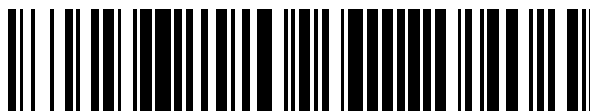


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 547**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C09D 175/06 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2007** **E 07021438 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.03.2014** **EP 1923414**

54 Título: **Agentes de recubrimiento**

30 Prioridad:

15.11.2006 DE 102006053741

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.05.2014

73 Titular/es:

BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim , DE

72 Inventor/es:

WAMPRECHT, CHRISTIAN, DR.;
MECHTEL, MARKUS, DR. y
KLIMMASCH, THOMAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 462 547 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agentes de recubrimiento

La presente invención se refiere a combinaciones de oligocarbonatopolioles y oligopoliésterpolioles y a su uso en agentes de recubrimiento para lacas de cubrición resistentes al rayado.

- 5 Las lacas de cubrición resistentes al rayado, sobre todo para el campo de las lacas de cubrición para automóviles así como para el lacado de reparación de automóviles, son ya desde hace muchos años de gran interés. Además de la propiedad de que las lacas de cubrición de este tipo deben presentar una baja tendencia al rayado, por ejemplo en un autolavado, son válidos también los requisitos de que también debe darse una marcada resistencia a disolventes y a ácidos de estos sistemas de laca.
- 10 De este modo se han impuesto en el mercado, sobre todo en los últimos años, sistemas de poliuretano de 2 componentes, que se caracterizan sobre todo por buenas resistencias frente a disolventes y productos químicos con, al mismo tiempo, una buena resistencia a arañazos y una excelente resistencia a la intemperie.
- Con frecuencia se usan poliácridatos dado el caso en mezcla con poliésteres como aglutinante de polioli en sistemas de este tipo. Como reticulador sirven principalmente poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos a base de
- 15 hexametildiisocianato e isoforondiisocianato.
- Estos agentes de recubrimiento de poliuretano de 2K han alcanzado un nivel de propiedades globales muy adecuado, no obstante, se observa sobre todo en los tonos de color oscuros, con frecuencia, un arañado de la laca transparente después de frecuentes lavados en autolavados. En función del ajuste de la elasticidad de la capa de laca, los arañazos evolucionan con el tiempo, se habla del denominado reflujo (*reflow*). Sin embargo, si para mejorar
- 20 el comportamiento de reflujo se aumenta la elasticidad de la capa de laca transparente, la laca pierde entonces dureza superficial y se empeora sobre todo la resistencia a disolventes y a productos químicos, en particular la resistencia a ácidos [Carl Hanser Verlag, Múnich, MO Metalloberfläche 54 (2000) 60-64]. De este modo, en el estado de la técnica se dan esfuerzos para mejorar la resistencia al rayado de lacas de PUR 2K mediante el aumento de la elasticidad del componente de polioli, principalmente mediante combinaciones de poliácridatos y poliésteres elásticos.
- 25 El documento DE-A 198 24 118 describe aglutinantes pobres en disolvente a base de poliéster-poliácridato, que pueden endurecerse con di- y/o poliisocianatos para dar recubrimientos de secado rápido con buena adherencia. Debido al alto porcentaje de poliéster, éstos presentan sin embargo sólo una resistencia a ácidos insuficiente y no son adecuados para su uso en lacas de cubrición de automóviles.
- El documento WO 96/20968 describe un agente de recubrimiento para automóviles y camiones, que contiene un
- 30 poliácridato a base de monómeros de (met)acrilato cicloalifáticos sustituidos con alquilo o monómeros de vinilo aromáticos sustituidos con alquilo, un oligoéster multihidroxifuncional y un poliisocianato. No obstante, dado que los oligoésteres, en cuanto a su producción, presentan además de grupos hidroxilo primarios también un gran número de grupos hidroxilo secundarios y que, para agentes de recubrimiento de baja viscosidad (< 3000 mPa·s / 23 °C), deben usarse cantidades muy altas de estos ésteres (> 60 % en peso con respecto a la formulación total), éstos
- 35 endurecen sólo muy lentamente y a mayores temperaturas, de modo que no son adecuados para sustratos sensibles a la temperatura, tales como por ejemplo elementos constructivos de plástico.
- El documento EP-A 0 896 991 describe agentes de recubrimiento a base de mezclas de poliácridato-poliéster con porcentajes de poliéster < 10 % en peso e índices de hidroxilo de 40 - 125 mg de KOH/g. Debido a la baja densidad de reticulación resultante, las lacas de PUR producidas a partir de las mismas no presentan una resistencia a
- 40 disolventes y a productos químicos suficiente. Además la viscosidad con 3.000 - 5.000 mPas (23 °C) en el caso de un contenido de sólidos del 70 % en peso para la formulación de lacas de PUR ricas en sólidos es demasiado alta.
- En el estado de la técnica, tal como por ejemplo en el documento EP-A 1 101 780, el documento EP-A 0 819 710 y el documento EP-A 0 778 298, se menciona con frecuencia de forma general el uso de mezclas de poliácridatos con otros polioles, tal como por ejemplo poliésteres y/o policarbonatos como aglutinante de polioli y componente de
- 45 reacción para reticulador de poliisocianato en lacas de PUR 2K, sin tratar, sin embargo, las ventajas especiales en concreto de estas mezclas. Así mismo, no se da dato alguno en cuanto a la composición en cantidades así como el peso molecular y la funcionalidad OH del policarbonatopolioli de tales sistemas mixtos.
- En la publicación anónima 493099 de Research Disclosure de mayo de 2005 se describen, en la página 584, policarbonatodiolos y sus posibilidades de combinación con otros polioles así como recubrimientos de poliuretano correspondientes. Las propiedades que pueden alcanzarse de tales lacas, tales como por ejemplo una buena
- 50 adherencia, alto brillo, desarrollo de dureza, nivelación, resistencia a álcalis, flexibilidad, elasticidad, resistencia al impacto y resistencia al desgaste, se mencionan en general, sin resultados de ensayo ni pruebas correspondientes. No puede encontrarse dato alguno en cuanto a una mejora de la resistencia al rayado de las lacas.
- El documento EP-A 1 731 582 da a conocer agentes de recubrimiento, que contienen A) un componente de polioli, que se compone de a) del 1 al 50 % en peso de oligocarbonatopolioles alifáticos con un peso molecular ponderado
- 55 medio Mn de 200 a 5 000 g/mol y b) del 50 al 99 % en peso de poliácridatopolioles hidroxifuncionales y B) uno o

varios reticuladores de (poli)isocianato reactivos frente a grupos OH con una funcionalidad NCO media de 2,0. El documento da a conocer también mezclas de poliol a partir de oligoesterpolioles y oligocarbonatopolioles.

El documento EP-A 1 873 177 da a conocer mezclas de poliol a partir de poliesterpolioles y policarbonatopolioles con un peso molecular de 1000-5000 g/mol.

- 5 El documento EP-A 1 550 695 da a conocer mezclas de poliol que contienen poliesterpolioles y policarbonatopolioles con un peso molecular de 1000-4000 g/mol.

Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar nuevos agentes de recubrimiento, que presenten una mejora de la resistencia al rayado, sin influir negativamente a este respecto en la resistencia a ácidos y a disolventes de los sistemas de laca de cubrición.

- 10 Se descubrió sorprendentemente que mediante el uso de combinaciones especiales de oligocarbonatopolioles y oligoesterpolioles en formulaciones para agentes de recubrimiento pueden producirse lacas de cubrición que presentan una resistencia al rayado claramente mejorada, con una resistencia a disolventes y a productos químicos igualmente adecuada o mejorada.

Por lo tanto, son objeto de la invención combinaciones de poliol, que se componen de

- 15 A) del 20 al 50 % en peso de oligocarbonatopolioles alifáticos con un peso molecular ponderado medio M_n de 200 a 2.000 g/mol a base de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol o mezclas de los mismos y
- B) del 80 al 50 % en peso de oligopoliesterpolioles con un peso molecular ponderado medio M_n de 200 a 2.000 g/mol a base de ϵ -caprolactona y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de estos alcoholes
- 20

sumando las cantidades de A) y B) el 100 % en peso

Preferentemente en A) se usan oligocarbonatopolioles alifáticos, que presentan un peso molecular ponderado medio de 300 a 1.500 g/mol.

- 25 Preferentemente en A) se usan oligocarbonatopolioles alifáticos del tipo mencionado anteriormente, que tienen una funcionalidad OH de 1,5 a 5, de manera especialmente preferente de 1,7 a 4, de manera muy especialmente preferente de 1,9 a 3.

- 30 La producción de los oligocarbonatopolioles alifáticos usados en A) puede tener lugar mediante transesterificación de dialquilcarbonatos monoméricos tales como dimetilcarbonato, dietilcarbonato etc. con polioles con una funcionalidad OH $\geq 2,0$ tal como 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5 pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3(4),8(9)-bis-(hidroximetil)-triciclododecano, trimetilolpropano, glicerol etc. y se describe a modo de ejemplo en el documento EP 1 404 740 B1 ejemplos 1 a 5, documento EP 1 477 508 A1, ejemplo 3.

- 35 Para las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención se usan preferentemente oligocarbonatopolioles alifáticos y de manera especialmente preferente oligocarbonatopolioles alifáticos con un peso molecular de 200 a 2.000 g/mol a base de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol o mezclas de los mismos. Preferentemente el peso molecular de los oligocarbonatopolioles asciende a de 300 a 1.500 g/mol.

Preferentemente en B) se usan oligoesterpolioles alifáticos, que presentan un peso molecular ponderado medio de 300 a 1.500 g/mol.

- 40 Preferentemente en B) se usan oligoesterpolioles alifáticos del tipo mencionado anteriormente, que tienen una funcionalidad OH de 1,5 a 6, de manera especialmente preferente de 2 a 4, de manera muy especialmente preferente de 2 a 3.

- 45 La producción de los oligoesterpolioles alifáticos usados en B) puede tener lugar mediante reacción de lactonas cíclicas, tales como ϵ -caprolactona o γ -butirolactona, con polioles con una funcionalidad OH $\geq 2,0$ tal como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5 pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3(4),8(9)-bis-(hidroximetil)-triciclododecano, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol etc. y se describe a modo de ejemplo en el documento EP 1 404 740 B1 ejemplos 1 a 5, documento EP 1 477 508 A1, ejemplo 3.

- 50 Para las combinaciones de poliol de acuerdo con la invención se usan preferentemente oligoesterpolioles alifáticos y de manera especialmente preferente oligoesterpolioles alifáticos con un peso molecular de 200 a 2.000 g/mol a base de 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los mismos.

La combinaciones de poliol de acuerdo con la invención, que se componen de los oligocarbonatopolioles A) y los oligopoliesterpulioles B) pueden usarse como tal ya como aglutinante y componente de reacción para resinas de reticulación para la producción de agentes de recubrimiento y lacas, en particular lacas de cubrición resistentes al rayado. Preferentemente, las mezclas de poliol de acuerdo con la invención se usan sin embargo en combinación con poli(acrilato)polioles C) como componente de poliol adicional en agentes de recubrimiento y lacas correspondientes.

En el caso de los poli(acrilato)polioles C) se trata en particular de polímeros de éster alquílico, arílico y/o cicloalquílico del ácido acrílico o metacrílico con otros monómeros u oligómeros olefinicamente insaturados, tales como por ejemplo estireno, α -metilestireno, viniltolueno, olefinas, tales como por ejemplo 1-octeno y/o 1-deceno, ésteres vinílicos, tales como por ejemplo [®]VeoVa 9 y/o [®]VeoVa 10 de Hexion, (met)acrilnitrilo, (met)acrilamida, ácido metacrílico, ácido acrílico, polibutadienos y monómeros que presentan agrupaciones capaces de reacciones de reticulación, tales como por ejemplo éster hidroxialquílico del ácido acrílico o ácido metacrílico, éster glicídico del ácido acrílico o ácido metacrílico y/o ésteres aminofuncionales del ácido acrílico o ácido metacrílico.

En el caso de las resinas de reticulación reactivas frente a grupos OH D) se trata de cualquier poliisocianato producido mediante modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, contruidos por al menos dos diisocianatos con estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona, tal como se describen a modo de ejemplo por ejemplo en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, los documentos DE-A 16 70 666, 19 54 093, 24 14 413, 24 52 532, 26 41 380, 37 00 209, 39 00 053 y 39 28 503 o los documentos EP-A 336 205, 339 396 y 798 299.

Diisocianatos adecuados para la producción de poliisocianatos de este tipo son cualquier diisocianato accesible mediante fosgenación o según procedimientos libres de fosgeno, por ejemplo mediante escisión térmica de uretano, de un intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato unidos de manera alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, tales como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3) isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o cualquier mezcla de tales diisocianatos.

Preferentemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianato del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera alifática y/o cicloalifática.

Se prefieren muy especialmente poliisocianatos o mezclas de poliisocianato con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

Así mismo es igualmente posible usar los denominados isocianatos y/o poliisocianatos bloqueados, preferentemente poliisocianatos bloqueados o mezclas de poliisocianato, de manera muy especialmente preferente poliisocianatos bloqueados o mezclas de poliisocianato con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

El bloqueo de (poli)isocianatos para la protección temporal de los grupos isocianato es un método de trabajo conocido desde hace mucho tiempo y se describe por ejemplo en Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, pág. 61-70.

Como agente de bloqueo se tienen en cuenta todos los compuestos que pueden escindirse al calentarse el (poli)isocianato bloqueado, dado el caso, en presencia de un catalizador. Agentes de bloqueo adecuados son por ejemplo aminas con exigencia estérica tales como dicitclohexilamina, diisopropilamina, N-terc-butil-N-bencilamina, caprolactama, butanonoxima, imidazoles con los distintos patrones de sustitución concebibles, pirazoles tales como 3,5-dimetilpirazol, triazoles y tetrazoles, así mismo alcoholes tales como isopropanol, etanol, terc-butanol. Existe además la posibilidad de bloquear el grupo isocianato de modo que en el caso de una reacción adicional no se escinda el agente de bloqueo, sino que reaccione la etapa intermedia formada de forma intermedia. Este es el caso en particular del éster ciclopentanona-2-carboxietílico, que reacciona completamente durante la reacción de reticulación térmica entrando en la red polimérica y no se escinde de nuevo.

Especialmente con el uso de poliisocianatos bloqueados pueden usarse así mismo otros compuestos reactivos, que presentan grupos reactivos frente a grupos OH o NH, como componentes de reticulación adicionales además del componente D). Por ejemplo son resinas aminoplásticas.

Se consideran resinas aminoplásticas los productos de condensación conocidos en la tecnología de las lacas de melamina y formaldehído, o urea y formaldehído. Son adecuados todos los condensados de melamina-formaldehído convencionales, no eterificados o eterificados con monoalcoholes convencionales saturados con 1 a 4 átomos de C. En el caso del uso conjunto de otros componentes de reticulación, la cantidad de aglutinante con grupos hidroxilo reactivos con NCO debe adaptarse correspondientemente.

Como catalizadores para la reacción de los componentes A) a C) con el componente D) para la producción de los agentes de recubrimiento de acuerdo la invención pueden usarse catalizadores, tales como compuestos organometálicos comercialmente disponibles de los elementos aluminio, estaño, zinc, titanio, manganeso, hierro, bismuto o también zirconio tal como laurato de dibutilestano, octoato de estaño, tetraisopropilato de titanio. Además son adecuados también aminas terciarias, tales como por ejemplo 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano.

Así mismo es posible acelerar la reacción del componente D) con los componentes A) a C), llevándose a cabo el endurecimiento a temperaturas entre 20 y 200 °C preferentemente entre 60 y 180 °C, de manera especialmente preferente entre 70 y 150 °C.

Además de la mezcla de poliol esencial para la invención, que se compone de A) y B) pueden usarse también otros diluyentes reactivos amínicos o compuestos de polihidroxilo orgánicos, conocidos por el experto a partir de la tecnología de lacas de poliuretano.

En el caso de estos otros compuestos de polihidroxilo puede tratarse de los polieterpolioles, poliuretanopolioles habituales o de otros policarbonatopolioles, poliesterpolioles y poliacrilatopolioles no descritos hasta el momento. Preferentemente, como compuestos de polihidroxilo orgánicos adicionales se usan, además de las combinaciones de poliol de acuerdo con la invención a partir de A) y B), los poliacrilatopolioles C) conocidos, ya mencionados del estado de la técnica. En el caso de los diluyentes reactivos amínicos puede tratarse de productos con grupos amino bloqueados, tales como aldiminas o cetiminas, o de aquéllos que presentan grupos amino aún libres, pero de reactividad debilitada, tales como éster de ácido aspártico. Por regla general, estos diluyentes reactivos presentan más de un grupo amino (bloqueado), de modo que durante la reacción de reticulación contribuyen a la construcción de la red de película de laca polimérica.

En el caso de que junto a los componentes de poliol A) a C) esenciales para la invención se utilicen otros compuestos de polihidroxilo o diluyentes reactivos amínicos del tipo mencionado anteriormente, el porcentaje de estos compuestos reactivos frente a isocianatos adicionales asciende como máximo al 50 % en peso, preferentemente como máximo al 30 % en peso con respecto a la cantidad de los componentes A) a C) esenciales para la invención. De manera especialmente preferente se usan sin embargo los componentes de poliol A) a C) esenciales para la invención como únicos componentes de poliol en los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención.

La relación de componente D) con respecto a los componentes A) a C) y dado el caso otros reticuladores y endurecedores se dimensiona a este respecto de modo que resulte una relación de NCO/OH de los grupos NCO libres y dado el caso bloqueados con respecto a los grupos reactivos con isocianato de 0,3 a 2, preferentemente de 0,4 a 1,5 de manera especialmente preferente de 0,5 a 1,2.

En los agentes de recubrimiento esenciales para la invención, pueden usarse conjuntamente además de los componentes esenciales para la invención A) a C) y D) también adyuvantes habituales en la tecnología de recubrimientos, tales como pigmentos inorgánicos u orgánicos, agentes protectores frente a la luz orgánicos, eliminadores de radicales, aditivos para lacas, tales como agentes de dispersión, agentes de nivelación, espesantes, desespumantes y otros agentes auxiliares, agentes adherentes, fungicidas, bactericidas, estabilizadores o inhibidores y otros catalizadores.

Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se aplican preferentemente en los campos de primer lacado de automóviles, lacado de reparación de automóviles, lacado de grandes vehículos, lacado de plásticos, lacado industrial general, recubrimiento de suelos y/o lacado de madera/muebles.

Por lo tanto, son objeto de la invención también recubrimientos y sustratos recubiertos, que pueden obtenerse con el uso de las combinaciones de poliol de acuerdo con la invención a partir de A) y B).

Ejemplos:

Desmophen® A 870: poliacrilato que contiene grupos hidroxilo de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE; aproximadamente al 70 % en acetato de butilo, contenido de hidroxilo según la norma 53 240/2 aproximadamente al 2,95 %.

Desmophen® VP LS 2971: poliéster elastificante, que contiene grupos hidroxilo de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE; aproximadamente al 80 % en acetato de butilo, contenido de hidroxilo según la norma 53 240/2 aproximadamente al 3,8 %.

Desmodur® N 3600: poliisocianurato alifático de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE; al 100 % en peso, con un contenido de NCO según la norma EN ISO 11909 del 23 % en peso.

Desmodur® N 3390 BA: poliisocianurato alifático de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE; al 90 % en peso en n-acetato de butilo con un contenido de NCO según la norma EN ISO 11909 del 19,6 % en peso.

La determinación del índice de hidroxilo (índice de OH) tuvo lugar según la norma DIN 53240-2.

La determinación de la viscosidad tuvo lugar por medio de un viscosímetro de rotación "MCR 51" de la empresa Paar, Alemania según la norma DIN EN ISO 3219.

La determinación del índice de acidez tuvo lugar según la norma DIN EN ISO 2114.

La determinación del índice colorimétrico (APHA) tuvo lugar según la norma DIN EN 1557.

- 5 **Ejemplo 1: Oligocarbonatodiol A1** Producción de un oligocarbonatodiol alifático a base de 1,6-hexanodiol / 1,4-butanodiol con un peso molecular ponderado medio de 2.000 g/mol

En un reactor de presión de 6 l con cabeza de destilación, agitador y depósito se dispusieron previamente 1.390 g de 1,4-butanodiol, 608 g de 1,6-hexanodiol con 0,7 g de acetilacetato de itrio (III) así como 914 g de dimetilcarbonato a 80 °C. A continuación se calentó bajo atmósfera de nitrógeno la mezcla de reacción en 2 h hasta 150 °C y se mantuvo así con agitación y reflujo durante 2 h aumentando la presión hasta 390 kPa (absoluta). Después se eliminaron por destilación el producto de descomposición metanol en mezcla con dimetilcarbonato, reduciéndose la presión en el plazo de 4 h de manera continua en, en total 220 kPa. A continuación se finalizó el proceso de destilación y se dosificaron 914 g más de dimetilcarbonato a 150 °C a la mezcla de reacción y se mantuvo así con agitación y reflujo durante 2 h, aumentando la presión hasta 390 kPa (absoluta). Después se eliminó por destilación de nuevo el producto de descomposición metanol en mezcla con dimetilcarbonato, reduciéndose la presión en el plazo de 4 h de manera continua en, en total, 220 kPa. A continuación se finalizó el proceso de destilación y se dosificaron 782 g más de dimetilcarbonato a 150 °C a la mezcla de reacción y se mantuvo así con agitación y reflujo durante 2 h, aumentando la presión hasta 350 kPa (absoluta). Después se eliminó por destilación de nuevo el producto de descomposición metanol en mezcla con dimetilcarbonato, reduciéndose la presión en el plazo de 2 h hasta 180 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h con agitación. A continuación de esto se redujo la temperatura hasta 130 °C y se introdujo una corriente de nitrógeno (5 l/h) a través de la mezcla de reacción, mientras que la presión se redujo hasta 2 kPa. Después se aumentó la temperatura en el plazo de 4 h hasta 180 °C y se mantuvo así durante 6 h. A este respecto tuvo lugar la eliminación adicional de metanol en mezcla con dimetilcarbonato a partir de la mezcla de reacción.

Después de la ventilación y enfriamiento de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se obtuvo un oligocarbonatodiol incoloro, de tipo ceroso, con los siguientes datos característicos:

$M_n = 1.968$ g/mol; índice de OH = 57 mg de KOH/g; viscosidad: 3.513 mPa·s a 75 °C, índice de color según Hazen: 47 APHA.

- 30 **Ejemplo 2: Oligocarbonatodiol A2** Producción de un oligocarbonatodiol alifático a base de 3-metil-1,5-pentanodiol con un peso molecular ponderado medio de 650 g/mol

Modo de proceder como en el ejemplo 1, disponiéndose previamente en lugar de 1,6-hexanodiol 34.092 g de 3-metil-1,5-pentanodiol y 8,0 g de acetilacetato de itrio (III) en reactor de presión de 60 l y añadiéndose dimetilcarbonato en tres etapas en respectivamente dos veces 10.223 g y una vez 7.147 g.

- 35 Se obtuvo un oligocarbonatodiol líquido, incoloro con los siguientes datos característicos: $M_n = 675$ g/mol; índice de OH = 166,0 mg de KOH/g; viscosidad: 4.146 mPa·s a 23 °C, índice de color según Hazen: 17 APHA.

Ejemplo 3: Oligocarbonatodiol A3

Producción de un oligocarbonatodiol alifático a base de politetrahydrofurano 250 (peso molecular 250 g/mol) con un peso molecular ponderado medio de 1.000 g/mol

- 40 Modo de proceder como en el ejemplo 1, disponiéndose previamente en lugar de 1,6-hexanodiol 3.259 g de politetrahydrofurano 250 y 0,7 g de acetilacetato de itrio (III) en un reactor de presión de 6 l y se añadió dimetilcarbonato en tres etapas en respectivamente dos veces 439 g y una vez 376 g.

Se obtuvo un oligocarbonatodiol líquido, incoloro con los siguientes datos característicos: $M_n = 1.002$ g/mol; índice de OH = 112 mg de KOH/g; viscosidad: 1.360 mPa·s a 23 °C, índice de color según Hazen: 13 APHA.

- 45 **Ejemplo 4: Oligocarbonatodiol A4**

Producción de un oligocarbonatodiol alifático a base de ciclohexandimetanol y 1,4-butanodiol con un peso molecular ponderado medio de 500 g/mol

- 50 Modo de proceder como en el ejemplo 1, disponiéndose previamente en lugar de 1,6-hexanodiol 2.119 g de ciclohexano-1,4-dimetanol, 1.325 g de 1,4-butanodiol y 0,8 g de acetilacetato de itrio (III) en un reactor de presión de 6 l y añadiéndose dimetilcarbonato en tres etapas en respectivamente dos veces 1.012 g y una vez 867 g.

Se obtuvo un oligocarbonatodiol líquido, incoloro con los siguientes datos característicos: $M_n = 492$ g/mol; índice de OH = 228 mg de KOH/g; viscosidad: 87.700 mPa·s a 23 °C, índice de color según Hazen: 35 APHA.

Ejemplo 5: Oligoesterpoliol B1

Producción de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano

En un reactor de acuerdo con el ejemplo 1 se pesaron 3.155 g de trimetilolpropano, 1.345 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido de la caldera se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido de sólidos: 99,5 % en peso, viscosidad a 23 °C: 4.100 mPa·s, índice de acidez: 0,5 mg de KOH/g, índice de hidroxilo: 881 mg de KOH/g, contenido de hidroxilo: 26,7 % en peso, índice de color según Hazen: 44 APHA.

Ejemplo 6: Oligoesterpoliol B2

Producción de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano

En un reactor de acuerdo con el ejemplo 1 se pesaron 2.747 g de trimetilolpropano, 1.753 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido de la caldera se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido de sólidos: 99,5 % en peso, viscosidad a 23 °C: 3.300 mPa·s, índice de acidez: 1,0 mg de KOH/g, índice de hidroxilo: 766 mg de KOH/g, contenido de hidroxilo: 23,2 % en peso, índice de color según Hazen: 72 APHA.

Ejemplo 7: Oligoesterpoliol B3

Producción de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano

En un reactor de acuerdo con el ejemplo 1 se pesaron 1.977 g de trimetilolpropano, 2.523 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido de la caldera se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido de sólidos: 99,6 % en peso, viscosidad a 23 °C: 2.080 mPa·s, índice de acidez: 0,6 mg de KOH/g, índice de hidroxilo: 542 mg de KOH/g, contenido de hidroxilo: 16,4 % en peso, índice de color según Hazen: 48 APHA.

Ejemplo 8: Oligoesterpoliol B4

Producción de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano

En un reactor de acuerdo con el ejemplo 1 se pesaron 1.407 g de trimetilolpropano, 3.593 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido de la caldera se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido de sólidos: 100,0 % en peso, viscosidad a 23 °C: 1.730 mPa·s, índice de acidez: 0,5 mg de KOH/g, índice de hidroxilo: 356 mg de KOH/g, contenido de hidroxilo: 10,8 % en peso, índice de color según Hazen: 17 APHA.

Ejemplo 9: Oligoesterpoliol B5

Producción de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano

En un reactor de acuerdo con el ejemplo 1 se pesaron 737 g de trimetilolpropano, 3.763 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido de la caldera se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido de sólidos: 99,8 % en peso, viscosidad a 23 °C: 1.750 mPa·s, índice de acidez: 0,9 mg de KOH/g, índice de hidroxilo: 202 mg de KOH/g, contenido de hidroxilo: 6,1 % en peso, índice de color según Hazen: 28 APHA.

Ejemplo 10: Oligoesterpoliol B6

Producción de un oligoéster alifático a base de glicerol

En un reactor de acuerdo con el ejemplo 1 se pesaron 2.010 g de glicerol, 2.490 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido de la caldera se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido de sólidos: 100,0 % en peso, viscosidad a 23 °C: 980 mPa·s, índice de acidez: 1,2 mg de KOH/g, índice de hidroxilo: 811 mg de KOH/g, contenido de hidroxilo: 24,6 % en peso, índice de color según Hazen: 23 APHA.

Ejemplos 11 a 18**Producción de las combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la invención que se componen de A) y B)**

Los oligocarbonatodíoles A) y los oligoesterpolíoles B) se agitan en un matraz de vidrio de 1 litro bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora a 60 °C. Entonces se enfrían las mezclas de polioli obtenidas hasta temperatura ambiente, se determinan sus datos característicos y se tienen preparadas para los ejemplos de aplicación adicionales. Las composiciones en % en peso de resina sólida de los componentes de polioli de acuerdo con la invención AB4) y AB6 a AB8) se exponen en la tabla 1 y los datos característicos correspondientes se exponen en la tabla 2.

Tabla 1: Composiciones de las mezclas de polioli de acuerdo con la invención AB4 y AB6 bis AB8 en % en peso, con respecto a resina sólida.

Mezcla de polioli	AB4	AB6	AB7	AB8
componente a1	-	-	-	45,5
componente a2	33,3	25,0	-	-
componente a3	-	-	-	-
componente a4	-	-	40,0	-
componente b1	66,7	-	60,0	-
componente b2	-	75,0	-	-
componente b3	-	-	-	-
componente b4	-	-	-	54,5
componente b5	-	-	-	-
componente b6	-	-	-	-

Tabla 2: datos característicos de las mezclas de polioli de acuerdo con la invención AB4 y AB6 a AB8

Mezcla de polioli	AB4	AB6	AB7	AB8
contenido de sólidos [% en peso]	99,5	99,7	99,2	99,6
viscosidad a 23 °C [mPa·s]	4550	3690	10800	8140
índice de acidez [mg de KOH/g]	0,2	0,4	0,2	0,1
índice de OH [mg de KOH/g]	656	607	595	217
contenido de OH resina sólida [%]	18,8	18,4	18,0	6,6

Ejemplos 19 a 21:**Producción de poliácrlatos hidroxifuncionales C) (no de acuerdo con la invención)**

Estos poliácrlatopolíoles sirven como componente de combinación para las combinaciones de polioli de acuerdo con la invención AB), que se componen de los oligocarbonatopolíoles A) y los oligopolíesterpolíoles B).

Norma de producción para los copolímeros C1 a C3

En un reactor de presión de acero fino de 6 l con agitador, equipo de destilación, recipiente de depósito para mezcla monomérica e iniciador incluyendo bombas dosificadores así como regulación de temperatura automática se dispuso previamente una la Parte 1 y se calentó hasta la temperatura de polimerización deseada. Entonces se dosificaron mediante entradas separadas conjuntamente inicialmente la Parte 2 (mezcla monomérica) en 3 horas y la Parte 3 (disolución de iniciador) en 3,5 horas, manteniéndose la temperatura de polimerización constante (± 2 °C). A continuación se agitó posteriormente durante 60 minutos a la temperatura de polimerización. Entonces se enfrió hasta temperatura ambiente y se determinó el contenido de sólidos. Los copolímeros tendrán un contenido de sólidos de un 70 ± 1 %. En el caso de un contenido de sólidos de ≤ 68 % se activó posteriormente con un 5 % de la cantidad de iniciador original a 150 °C durante 30 minutos. En el caso de un contenido de sólidos entre el 68 y el 69 % se destiló hasta un 70 ± 1 %. Después se filtró el copolímero (Supra T5500, tamaño de poro 25 - 72 μm , Seitz-Filter-Werke GmbH, Bad Kreuznach, DE). Las composiciones de las Partes 1 a 3 y los datos característicos de los productos se exponen en la tabla 3.

Tabla 3:

Copolímero	C1	C2	C3
Parte 1			
acetato de butilo	-	-	25,00
nafta disolvente 100 ¹⁾	25,00	25,00	-
Parte 2			
estireno	10,79	11,89	27,44
metacrilato de hidroxietilo	21,81	21,81	23,00
acrilato de butilo	33,51	33,51	17,04
Polibutadieno Nisso [®] B 1000 ²⁾	0,95	-	-
Polibutadieno Lithene AL ³⁾	-	0,95	-
ácido acrílico	1,09	-	0,68
Parte 3			
peróxido de di-terc-butilo	2,84	2,84	2,84
acetato de butilo	-	-	4,00
nafta disolvente 100 ¹⁾	4,00	4,00	-
temperatura de polimerización, °C	160	160	170
Datos característicos			
contenido de sólidos [% en peso]	70,5	69,4	70,1
viscosidad a 23 °C [mPa·s]	3710	1140	3582
índice de acidez, forma de suministro [mg de KOH/g]	10,1	1,8	7,8
índice de OH, forma de suministro [mg de KOH/g]	91	93	97
contenido de OH, resina sólida [% en peso]	3,9	4,1	4,2
índice de color según Hazen, forma de suministro [APHA]	24	19	15
Todos los datos de cantidades han de entenderse como en % en peso.			
¹⁾ Producto comercial de DHC Solvent Chemie GmbH, D-45478 Mülheim an der Ruhr			
²⁾ Producto comercial de Nippon Soda, Japón			
³⁾ Producto comercial de Synthomer GmbH, Frankfurt/Main			

Ejemplos de aplicación:**Ejemplo 22:****5 Preparación de una laca madre (componente 22ABC)**

A 120,0 g de una mezcla de 36 g de poliol AB3 y 84 g de poliácrlatpoliol C2 se añadieron 1,4 g de Baysilone[®] OL 17 (disolución al 10 % en MPA; Borchers GmbH, Langenfeld), 2,8 g de Tinuvin[®] 292 (disolución al 50 % en MPA, Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH, Lampertheim), 4,2 g de Tinuvin[®] 382/4 (disolución al 50 % en MPA, Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH, Lampertheim), 1,4 g de Modaflow[®] (disolución al 1 % en MPA; Brenntag AG, Mülheim/R), 34,8 g de una mezcla 1: 1 de 1-metoxipropilacetato-2 y nafta disolvente 100 y se agitaron intensamente.

Preparación de la disolución de endurecedor (componente 22D)

A 43,4 g de Desmodur[®] N 3600 se añadieron 23,4 g de una mezcla 1: 1 de 1-metoxipropilacetat-2 y nafta disolvente 100 y se agitaron intensamente.

15 Ejemplos 23 - 25 y ejemplos de comparación V1 y V2:

Modo de proceder igual que en el ejemplo 22. Sin embargo se usaron las materias primas expuestas en la tabla 4 y tabla 5 (ejemplos de comparación V1 y V2).

Tabla 4:

Laca madre	23 ABC	24 ABC	25 ABC
Poliol AB (cantidad usada en g)	60 g de AB4	80 g e AB5	55 g de AB8
poliacrilato C (cantidad usada en g)	40 g de C2	20 g de C3	45 g de C1
pesada total [g]	100,0	100,0	100,0
Baysilone® OL 17 (10 % MPA) [g]	1,28	1,41	1,29
Tinuvin® 292 (50 % MPA) [g]	2,57	2,83	2,58
Tinuvin® 382/4 (50 % MPA) [g]	3,85	4,24	3,87
Modaflow® (1 % MPA) [g]	1,28	1,41	1,29
1-Metoxipropilacetat-2 / nafta disolvente 100 (1:1) [g]	42,31	56,47	42,81
endurecedor	23D	24D	25D
Desmodur® N 3600 [g]	122,35	-	-
Desmodur® N 3390 BA [g]	-	101,77	57,65
1-metoxipropilacetato-2 /nafta disolvente 100 (1:1) [g]	76,52	45,34	23,78

Tabla 5:

Ejemplo de comparación	V1	V2
Laca madre		
Desmophen® A 870 [g]	64,6	86,9
Desmophen® VP LS 2971 [g]	18,9	--
Baysilone® OL 17 (10 % de xileno) [g]	0,9	0,9
Tinuvin® 292 (10 % de xileno) [g]	9,1	9,1
Tinuvin® 1130 (10 % de xileno) [g]	18,1	18,1
Modaflow® (1 % de xileno) [g]	0,9	0,9
1-metoxipropilacetato-2 / nafta disolvente 100 (1:1) [g]	11,9	8,7
acetato de butilglicol [g]	--	3,6
Endurecedor		
Desmodur® N 3390 BA [g]	33,8	33,1
1-metoxipropilacetat-2 / nafta disolvente 100 (1:1) [g]	11,9	8,6

Mezclado de la laca madre con el endurecedor y aplicación:

- 5 Los componentes ABC (Laca madre) y D (Endurecedor) expuestos anteriormente se mezclaron en cada caso entre sí y se agitaron intensamente. A continuación se aplicaron las mezclas en cada caso con una pistola de aire sobre chapas Ciol Coat recubiertas previamente con laca de base negra, se ventilaron durante 10 min a temperatura ambiente y a continuación durante 30 min a 140 °C en la estufa de ventilación forzada. Se obtuvieron brillante, de alto brillo con un grosor de capa de película seca de aproximadamente 40 µm. Una visión general de las propiedades técnicas de laca determinadas de los recubrimientos está representada en la tabla 6.

10

Tabla 6: Propiedades técnicas de laca de recubrimientos

Ejemplo	22	23	24	25	Comparativo 1	Comparativo 2
Dureza al péndulo (s) de vidrio	183	175	169	178	182	197
FAM/xileno, 10 min	2/2	2/2	2/2	2/2	2/2	2/2
turbidez	10	9	9	10	11	10
resistencia al rayado						
brillo previo (20°)	88	86	89	88	91	92
brillo tras 10 ciclos (20°)	78	83	74	80	58	52
brillo residual rel. (%)	89	96	83	91	63	56
brillo tras 2 h a 60 °C reflujo	82	84	81	83	75	76
resistencia al rayado						
brillo residual rel. n. reflujo (%)	93	98	91	94	82	82
Resistencia a productos químicos						
pez	36	38	38	38	36	38
pancreatina	36	36	36	36	36	36
agua desionizada	43	46	45	44	40	44
NaOH ,1 %	42	46	44	42	42	42
H ₂ SO ₄ , 1 %	43	44	45	43	41	45

Métodos de ensayo:

Dureza al péndulo:

La dureza al péndulo se determinó de acuerdo con la norma DIN EN ISO 1522.

Resistencia frente a gasolina:

- 5 Ensayo con carburante de ensayo FAM según la norma 51 635, siguiendo VDA 621-412 (ensayo A 4.1.1 Y y 4.1.3 Y) y Xyol; duración de carga 10 min:

Resistencia al rayado:

- 10 La resistencia al rayado se determinó según la norma DIN 55668 – Método para el “ensayo de la resistencia al rayado de recubrimientos con un autolavado de laboratorio”. Medición del grado de brillo como valor de reflectómetro según la norma DIN 67 530 antes y después de la exposición a 10 elevaciones dobles así como de nuevo tras 2 h de almacenamiento a 60 °C (comportamiento de reflujo).

Resistencia a productos químicos:

- La resistencia a productos químicos se determinó según la norma DIN EN ISO 2812/5 (proyecto) en un horno de gradiente.
- 15 Los recubrimientos de acuerdo con la invención de acuerdo con los ejemplos 22 a 25 presentan una mejor resistencia al rayado, tanto antes como después del reflujo, que los ejemplos de comparación 1 y 2. La resistencia a productos químicos de los recubrimientos de acuerdo con la invención es en total, a este respecto, así mismo mejor que la de los dos ejemplos de comparación.

REIVINDICACIONES

1. Combinaciones de aglutinantes, que se componen de
 - A) del 20 al 50 % en peso de oligocarbonatopolioles alifáticos con un peso molecular ponderado medio M_n de 200 a 2.000 g/mol a base de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol o mezclas de los mismos,
 - B) del 80 al 50 % en peso de oligoesterpolioles alifáticos con un peso molecular ponderado medio M_n de 200 a 2.000 g/mol a base de ϵ -caprolactona y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de estos alcoholessumando las cantidades de A) y B) el 100 % en peso.
2. Agentes de recubrimiento que incluyen combinaciones de aglutinantes de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** contienen adicionalmente un componente de reticulación D).
3. Agentes de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizados por que** contienen adicionalmente un componente de poliactilato (C).
4. Agentes de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3, **caracterizados por que** como reticulador D) se usan resinas aminoplásticas.
5. Agentes de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 3, **caracterizados por que** como reticulador D) se usan poliisocianatos, que están dado el caso bloqueados, o mezclas de poliisocianatos con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodicyclohexilmetano.
6. Agentes de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizados por que** la relación de NCO/OH de los grupos NCO libres y dado el caso bloqueados con respecto a los grupos reactivos con isocianato es de 0,5 a 1,2.
7. Recubrimientos, que pueden obtenerse a partir de los agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 6.
8. Sustratos, recubiertos con recubrimientos de acuerdo con la reivindicación 7.