg/h y 500 NI/h de gas fresco. En la descarga se encontraron entre otros 10,7 % de 2-propil-4-metilhexanal, 78,7 % de 2-propilheptenal y 2% de alcoholes C₁₀.

- 25 Reacción cruzada de Cannizzaro

- 30 En un matraz de reacción HWS de 5000 ml con enfriador de reflujo refrigerado, alimentación de líquido, criostato y agitador KPG se colocaron 865 g de una mezcla de 2-propilheptenal y 2-propil-4-metilhexenal (la que contenía 87% de aldehídos saturados C₁₀), 1500 g de formaldehído (al 30% en agua) y 238 g de metanol. En un periodo de tiempo de 3 horas a 50°C se añadieron por goteo con una bomba HPLC 1273 g de NaOH al 25%. La carga fue agitada adicionalmente por 1 h a 55°C. Después del enfriamiento a temperatura ambiente se ajustó el valor de pH con ácido fórmico. Se separaron las fases y se liberó la fase orgánica de las sustancias de fácil ebullición (20 mbar y 85°C) y a continuación sobre una columna de cuerpos llenadores (longitud de 250 mm, diámetro de 40 mm) se destiló al vacío. Se obtuvieron 780 g (rendimiento de 83%) de una mezcla (~10:1, al 96%) de 2-propil-2-(2-metilbutil)-1,3-propanodiol (93 %) y 2-propil-2-pentil-1,3-propanodiol (5,8 %). Se obtuvo la fracción principal a una temperatura de cabeza entre 128-132°C (temperatura de cola de 152-165°C) a una presión de 1 mbar. Se determinó la estructura de los dioles por medio de GC, GC-MS y NMR (¹H, ¹³C).



- 40 Desplazamientos químicos por ¹³C-NMR para los isómeros principales (DMSO): 2-propil-2-pentil-1,3-propanodiol δ(ppm)= 64,1 (2 x CH₂OH), 21,9 (C₅), 22,2 (C₇), 32,5 (C₉), 14,9 (C₁₁), 41,1 (C₁), 30,4 (C₄), 33,0 (C₆), 13,83 (C₈), 15,6 (C₁₀); 2-propil-2-(2-metilbutil)-1,3-propanodiol δ(ppm)= 69,5 (2 x CH₂OH), 29,2 (C₅), 11,3 (C₇), 29,7 (C₉), 14,9 (C₁₁), 36,9 (C₁), 45,1 (C₄), 31,0 (C₆), 22,0 (C₈), 15,6 (C₁₀).

Producción de una mezcla ~50:50 de 2-propil-2-(2-metilbutil)-1,3-propanodiol y 2-propil-2-pentil-1,3-propanodiol.

Se destiló una mezcla de dioles C₁₁ (10:90 2-propil-2-(2-metilbutil)-1,3-propanodiol y 2-propil-2-pentil-1,3-propanodiol) en una columna de cuerpos llenadores (longitud de 2 m). A una presión de 1 mbar y una temperatura de cabeza entre 120-122 °C (temperatura de cola de 172-178°C) se obtuvo una mezcla de dioles de 50:50. La relación de los dioles fue determinada por medio de GC y NMR.

- 5 Producción de 2-propil-2-pentil-1,3-propanodiol puro (pureza de 96 % GC-FI)

Este diol I fue obtenido mediante destilación de una fracción principal de la mezcla de dioles C₁₁ (-10:90 de 2-propil-2-(2-metilbutil)-1,3-propanodiol y 2-propil-2-pentil-1,3-propanodiol) en una columna de cuerpos llenadores (longitud de 2 m). El 2-propil-2-pentil-1,3-propanodiol puro fue obtenido a 1 mbar de presión y una temperatura de cabeza de 123°C (175-81°C). La pureza y estructura fueron determinados por medio de GC y NMR.

10 Ejemplos de aplicación

Ejemplos

Abreviaturas

ADS: ácido adípico

D: índice de polidispersidad (Mw/Mn)

- 15 DPG: Dipropilenglicol

DBZO: óxido de dibutilestaño

DSC: calorimetría de barrido diferencial

GPC: cromatografía de permeación en gel

IPS: ácido isoftálico

- 20 Mn: peso molecular promedio numérico en [g/mol]

Mw: peso molecular promedio ponderado en [g/mol]

nFA: fracción no volátil

NPG: neopentilglicol

OHZ: número OH

- 25 Mezcla de dioles C₁₁: mezcla de 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol y 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol

(fórmulas de arriba I y II) en la relación del peso 10 : 1

PPPD: 2-pentil-2-propil-1,2-propanodiol

SZ: número ácido

Tg: temperatura de transición al vidrio

- 30 TMP: Trimetilopropano

TMSA: anhídrido de ácido trimelítico

TPS: ácido tereftálico

η_1 : viscosidad en fundido

η_2 : viscosidad en solución

Métodos de caracterización de polímeros

Las determinaciones de peso molecular fueron ejecutadas con GPC. Fase estacionaria: poliestireno-divinilbenceno poroso altamente entrelazado, obtenible comercialmente como PL-GEL de la compañía Polymer Laboratories. Fase móvil: THF. Flujo: 0,3 ml/min. Calibración con polietilenglicol 28700 a 194 dalton de la compañía. PSS.

- 5 Se determinó el número ácido de los poliésteres según el método-norma DIN-53169.

La determinación de la viscosidad en fundido η_1 de los poliésteres es realizada con un viscosímetro de placas cónicas a 160°C en modo de oscilación y con una velocidad angular de 0,1 rad/s. La determinación de la viscosidad en solución η_2 de los poliésteres es ejecutada con un viscosímetro de placas cónicas a temperatura ambiente en modo de rotación. Las soluciones consisten en 70% de poliéster y 30% de solvente (mezcla de Solvesso 100T™ / Solvenon PM™ 5/1).

10

El Tg del poliéster es determinado por medio de DSC según ASTM D3418.

Producción de poliéster en polvo con grupos COOH

Poliéster P1

Etapas I -producción del oligómero que contiene grupos OH

- 15 Se colocan 149,1 g de mezcla de dioles C₁₁ (0,80 mol), 266,7 g de NPG (2,56 mol), 53,7 g de TMP (0,4 mol), 532,1 g de TPS (3,21 mol), y 0,7 g de catalizador DBZO en un matraz de cuatro cuellos de 2 litros equipado con termómetro, conducción para gas protector, agitador y enfriador de reflujo. Bajo paso de una corriente de nitrógeno y bajo reflujo se calienta rápidamente la mezcla de reactivos a 180°C. Se separa por destilación continuamente el agua. A continuación se calienta por etapas la mezcla de reacción a 230°C en un periodo de 3 a 5 horas bajo agitación y flujo de nitrógeno, y se agita nuevamente a 230°C hasta que el oligómero exhibe un SZ de 10 a 15 mg KOH/g. El SZ del oligómero es de 10 mg KOH/g.

20

Etapas II -producción del polímero P1 que contiene grupos COOH

El oligómero sintetizado arriba es enfriado a 180°C, antes de añadir 133,0 g de IPS (0,80 mol). Se eleva la temperatura a 230°C, y se condensa nuevamente bajo estas condiciones hasta que el polímero exhibe un SZ de 30 a 40 mg de KOH/g. El agua que se forma de la polimerización puede ser retirada al final de la reacción mediante un ligero vacío, para alcanzar el SZ deseado. Se obtiene un poliéster en polvo ramificado P1 que contiene grupos COOH, cuyo SZ es 30 mg de KOH/g. P1 exhibe una temperatura de transición al vidrio Tg de 66 °C y una viscosidad en fundido η_1 de 327 Pa.s a 160°C. El análisis GPC suministra los siguientes valores: Mn= 2980 g/mol ; D = 19,4 (ver tabla 1).

25

- 30 Poliésteres P2 a P7

Se procede como en la producción de P1, con las composiciones resumidas en la tabla 1. Se obtiene poliéster en polvo ramificado que contiene grupos COOH, cuyas características SZ, Mn, D, Tg y η_1 se listan en la tabla 1.

P2 para comparación

P3

- 35 P4

P5 para comparación

P6

P7 para comparación

Tabla 1

Poliéster	Composición					Características del poliéster				
	Mezcla de diol C ₁₁ [g]	NPG [g]	TMP [g]	TPS [g]	IPS [g]	SZ [mg KOH/g]	M _n [g/mol]	D	T _g [°C]	η ₁ [Pa.s]
P1	149,1	266,7	53,7	532,1	133,0	30	280	19,4	66	327
P2	0	374,9	57,5	570,0	142,5	36	2430	76,1	76	4660
P3	152,2	283,9	15,8	475,5	203,8	57	1630	2,7	59	12,3
P4	152,2	283,9	15,8	475,5	203,8	46	2270	3,3	67	41,5
P5	0	396,0	17,0	510,3	218,7	57	1890	3,6	69	52,7
P6	151,0	295,9	13,6	472,1	202,3	38	2525	3,5	67	42,8
P7	0	407,9	14,6	506,1	216,9	38	2400	3,2	73	53,6

Los polímeros acordes con la invención P1, P3 y P6 tienen una viscosidad en fundido claramente inferior a la de los correspondientes polímeros de comparación P2, P5 y P7.

5 Ejemplo de comparación de poliéster P8

Se procede como en la producción de P1, con la composición resumida en la tabla 2. El poliéster no contiene mezcla de diol C₁₁, sino el PPPD lineal.

Tabla 2

Poliéster	Composición					Características del poliéster				
	PPPD [g]	NPG [g]	TMP [g]	TPS [g]	IPS [g]	SZ [mg KOH/g]	M _n [g/mol]	D	T _g [°C]	η ₁ [Pa.s]
P8	152,2	283,9	15,8	475,5	203,8	55	1940	3,3	66	33,6

- 10 El polímero adhesivo de mezcla P3 de diol C₁₁ (tabla 1) tiene una viscosidad en fundido inferior a la del correspondiente polímero de comparación P8 que contiene PPPD.

Producción de poliésteres amorfos con grupos OH

Poliéster P9

- 15 Se colocan 206,25 g de mezcla de dioles C₁₁ (1,11 mol), 182,98 g de NPG (1,76 mol), 148,59 g de TMP (1,11 mol), 429,50 g de IPS (2,59 mol), 161,90 g de ADS (1,11 mol) y 0,5 g de catalizador DBZO en un matraz de cuatro cuellos de 2 litros equipado con termómetro, conducción de gas protector, agitador y enfriador de reflujo. Bajo conducción de una corriente de nitrógeno y bajo reflujo se calienta rápidamente la mezcla de reactivos a 160°C. Se separa el agua por destilación de modo continuo. A continuación se calienta la mezcla de reacción por etapas hasta 230°C en un periodo de 3 a 5 horas bajo agitación y corriente de nitrógeno y se agita nuevamente a 230°C hasta que el
- 20 poliéster P8 exhibe un SZ de 10 a 15 mg KOH/g. Se obtiene un poliéster P9 ramificado amorfo que contiene grupos OH, cuyo SZ 14 es de mg KOH/g. P8 exhibe un OHZ de 82 mg KOH/g y una temperatura de transición al vidrio T_g de 19 °C. El análisis de GPC suministra los siguientes valores: M_n=2000 g/mol ; D = 5,3. P9 exhibe una viscosidad en fundido η₁ de 1,3 Pa.s a 160°C. La viscosidad en solución η₂ del poliéster P8 a temperatura ambiente (solución de P8 con 70% nFA y una mezcla de Solvesso 100™ / Solvenon PM™ 5/1 como solvente) es de 12,1 Pa.s (ver tabla
- 25 3).

Poliéster P10 (para comparación)

Se procede como en la producción de P9, con la composición resumida en la tabla 3. Las características del poliéster P10 son registradas en la tabla 3.

Tabla 3

Poliéster	Composición					Características del poliéster						
	Mezcla de diol C ₁₁ [g]	NPG [g]	TMP [g]	IPS [g]	ADS [g]	SZ [mg KOH /g]	OHZ [mg KOH/ g]	Mn [g/mol]	D	Tg [°C]	η ₁ [Pa.s]	η ₂ [Pa.s]
P9	206,3	183,0	148,6	429,5	161,9	14	82	2000	5,3	19	1,3	12,1
P10	0	326,6	163,9	473,9	178,6	15	108	2195	16,8	25	6,3	41,6

- 5 El polímero P9 acorde con la invención tiene una viscosidad en fundido claramente más baja y viscosidad en solución claramente más baja que la del polímero de comparación P10.

Producción de poliéster que puede diluirse en agua

Poliéster P11

Etapas I -producción del oligómero que contiene grupos OH

- 10 Se colocan 242,8 g de mezcla de dioles C₁₁ (1,29 mol), 302,2 g de NPG (2,91 mol), 401,9 g de IPS (2,42 mol) y 0,5 g de catalizador DBZO en un matraz de cuatro cuellos de 2 litros equipado con termómetro, conducción de gas protector, agitador y enfriador de reflujo. Bajo paso de una corriente de nitrógeno y un reflujo se calienta rápidamente la mezcla de reactivos a 160°C. Se separa el agua continuamente por destilación. A continuación la mezcla de reacción se calienta por etapas a 220°C en un periodo de 3 a 5 horas bajo agitación y flujo de nitrógeno, y se agita nuevamente a 220°C, hasta que la mezcla de reacción exhibe un SZ de 10 a 15 mg KOH/g. El SZ del oligómero es de 15 mg KOH/g.

Etapas II -producción del polímero P11

- 20 El oligómero sintetizado arriba es enfriado a 160°C antes de añadir 155,0 g de TMSA (0,81 mol). Se eleva la temperatura a 230°C, y bajo estas condiciones se condensa nuevamente hasta que el polímero exhibe un SZ de 42 a 48 mg KOH/g. El agua que surge en la polimerización puede ser retirada al final de la reacción mediante un ligero vacío para alcanzar el SZ deseada. Se obtiene un poliéster P11 lineal que puede ser diluido con agua, cuyo SZ es de 46 mg KOH/g. P11 exhibe una temperatura de transición al vidrio Tg de 41 °C y una viscosidad en fundido η₁ de 1,4 Pa.s a 160°C. El análisis por GPC suministra los siguientes valores: Mn= 1200 g/mol; D =1,9 (ver tabla 4).

Evaluación de la estabilidad a la hidrólisis de P11

- 25 Se produce una solución coloidal acuosa al 20% de P11, se lleva el pH a 8 con N,N-dimetiletanolamina y se almacena a 45°C. El intervalo de tiempo hasta que la solución coloidal precipita es tomado como una medida de la estabilidad a la hidrólisis del poliéster (ver tabla 5).

Poliéster P12 (para comparación)

- 30 Se procede como en la producción de P11, con la composición resumida en la tabla 4. Las características del poliéster P12 son listadas en la tabla 4.

Tabla 4

Poliéster	Composición				Características del poliéster					
	Mezcla de dio C ₁₁ [g]	NPG [g]	IPS [g]	TMSA [g]	SZ [mg KOH/g]	OHZ [mg KOH/g]	Mn [g/mol]	D	T _g [°C]	η ₁ [Pa.s]
P11	242,8	302,2	401,9	155,0	46	57	1200	1,9	41	1,4
P12	0	490,4	451,6	174,1	47	58	1250	2,3	51	3,7

El polímero P11 acorde con la invención tiene una viscosidad en fundido claramente inferior a la del polímero de comparación P12.

5

Tabla 5

Poliéster	Tiempo hasta la precipitación de la solución acuosa (días)
P11	> 30 días
P12	17 días

El polímero P11 acorde con la invención es claramente más estable a la hidrólisis que el polímero de comparación P12.

Producción de lacas en polvo

- 10 Como agente ligante de referencia (REF) se usa la resina de poliéster Uralac® P-862 (T_g 58,0 °C, SZ 35 m g KOH / g) de DSM Resins B.V. Para la producción de las lacas en polvo PL3, PL4, PL5 y PLR se mezclan de modo correspondiente 570,0 g de poliéster en polvo P3, P4, P5 (para comparación) o REF en cada caso con 30,0 g de agente comercial de curado Primid® XL-552 (hidroxilalquilamida de la compañía DSM), 300,0 g de pigmento de dióxido de titanio Kronos® 2160 (compañía Kronos), 9,0 g de agente deslizante Resiflow® PV5 (compañía Worlée Chemie GmbH) y 2,5 g de agente de desgasificado benzoina en un mezclador universal de laboratorio (compañía MIT Mischtechnik GmbH), se funde y a continuación se realiza extrusión en un extrusor de doble tornillo (MP 19, compañía APV) a 80 -100°C. El extrudido obtenido es entonces quebrado grueso, molido y tamizado. Las lacas en polvo así obtenidas PL3, PL4 y PL5 son sometidas a las siguientes pruebas:

Parámetro de prueba	Métodos de prueba
Propiedades de fluidez	Capacidad para fluir DIN ISO 8130-5
	Salida del comprimido DIN ISO 8130-11

- 20 Subsecuentemente se aplica por vía electrostática la laca en polvo sobre la lámina de prueba en acero (panel Q R-36) y se calcina a 160°C por 10 min. En ello se pretenden espesores de capa de 60 μm a 80 μm. Los revestimientos resultantes son sometidos a las siguientes pruebas:

ES 2 391 072 T3

Parámetro de prueba	Método de prueba
Apariencia física	Evaluación visual de las superficies
Brillo	DIN EN ISO 2813
Resistencia al impacto	EN ISO 6272
Sensibilidad al impacto	ASTM D 2794

En la tabla 6 se resumen los resultados de las evaluaciones de lacas.

Tabla 6

	Parámetro de prueba	Métodos de prueba	PL3	PL4	PL5 (comparación)	PLR (comparación)
Laca en polvo	Propiedades de fluidez	Capacidad para fluir	117,8	154,1	160,4	124,6
		Salida del comprimido @ 180°C [mm] Tiempo de gel @	22,2	18,8	13,5	30,5
	Parámetro de prueba	Métodos de prueba	PL3	PL4	PL5 (comparación)	PLR (comparación)
	Apariencia física	Evaluación visual	2*	1**	2	2
	Brillo	Medición del brillo a 20°	81	79	75	63
	Resistencia al impacto	Impacto reverso [kg*cm]	20	80	50	200
	Sensibilidad al impacto	Impacto [kg*cm]				
	Estabilidad al clima	Brillo residual después de 1000 h QUV-A [%]	82	86	84	88
* 2 = piel de naranja, agujeros de alfiler						
** 1 = piel de naranja, agujeros de alfiler individuales						

5

Las lacas en polvo acordes con la invención tienen muy buenas propiedades técnicas de aplicación. PL3 y PL4 tienen un brillo mejorado, PL4 tiene mejores propiedades mecánicas que PL5.

Producción de lacas de 1 componente (1 K) rico en sólidos

5 Para la producción de lacas 1 K ricas en sólidos 1 K-PL9 y 1 K-PL10 se producen las correspondientes soluciones al 70% de los poliésteres P9 y P10 en acetato de butilo. Se mezclan 80 g de las soluciones al 70 % de poliéster en cada caso con 14 g de agente comercial del curado Luwipal® 066 (condensado de melanina de la compañía BASF), 4 g de n-butanol, y 2 g de catalizador ácido p-toluenosulfónico. Las soluciones resultantes (nFA 70%) son aplicadas sobre placas de vidrio y láminas de acero de prueba con ayuda de una raqueta de aplicación. En ello se pretenden espesores de capa de 40 µm a 50 µm. A continuación se calcinan las láminas de prueba revestidas a 140°C por 30 minutos. Los revestimientos resultantes son sometidos a las siguientes pruebas:

	Parámetro de prueba	Métodos de prueba
Placas de vidrio	Apariencia física	Evaluación visual de las superficies
	Brillo	DIN EN ISO 2813
Láminas de prueba en acero	Sensibilidad al impacto	DIN 53157
	Elasticidad	DIN 53156
	Estabilidad a la hidrólisis	Prueba Daimler-Chrysler
	Estabilidad a las sustancias químicas	PBODCC371

10 Los resultados de las pruebas de lacas son resumidos en la tabla 7.

1 K-PL9 (a base del poliéster P9) es acorde con la invención, 1 K-PL10 (a base del poliéster P10) vale como ejemplo de comparación.

Tabla 7

	Parámetro de prueba	Método de prueba	1K-PL9	1 K-PL10
Placas de vidrio	Apariencia física	Evaluación visual	claro	claro
	Brillo	Medición de brillo a 20°	166	175
	Sensibilidad al impacto	Amortiguación del péndulo (König) [segundos]		
Láminas de	Sensibilidad al impacto	Amortiguación del péndulo [amplitud]	220	222
		Amortiguación del péndulo (König) [segundos]	224	227
	Elasticidad	Amortiguación del péndulo [amplitud]		
		Prueba de embutición [mm]	160	164
		T _{max} [°C] -agua destilada	8,5	8,3
		T _{max} [°C] – Pancreatina en agua (50%)	63	78
	T _{max} [°C] -ácido sulfúrico (1%)			

15 La laca 1 K-PL9 acorde con la invención rica en sólidos nuestra un muy buen perfil de propiedades. En particular la mezcla de diol C₁₁ muestra una ventaja respecto a NPG en la elasticidad de la película, así como también en la estabilidad a los ácidos.

Producción de lacas de 2 componente (2 K) rico en sólidos

20 Para la producción de las lacas 2K ricas en sólidos 2K-PL9 y 2K-PL10 se producen las correspondientes soluciones al 70% de los poliésteres P9 y P10 en acetato de butilo. Se mezclan 70 g de las soluciones al 70% de poliéster en cada caso con 1 g de solución (10% en acetato de butilo) del agente deslizante Baysilon® OL17 (poliéter de la compañía Borchers GmbH), 1 g de catalizador de solución de dilaurato de dibutilestano (al 5% en acetato de butilo),

3 g de acetato de metoxipropilo, 20 g de agente comercial del curado Basonat® HI 190 BS (al 90%, poliisocianato de la compañía BASF) y 5 g de acetato de butilo. Las soluciones resultantes (nFA 67%) son aplicadas sobre placas de vidrio y placas de prueba en acero con ayuda de una raqueta de aplicación. En ello se aspira a espesores de capa de 40 µm a 50 µm. A continuación se calinan a 80°C por 30 minutos las láminas de prueba revestidas. Los revestimientos resultantes son sometidos a las siguientes evaluaciones:

5

	Parámetro de prueba	Métodos de prueba
Placas de vidrio	Apariencia física	Evaluación visual de las superficies
	Brillo	DIN EN ISO 2813
Láminas de prueba en acero	Sensibilidad al impacto	DIN 53157
	Elasticidad	DIN 53156
	Estabilidad a la hidrólisis	Prueba Daimler-Chrysler PBODCC371
	Estabilidad a las	

En la tabla 8 se resumen los resultados de las pruebas de lacas.

2K-PL9 (a base del poliéster P9) es acorde con la invención, 2K-PL10 (a base del poliéster P10) vale como ejemplo de comparación.

10

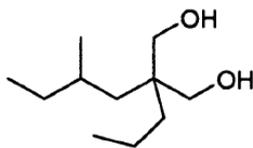
Tabla 8

	Parámetro de prueba	Método de prueba	2K-PL9	2K-PL10
Placas de vidrio	Apariencia física	Evaluación visual	claro	claro
	Brillo	Medición de brillo a 20°	163	166
	Sensibilidad al impacto	Amortiguación del péndulo (König) [segundos]	205	186
	Sensibilidad al impacto	Amortiguación del péndulo [amplitud]		
		Amortiguación del péndulo (König) [segundos]	213	186
		Amortiguación del péndulo [amplitud]	152	133
		Prueba de embutición [mm]	10,4	10,3
		T _{max} [°C] -agua destilada	50	55
Elasticidad	T _{max} [°C] -Despreñete agua (50%)	20	20	

La laca 2K-PL9 rica en sólidos acorde con la invención muestra un muy buen perfil de propiedades. Las propiedades mecánicas son claramente mejores que en la laca 2K-PL10 a base de NPG.

REIVINDICACIONES

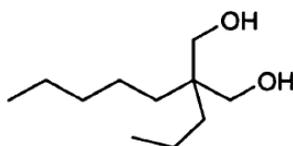
1. Polímero obtenible mediante policondensación o formación de productos de poliadición de compuestos monoméricos, **caracterizado porque** como compuestos monoméricos se emplean 2-(2-metil) butil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula I



5

o sus derivados alcoxilados (en lo que sigue denominados también de forma abreviada como diol C₁₁).

2. Polímero según la reivindicación 1, caracterizado porque como compuestos monoméricos se emplea una mezcla de 2-(2-metil) butil- 2-propil-1,3 propanodiol o sus derivados alcoxilados y 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol de la fórmula II



10

o sus derivados alcoxilados (denominados en lo que sigue mezcla de dioles C₁₁).

3. Polímero según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la mezcla de dioles C₁₁ consiste en

1 a 99 % en peso de 2-(2-metil) butil- 2-propil-1,3 propanodiol o sus derivados alcoxilados y en

1 a 99 % en peso de 2-pentil-2-propil-1,3 propanodiol o sus derivados alcoxilados.

15 4. Polímero según las reivindicaciones 2 o 3, **caracterizado porque** la mezcla de dioles C₁₁ es obtenible mediante

a) hidroformilación de buteno hasta pentanal y 2-metil-butanal

b) subsiguiente reacción aldólica con escisión de agua hasta dar 2-propilheptenal y 2-propil-4-metilhexenal

c) subsiguiente hidrogenación hasta dar 2-propilheptanal y 2-propil-4-metilhexanal y

20 d) reacción cruzada de Cannizzaro de 2-propilheptanal y 2-propil-4-metilhexanal y formaldehído o, de modo alternativo, reacción aldólica de 2-propilheptenal y 2-propil-4-metilhexenal con formaldehído y subsiguiente hidrogenación.

5. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado porque** el polímero consiste en 0,5 a 70 % en peso de 2-(2-metil) butil- 2-propil-1,3 propanodiol, sus derivados alcoxilados (diol C₁₁) o la mezcla de dioles C₁₁.

6. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado porque** es un poliéster.

25 7. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** es un diol de policarbonato (obtenible mediante reacción de carbonatos de dialquilo con dioles con escisión de alcohol).

8. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** es un poliuretano.

9. Polímero según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** es un producto de poliadición, el cual es obtenible mediante polimerización con apertura de anillo de lactonas o lactamas.

30 10. Mezclas termoplásticas que contienen un polímero según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Empleo de mezclas termoplásticas según la reivindicación 10 para la producción de cuerpos moldeados.

12. Masas de revestimiento, masas de sellado o adhesivos que contienen un polímero según una de las reivindicaciones 1 a 9.

13. Masas de revestimiento, masas de sellado o adhesivos según la reivindicación 12, **caracterizadas porque** son masas acuosas.

5 14. Laca en polvo que contiene un polímero según una de las reivindicaciones 1 a 9

15. Masas de revestimiento que pueden ser curadas con radiación, que contienen un polímero según una de las reivindicaciones 1 a 9.