

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 953**

51 Int. Cl.:

C08G 69/44 (2006.01)

C08L 77/12 (2006.01)

C09D 177/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2010 PCT/EP2010/060355**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.01.2011 WO11007003**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2010 E 10734981 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2454312**

54 Título: **Resinas y composiciones de recubrimiento**

30 Prioridad:

16.07.2009 EP 09165660

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

18.07.2017

73 Titular/es:

**DSM IP ASSETS B.V. (100.0%)
Het Overloon 1
6411 TE Heerlen, NL**

72 Inventor/es:

**DERKS, FRANCISCUS JOHANNES MARIE y
WERF, VAN DER, JELLE BERNARDUS OTTO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 624 953 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

Resinas y composiciones de recubrimiento

5 La invención se refiere a resinas de poliésteramida que tienen una $T_g < 0\text{ }^\circ\text{C}$ y a aglutinantes que comprenden al menos una resina de poliésteramida tal opcionalmente mezclada con otras resinas, tales como resinas acrílicas y de poliéster. También se refiere a composiciones de recubrimiento de dos componentes que comprenden como primer componente un aglutinante que comprende al menos una poliésteramida según la invención y como segundo componente al menos un compuesto de reticulación como agente de curado. La invención se refiere además al proceso de preparación de la resina de poliésteramida, al proceso de recubrimiento de un sustrato con la composición de recubrimiento de dos componentes anterior, y a sustratos que tienen adheridos al mismo una composición de recubrimiento de la invención.

10 La presente invención también se refiere al uso de la resina de poliésteramida como (o en) un aglutinante adecuado para composiciones de recubrimiento de dos componentes en base disolvente o agua y finalmente la invención también incluye el uso de la resina de poliésteramida en un material de recubrimiento, adhesivo o composición de sellado.

15 En la industria de los recubrimientos hay una necesidad constante de recubrimientos resistentes mejorados para su uso en diferentes áreas de aplicación tales como restauración de vehículos, vehículos comerciales, equipo agrícola y de construcción (ACE), ferrocarril, industria general, protector, plásticos, etc.

20 Para cumplir los altos requisitos finales, están en uso composiciones de dos componentes dentro del área de aplicación de varios recubrimientos. Por composición de dos componentes se indica en el presente documento una combinación de diferentes componentes de recubrimiento que se preparan y guardan por separado y además siempre se tratan conjuntamente los unos con los otros y que se mezclan para formar una composición de recubrimiento justo antes de aplicar el recubrimiento. Las composiciones de componentes de este tipo son comunes, entre otros, en la preparación de últimas capas o imprimaciones.

25 Tales composiciones de dos componentes pueden comprender, por ejemplo, una resina alquídica o de poliéster con funcionalidad hidroxilo como aglutinante y un poliisocianato como compuesto de reticulación. Alternativamente, puede usarse una melamina/formaldehído, fenólicos o una resina de urea-formaldehído para recubrimientos de alto horneado / en horno.

30 Idealmente, tales composiciones de recubrimiento de dos componentes deben curar rápidamente (es decir, tener al menos una de las siguientes propiedades: tiempo corto libre de polvo, un tiempo corto libre de adhesividad y/o rápido secado en profundidad), mientras que al mismo tiempo retengan la procesabilidad durante el mayor tiempo posible (vida útil).

Sin embargo, la desventaja de las composiciones de dos componentes conocidas puede ser que el tiempo de secado puede ser demasiado lento y/o las características de dureza pueden ser insuficientes.

35 Además, desde el año 2007 nuevas normas requieren el desarrollo de nuevas composiciones de recubrimiento en las que la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (COV) tenga un valor máximo específico que dependa del área de aplicación deseada.

40 Sin embargo, las actuales premezclas acrílicas o acrílicas-poliéster usada para el mismo fin que están en conformidad con la reglamentación de COV son generalmente blandas o tiene un peso molecular bajo. Cuando se curan, el recubrimiento sigue siendo demasiado blando o pegajoso durante un largo tiempo debido a la baja T_g o a la insuficiente formación de red. La reacción de curado puede ser acelerada añadiendo más catalizador, pero esto puede acortar inaceptablemente la vida útil y también puede disminuir las propiedades de dureza finales.

45 Las resinas de poliésteramida son generalmente conocidas del documento WO 99/16810, que describe una amplia clase de resinas de poliésteramida en la que pueden elegirse todos los tipos de compuestos de partida para la síntesis de la resina de poliésteramida. Las resinas de poliésteramida resultantes de estas síntesis tienen, por tanto, propiedades muy diferentes, por ejemplo propiedades físicas diferentes como el peso molecular o la temperatura de transición vítrea (T_g), pero también propiedades químicas diferentes como, por ejemplo, su carácter hidrófilo o hidrófobo.

50 El documento WO 00/34354 se refiere a un sistema de dos componentes que comprende como el primer componente un polímero de condensación lineal o ramificado que contiene grupos éster y al menos un grupo amida en el esqueleto, que tiene al menos un grupo terminal de hidroxialquilamida, que tiene una masa molecular promedio en peso de $\geq 800\text{ g/mol}$ y que tiene un valor de hidroxilo de 20 a 400 mg de KOH/gramo de resina de poliésteramida y como el segundo componente un compuesto que es capaz de reaccionar con grupos hidroxilo. La T_g del polímero de condensación es de 0 a $90\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, tales resinas dan una viscosidad muy alta cuando se formulan recubrimientos que cumplen las últimas normas de COV, haciendo los recubrimientos difíciles de aplicar a las superficies.

55

El documento WO 2009-115588 se refiere a resinas de poliésteramida modificadas con ácido graso que comprenden al menos un componente seleccionado de diácidos α (alfa)- β (beta)-insaturados, alcanolaminas y 18 al 60 % en peso de ácidos grasos o sus derivados. Una desventaja de tales resinas es que los diácidos insaturados pueden conducir a reacción secundaria no deseada y/o a posible amarilleamiento de la resina.

5 Pueden usarse resinas de poliésteramida, por ejemplo, en composiciones de recubrimiento como parte de un aglutinante. Un aglutinante se define generalmente por ser la parte resinosa de una composición de recubrimiento. El aglutinante puede generalmente comprender una única resina, tal como la resina de poliésteramida de la invención, o una mezcla (combinación) de más resinas y opcionalmente una baja cantidad de un medio líquido.

10 Es el objetivo de la presente invención proporcionar una resina que tenga propiedades mejoradas que sea adecuada para composiciones de recubrimiento de dos componentes que cumplan las últimas normas de COV, que tenga al mismo tiempo una baja viscosidad para facilitar la aplicación de la composición de recubrimiento en forma de una película, y que la composición de dos componentes todavía produzca un recubrimiento que muestra al menos una de las siguientes propiedades: buena vida útil, buenas propiedades de secado tales como un tiempo corto libre de adhesividad, buenas propiedades de dureza, un alto contenido de sólidos y una buena resistencia a productos químicos.

15 La composición de recubrimiento de dos componentes que comprende la resina de poliésteramida de la invención proporciona así un equilibrio satisfactorio de propiedades de bajo contenido de disolvente orgánico volátil a la viscosidad de aplicación, una rápida velocidad de secado, que conduce a recubrimientos con buenas propiedades de aspecto y buena dureza. Además, la composición de recubrimiento debe también proporcionar recubrimientos curados que presenten otras propiedades tales como flexibilidad, resistencia al rayado, brillo, durabilidad y resistencia a productos químicos y radiación UV.

20 Es un objetivo de la presente invención que tal composición de recubrimiento de dos componentes pueda curarse térmicamente y/o con radiación actínica (en presencia de un fotoiniciador o catalizador adecuado). Radiación actínica en el presente documento significa radiación electromagnética tal como infrarrojos cercano, luz visible, radiación UV o rayos X, especialmente radiación UV, y radiación corpuscular tal como haces de electrones.

25 Sorprendentemente, las propiedades deseadas como se han descrito anteriormente se logran por una composición de recubrimiento de dos componentes que comprende como primer componente un aglutinante que comprende al menos una resina de poliésteramida particular como se describe más adelante y como segundo componente uno o más compuestos de reticulación como agente de curado.

30 Según la invención se proporciona una resina de poliésteramida que contiene grupos éster y al menos un grupo amida en el esqueleto, que tiene al menos un grupo terminal hidroxialquilamida y una $T_g < 0^\circ\text{C}$.

Opcionalmente, en una realización particular de la invención, las poliésteramidas de la invención pueden ser poliésteramidas ramificadas (preferentemente hiper-ramificadas).

35 Ejemplos de poliésteramidas ramificadas (preferentemente hiper-ramificadas) son polímeros de condensación (opcionalmente como polímeros enteros y/o polímeros parcialmente modificados) que comprenden al menos un grupo éster y al menos un grupo amida en el esqueleto de polímero, donde preferentemente el polímero comprende al menos un grupo terminal seleccionado de al menos uno de:

a) al menos un grupo beta-hidroxialquilamida, opcionalmente sustituido con al menos un beta-alquilo y/u opcionalmente que tiene una funcionalidad beta-hidroxialquilamida de 2 a 250

40 b) al menos un grupo ácido carboxílico conectado a un grupo alquilamida mediante un enlace éster;

c) al menos un grupo dialquilamida conectado mediante el esqueleto de polímero a una unidad derivada de una alquilamida, comprendiendo la conexión al menos un enlace éster;

d) al menos un grupo éster de β -hidroxilamida (preferentemente al menos dos);

45 e) al menos un grupo terminal heterocíclico conectado al esqueleto de polímero mediante una unidad derivada de una alquilamida, comprendiendo opcionalmente la conexión un grupo etileno opcionalmente sustituido y/o estando opcionalmente el polímero cuaternizado o protonado;

f) cualquier combinación de los grupos terminales a) a e); donde opcionalmente el polímero

i) tiene una masa molecular promedio en peso de > 800 g/mol;

ii) tiene un grado de polimerización superior a 19; y/o

50 iii) comprende un esqueleto de polímero que tiene al menos una unidad que comprende un enlace amida unido al grupo trimetilenaminometano

Pueden obtenerse poliésteramidas ramificadas (tales como aquellas descritas anteriormente):

A) haciendo reaccionar un anhídrido cíclico y una alcanolamina para formar una beta-hidroxiálquilamida, después de lo cual se obtiene una poliésteramida mediante policondensación.

5 B) haciendo reaccionar una alcanolamina y un anhídrido cíclico después de lo cual se obtiene un polímero mediante policondensación.

C)

10 (i) poniendo en contacto un monómero, oligómero o polímero con funcionalidad hidroxilo o amina con un primer exceso molar de un anhídrido de ácido carboxílico cíclico, para formar una mezcla de un éster con funcionalidad ácido, respectivamente una amida con funcionalidad ácido y un anhídrido de ácido carboxílico cíclico; y entonces

(ii) poniendo en contacto la mezcla de (i) con una cantidad de alcanodiolamina, en la que la cantidad es un segundo exceso molar con respecto al primer exceso molar.

15 Pueden prepararse poliésteramidas ramificadas por los métodos descritos en una o más de las siguientes publicaciones (y combinaciones de las mismas) y/o tener estructuras como se describen en las mismas. El contenido de estos documentos se incorpora por referencia. Los polímeros de poliésteramida ramificada con funcionalidad hidroxilo se describen en el documento WO99-016810. Los polímeros de poliésteramida ramificada con funcionalidad carboxi se describen en el documento WO00-056804. Los polímeros de poliésteramida ramificada con funcionalidad dialquilamida se describen en el documento WO00-058388. Los polímeros de poliésteramida ramificada con funcionalidad etoxi se describen en el documento WO03-037959. Las poliésteramidas ramificadas heterofuncionalizadas se describen en el documento WO07-098889. Las poliésteramidas ramificadas con funcionalidad amida secundaria se describen en el documento WO07-144189.

20 Se encontró que las composiciones de recubrimiento de dos componentes que comprenden resinas de poliésteramida según la invención tienen una baja viscosidad y son conforme a las normas de COV. Otra característica importante son las propiedades de desarrollo de dureza distintivas después del curado (a temperatura elevada), combinadas con una buena vida útil. La resina de poliésteramida también mejora la dureza final de la composición. La composición de dos componentes según la invención puede también tener un contenido de sólidos relativamente alto.

25 Otra ventaja es que las composiciones de recubrimiento pueden ser completamente curadas a temperaturas bajas y pueden así emplearse para el sector de la restauración automotriz. Incluso dado el curado de las composiciones de recubrimiento a temperaturas más bajas, curan rápidamente, mientras que al mismo tiempo retienen la procesabilidad durante un largo tiempo. Finalmente, cuando se usa como material de capa transparente sobre una capa de fondo, las composiciones de recubrimiento según la invención presentan adhesión sustancialmente mejorada a la capa de fondo.

30 Los términos resina, diácido, anhídrido, alcanolamina, aglutinante, recubrimiento, componente de reticulación, composición comprenden en el presente documento el singular y el plural.

35 El valor de ácido es generalmente mucho más bajo que el valor de hidroxilo para las resinas de poliésteramida según la invención. La cantidad de grupos ácido se determina por la valoración de grupos ácido / anhídrido por KOH. La cantidad de grupos ácido se expresa como el valor de ácido (AV) en mg de KOH/ g de resina de poliésteramida. El valor de ácido de la resina de poliésteramida según la invención generalmente oscila de 0 a 40 y preferentemente oscila de 0 a 20 mg de KOH/g de resina.

40 Dependiendo de la relación entre sus componentes, se obtiene una resina de poliésteramida con una cantidad más alta de grupos terminales hidroxilo que grupos terminales ácido. Estos grupos terminales se denominan algunas veces grupos terminales funcionales. La cantidad de grupos hidroxilo se determina por la valoración de los grupos hidroxilo con anhídrido acético y la retro-valoración con KOH. La cantidad de grupos hidroxilo se expresa como el valor de hidroxilo (valor de OH, OHV) en miligramos de KOH usados por g de resina de poliésteramida. Un valor de OH generalmente obtenido para las resinas de poliésteramida según la invención es de 40 a 200 mg de KOH/g. Se encontró que pueden obtenerse buenas propiedades de reticulación de la poliésteramida según la invención para un valor de OH de 40 a 200 mg de KOH/g, más preferentemente de 120 a 180 mg de KOH/g, y lo más preferentemente de 140 a 170 mg de KOH/g. Si el valor de OH es demasiado alto, la resina correspondiente tendrá una alta densidad de reticulación que produce una viscosidad alta que no es deseable. Si el valor de OH es demasiado bajo, habrá demasiadas moléculas que tienen solo un grupo OH (monofuncionales) o incluso que no tienen grupos OH (no funcionales), ya que el valor de OH está directamente relacionado con el número de grupos OH en las moléculas. Tales resinas tendrán una baja densidad de reticulación, formando una red débil con dureza más baja. Por tanto, es altamente preferido que la composición de resina esté sustancialmente libre de (por ejemplo, no contenga) moléculas que tengan menos de o igual a un grupo OH o funcionalidad.

5 El peso molecular promedio en número (Mn) de la resina de poliésteramida según la invención es preferentemente Mn ≤ 2000 g/mol, más preferentemente Mn ≤ 1500 g/mol, y lo más preferentemente Mn ≤ 1000 g/mol, para garantizar una baja viscosidad de la resina. Más preferentemente, el Mn está en el intervalo de 500 a 1500 g/mol, más preferentemente de 500 a 1000 g/mol. El valor de Mn se calcula contando la masa de la estructura de resina de poliésteramida promedio, determinada por la relación de los bloques constructivos que comprende.

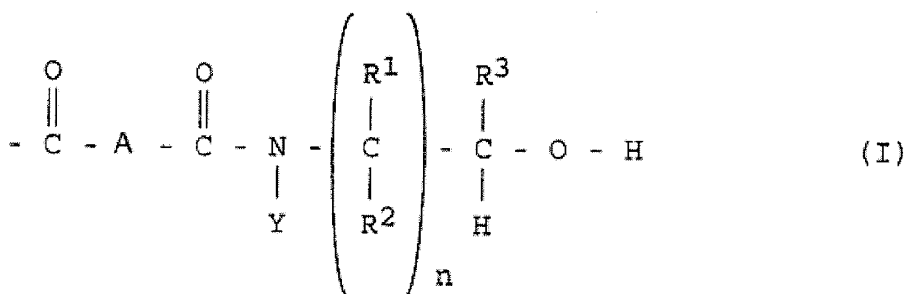
10 El índice de polidispersidad (PDI) es una medida de la distribución de masa molecular en una muestra de polímero dada. El índice de polidispersidad puede calcularse por división del peso molecular promedio en peso Mw entre el peso molecular promedio en número Mn. Indica la distribución de masas moleculares individuales en un lote de polímeros. El índice de polidispersidad tiene un valor que es siempre uno o más (es decir, Mw ≥ Mn), pero a medida que las cadenas de polímero se aproximan a longitud de cadena uniforme, el índice de polidispersidad se aproxima a la unidad (PDI → 1).

Preferentemente, el índice de polidispersidad de la poliésteramida según la invención oscila de 1,3 a 2,5 y más preferentemente de 1,5 a 2.

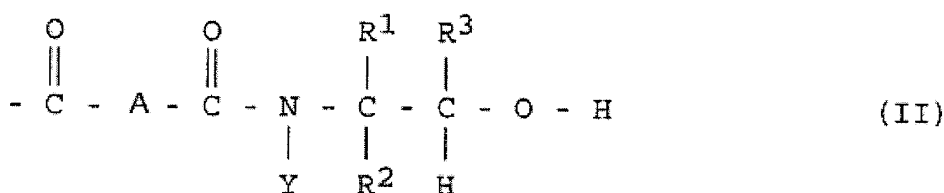
15 La temperatura de transición vítrea (Tg) de la resina de poliésteramida (como se mide por DSC) es generalmente inferior a 0 °C, preferentemente ≤ -1 °C, más preferentemente ≤ -15 °C. Convenientemente, la Tg de la resina de poliésteramida oscila de -50 a -5 °C, más convenientemente de -50 a -15 °C. Se ha encontrado que teniendo una Tg < 0 °C, la viscosidad de la resina de poliésteramida era más baja.

20 La resina de poliésteramida según la invención tiene preferentemente en el estado de 100 % de sólidos una viscosidad de ≤ 150 Pas a 50 °C. La velocidad de cizallamiento usada para medir la viscosidad de resina de poliésteramida al 100 % de la invención no es particularmente esencial, ya que la propia resina de poliésteramida tiene una viscosidad bastante constante.

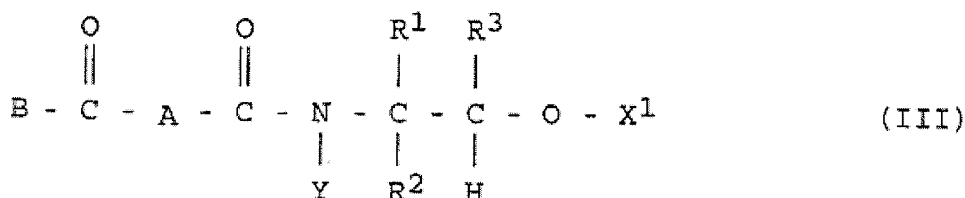
Preferentemente, la resina de poliésteramida según la invención contiene al menos dos grupos según la fórmula (I):



y más preferentemente la resina de poliésteramida contiene al menos dos grupos según la fórmula (II):



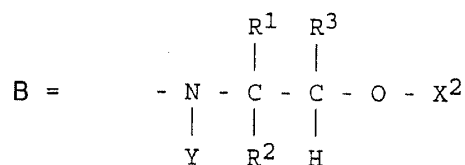
25 Según otra realización preferida de la invención, la resina de poliésteramida que contiene grupos hidroxialquilamida es un polímero según la fórmula (III):



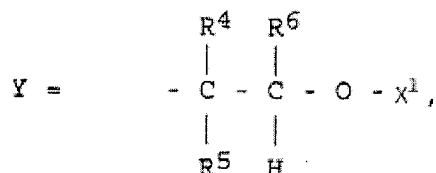
en la que para la fórmula anterior (I) a (III):

30 el enlace libre (aplicable para la fórmula (I) y (II)) se extiende al esqueleto de polímero;

A es un diradical arilo (C₆-C₂₄) opcionalmente sustituido o un diradical (ciclo)alquilo (C₂-C₂₄) alifático opcionalmente sustituido;

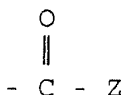


u OH



H o (ciclo)alquilo (C₁-C₂₀), o arilo (C₆-C₁₀);

- 5 X¹ es H o un grupo -CO-R⁷, -CO-A-CO-N(R⁸,R⁹), -CO-A-CO-OR¹⁰ o -NHet; X² = H, X¹ o



en la que Z=H, arilo (C₆-C₂₀) o alquilo (C₁-C₂₈)

R¹ a R⁶ son, independientemente entre sí, H, alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₇) o arilo (C₆-C₁₀);

R⁷ es alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₇) o arilo (C₆-C₁₀), o un radical de un polímero o un oligómero;

- 10 R⁸ y R⁹ son, independientemente entre sí, grupos alquilo (C₁-C₂₀) o arilo (C₆-C₁₀); o grupos alquilo (C₁-C₂₀) o arilo (C₆-C₁₀) sustituidos con un grupo que contiene al menos un heteroátomo o R⁸ y R⁹ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros en el que opcionalmente uno o varios átomos de C están sustituidos con -NH, -N-alquilo (C₁-C₂₀), -N-arilo, -O- o -S-;

R¹⁰ es alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₇) o arilo (C₆-C₁₀), o un radical de un polímero o un oligómero;

- 15 -NHet es un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno mono-, bi- o multicíclico unido mediante un átomo de nitrógeno al polímero que puede ser aromático o parcialmente o completamente hidrogenado y puede contener heteroátomos adicionales tales como nitrógeno, oxígeno o azufre y que puede estar opcionalmente sustituido;

n es un número entero de 1 a 4, preferentemente n = 1;

- 20 a condición de que no más de uno de X¹ y X² sea H, alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₇) o arilo (C₆-C₁₀); y en el que los grupos que contienen nitrógeno pueden estar cuaternizados o protonados.

En una realización, la resina de poliésteramida según la invención comprende al menos un grupo de la fórmula general (I) en la que R¹ a R⁶ son H.

En otra realización, la resina de poliésteramida según la invención comprende al menos un grupo de la fórmula general (I) en la que R¹, R², R⁴ y R⁵ son H y R³ y R⁶ son metilo.

- 25 En otra realización adicional, la resina de poliésteramida comprende X¹ es H, o -CO-R⁷, -CO-A-CO-N(R⁸,R⁹), -CO-A-CO-OR¹⁰ o -NHet.

- 30 En todas las realizaciones de la invención: el término arilo (C₆-C₁₀) indica restos de hidrocarburos aromáticos que tienen 6 a 10 átomos de carbono, particularmente fenilo, toliilo, xililo y naftilo; el término diradical de arilo (C₆-C₂₄) indica un resto divalente de un hidrocarburo aromático o hidroaromático que tiene 6 a 24 átomos de carbono, particularmente 1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno o naftileno, tetrahidro- o hexahidronaftileno o norborneno que puede estar sustituido, por ejemplo, con alquilo o alquenilo; el término alquilo (C₁-C₂₀) indica grupos alquilo lineales o ramificados que tienen hasta 20 átomos de carbono, particularmente metilo, etilo, propilo, isopropilo, n- butilo, sec-butilo y terc-butilo; el término cicloalquilo (C₃-C₇) indica grupos cicloalquilo que tienen 3 a 7 átomos de carbono, particularmente ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo; los grupos alquilo (C₁-C₂₀) pueden estar saturados o insaturados; el término diradical (ciclo)alquilo (C₂-C₂₄) indica un resto divalente de un (ciclo)hidrocarburo lineal o ramificado saturado que tiene 2 a 24 átomos de carbono, que puede estar sustituido con alquilo (C₁-C₂₀) o con alquenilo (C₂-C₂₀).

- 35 En todas las realizaciones de la invención, A puede estar saturado o insaturado; preferentemente, A está saturado. A puede estar opcionalmente sustituido, preferentemente con un grupo alquilo (C₁-C₂₀) o con alquenilo (C₂-C₂₀) tal

como metilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo, tetrapropenilo, tripropenilo o dodecenilo. Elecciones adecuadas para A son etileno, propileno, (alquil-)1,2-etileno, donde el alquilo se define como antes, (metil-)1,2-etilideno, 1,3-propileno, (metil-)1,2-ciclohexilo, (metil-)1,2-fenileno, 1,3-fenileno, 1,4-fenileno, 2,3-norbornilo, 2,3-norbornen-5-ilo, iso-butilo, butilo terciario, tetrahidro-1,2-fenileno o radical (metil-)1,2-ciclohex-4-enilo. Preferentemente, A es etileno, propileno o 1,2-ciclohexilo.

R^7 puede elegirse de, por ejemplo, un alquilo (C_1 - C_{20}) saturado o insaturado o cicloalquilo (C_3 - C_7), arilo (C_6 - C_{10}), un polímero o un oligómero. En todas las realizaciones de la invención, R^7 se elige preferentemente de grupos alquilo (C_1 - C_{20}) o un radical de un polímero o un oligómero. Ejemplos de polímeros adecuados son poliésteres, poliéteres, poli(capro)lactonas, poli(óxidos de etileno), metil éter de poli(óxido de propileno), politetrahidrofuranos, polisiliconas o fluoropolímeros u oligómeros. R^7 puede estar sustituido con, por ejemplo, grupos éster, grupos éter, grupos amida y grupos alcohol. La resina de poliésteramida puede comprender grupos R^7 iguales o diferentes.

Preferentemente, el resto R^7 que tiene hasta C_{18} átomos de carbono tanto en forma lineal como ramificada se elige de fenilo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, octilo, nonilo, iso-nonilo, decilo, versático-5 o versático-10 o 2-etilhexilo, o grupos derivados de ácidos grasos naturales tales como ácido graso de soja, ácido graso de coco o ácido graso de girasol. Si R^7 es un radical de un polímero o un oligómero, está seleccionado preferentemente de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o politetrahidrofurano.

Si R^8 y R^9 son grupos alquilo (C_1 - C_{20}), pueden estar sustituidos con sustituyentes que opcionalmente comprenden uno o más heteroátomos. Más preferentemente, R^8 y R^9 son grupos alquilo C_2 , C_3 o C_6 lineales en los que uno o varios átomos de C pueden estar sustituidos con sustituyentes que opcionalmente comprenden nitrógeno, oxígeno o azufre.

Así, R^8 y R^9 pueden estar sustituidos con un grupo seleccionado del grupo que consiste en grupos alcohol, éter, éster, cianuro, carbonato, uretano, urea, amida, imida, amina, imina o imidazol, oxima, sulfuro, tiol, tiourea, sulfona, sulfóxido, sulfato, fosfato, fosfina, óxido de fosfina, silano, silicona, silicato, flúor, cloro, bromo o yodo. Ejemplos de tales grupos $-N(R^8, R^9)$ son dimetilamino, dietilamino, dibutilamino, dioctilamino, etilhexil-metil (o etil)amino, di-(2-etilhexil)amino, diestearilamino, dialilamino, dicrotilamino, N-metil (o etil)alilamino, bis(dimetil (o etil)aminopropil)amino, bis(dimetil (o etil)aminohehexil)amino, bis(dimetil (o etil)aminoetil)amino, bis(trimetilsililpropil)amino, bis(trimetil (o trietil)etoxisililpropil)amino, bis(perfluorooctil)amino, bis(perfluorooctil-metil (o etil)amino, bis(metoxietil)amino, N-metil (o etil)metoxietilamino, bis(metoxi-2-propil)amino, bis(maleimidohexil)amino, bis(octenilsuccinimidopropil)amino, bis(hexahidroftalimidohexil)amino, difurfurilamino, diciano(m)etilamino y bis(difenilfosfinoetil)amino.

Preferentemente, R^8 y R^9 son grupos di-(alquil (C_1 - C_{20}))amino-alquilo (C_1 - C_{20}) tales como N,N-dimetilaminopropilo.

Ejemplos de grupos $-N(R^8, R^9)$ en los que R^8 y R^9 forman juntos un anillo N-heterocíclico son morfolino, tiomorfolino, piperidino, pirrolidino, N-metilpiperazino, (2-fenil)oxazolidino, tiazolidino, piperazino, 2,2,6,6-tetrametilpiperidino y di(bencil)amino.

En todas las realizaciones de la invención $-OR^{10}$ se deriva de un monómero, oligómero o polímero de funcionalidad hidroxil saturado o insaturado, R^{10} puede ser arilo, alquilo, cicloalquilo o el radical de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano, polisiliconas, fluoropolímeros o un oligómero de nailon. Preferentemente, R^{10} es un grupo alquilo (C_1 - C_{26}) opcionalmente sustituido o un radical de poli(óxido de etileno). Preferentemente, el grupo alquilo está seleccionado del grupo de fenilo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, octilo, nonilo, iso-nonilo, decilo, versático-5 o versático-10 o 2-etilhexilo o grupos derivados de ácidos grasos naturales tales como ácido graso de soja, ácido graso de coco o ácido graso de girasol.

Si R^{10} es un radical de un polímero o un oligómero, está seleccionado preferentemente de poli(óxido de etileno), metil éter de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), metil éter de poli(óxido de propileno) y/o politetrahidrofurano, en particular de metil éter de poli(óxido de etileno), metil éter de poli(óxido de propileno) y/o politetrahidrofurano.

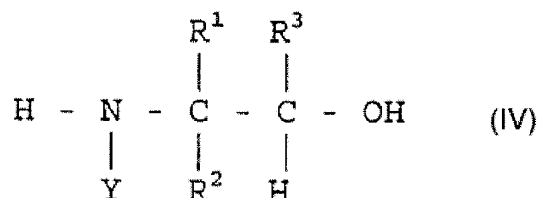
Si el residuo X^1 de la resina de poliésteramida de la invención se desarrolla mediante reacción con un ácido, R^7 es aplicable en la estructura de X^1 . Si el residuo se desarrolla mediante alcohol, R^{10} es aplicable en la estructura de X^1 . Los constituyentes de R^7 también son aplicables para R^{10} .

Ejemplos de compuestos heterocíclicos de los que el resto $-NHet$ puede derivarse son aquellos que tienen un átomo de hidrógeno lábil seleccionado de heterociclos mono-, bi- o multicíclicos sustituidos o sin sustituir tales como pirrol, pirazol, imidazol, pirazolona, indol, bencimidazol, isatina, oxazolidina, 2-oxazolidona, oxindol, triazol tal como 1,2,3-triazol o 1,2,4-triazol, tetrazol, pentazol, piridazinona, ácido barbitúrico, ácidos nucleicos y tales como citosina, uracilo, timina o tiouracilo, dioxopiperazina, quinazolinona, ftalazinona, purina, xantina, pterina, lactamas cíclicas tales como gamma-butirolactama o alfa-piperidona, o amidinas bicíclicas y derivados de los mismos. Opcionalmente, tales compuestos heterocíclicos pueden estar completa o parcialmente hidrogenados y pueden estar sustituidos. Sustituyentes adecuados, uno o varios, pueden seleccionarse independientemente del grupo de grupos alcohol, éter, éster, cianuro, amida, amina, imina, oxima, sulfuro, tiol, sulfona, sulfóxido, sulfato, fosfato, fosfina, óxido de fosfina,

silano, silicona, silicato, flúor, cloro, bromo o yodo o grupos carbonilo. Los preferidos son imidazol, bencimidazol, 1,2,4-triazol e hidantoína, opcionalmente sustituidos.

5 Las resinas de poliésteramida según la invención comprenden preferentemente al menos un grupo de la fórmula general (I) como se define anteriormente en la que X^1 y X^2 son, independientemente entre sí, un grupo $-\text{CO}-\text{A}-\text{CO}-\text{N}(\text{R}^8, \text{R}^9)$, $-\text{CO}-\text{A}-\text{CO}-\text{OR}^{10}$ o $-\text{NHet}$; y R^1 a R^6 , R^7 , R^8 , R^9 y $-\text{NHet}$ son como se definen antes, en los que los grupos que contienen nitrógeno pueden estar cuaternizados o protonados.

La resina de poliésteramida según la presente invención puede prepararse por policondensación de un compuesto de la fórmula general (IV):



10 en la que Y y R^1 a R^3 son como se han definido anteriormente.

Preferentemente, la resina de poliésteramida según la invención comprende:

- a) al menos un diácido y/o anhídrido;
 - b) al menos una alcanolamina y
 - 15 c) opcionalmente al menos un componente que provee a la resina de poliésteramida de grupos terminales funcionales diferentes de grupos OH; y
- en la que la relación de equivalentes de a) : b) es de 1,0 : 1,0 y 1,0 : 3.

Preferentemente, el componente a) comprende (más preferentemente consiste en) diácidos y/o anhídridos saturados y/o insaturados no reactivos. Diácidos y/o anhídridos insaturados reactivos pueden proporcionar amarilleamiento no deseado de la resina de poliésteramida y/o reacciones secundarias.

20 Según una realización preferida de la invención, se proporciona una resina de poliésteramida que contiene grupos éster y al menos un grupo amida en el esqueleto, que tiene al menos un grupo terminal de hidroxialquilamida, que tiene una $T_g < 0^\circ\text{C}$ y un $M_n \leq 2000$ g/mol, en la que la resina de poliésteramida comprende:

- a) al menos un diácido y/o anhídrido;
 - b) al menos una alcanolamina y
 - 25 c) opcionalmente al menos un componente que provee a la resina de poliésteramida de grupos terminales funcionales diferentes de grupos OH; y
- en la que la relación de equivalentes de a) : b) es de 1,0 : 1,0 y 1,0 : 3, preferentemente aproximadamente 1 : 3

La resina de poliésteramida según la invención puede tener, por tanto, una estructura que normalmente comprende:

30 a) al menos un diácido y/o su anhídrido como elementos estructurales; b) una alcanolamina como unidad de ramificación y opcionalmente grupos terminales de componente c). Por la variación de cada uno de los componentes estructurales anteriores son posibles una amplia variación de diferentes estructuras y funcionalidades y propiedades a medida.

Ejemplos de anhídridos adecuados de ácidos dicarboxílicos a) de fórmula $\text{A}(\text{COOH})_2$, en la que A tiene el mismo significado que en la fórmula (I) como se define antes, son, por ejemplo, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido dicarboxílico naftalénico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido 5-norborneno-2,3-dicarboxílico, anhídrido norborneno-2,3-dicarboxílico, anhídrido succínico, anhídrido 2-octen-1-il-succínico, anhídrido 2-nonen-1-il-succínico, anhídrido 2-decen-1-il-succínico, anhídrido 2-undecen-1-il-succínico, anhídrido 2-dodecen-1-il-succínico, anhídrido maleico, anhídrido (metil)succínico, anhídrido glutárico, anhídrido 4-metilftálico, anhídrido 4-metilhexahidroftálico, anhídrido 4-metiltetrahidroftálico, poli-isobutileno maleinizado, polibutadieno maleinizado y el éster alquílico maleinizado de un ácido graso insaturado.

35

40

Ejemplos de ácidos dicarboxílicos a) adecuados son ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido isoftálico y ácido tereftálico.

La alcanolamina b) puede ser una monoalcanolamina, una dialcanolamina, una trialcanolamina o una mezcla de las mismas.

Si se usan monoalcanolaminas en una de las posibles síntesis de resina, pueden obtenerse polímeros lineales con una funcionalidad de 2. Dependiendo de la aplicación deseada, puede elegirse un polímero lineal o uno completa o parcialmente ramificado, en cuyo caso el grado de ramificación puede establecerse mediante las alcanolaminas elegidas.

- 5 Ejemplos de monoalcanolaminas adecuadas incluyen etanolamina, 1-(m)etiletanolamina, n-butiletanolamina, 1-(m)etilisopropanolamina, isobutanolamina, β -ciclohexanolamina, n-butilisopropanolamina y n-propanolamina.

Si se desea una estructura ramificada, se usan di- o trialcanolaminas como el compuesto de partida.

- 10 Ejemplos de dialcanolaminas adecuadas son dietanolamina (DEA), bishidroximetilpropanoamina, 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-1,3-propanodiol, diisobutanolamina (bis-2-hidroxi-1-butil)amina), di- β -ciclohexanolamina y diisopropanolamina (bis-2-hidroxi-1-propil)amina) y aminoetilpropanodiol. Lo más preferentemente, se aplican la diisopropanolamina y dietanolamina.

Trialcanolamina adecuada es, por ejemplo, tris(hidroximetil)aminometano.

- 15 La resina de poliésteramida según la invención puede, aparte de los grupos OH proporcionados por el componente b), opcionalmente modificarse además para comprender al menos un grupo terminal funcional diferente mediante el componente c) construido en la molécula de resina de poliésteramida mediante diferentes mecanismos conocidos en la técnica, dependiendo del tipo de funcionalidad. Tal funcionalidad terminal puede reducir además la Tg de la resina de poliésteramida de la invención y permitir modificar la polaridad de la resina de manera que la resina sea más soluble en diversos medios líquidos. Tal funcionalidad terminal puede incluirse en la molécula de poliésteramida teniendo, por ejemplo, los componentes de partida de la resina de poliésteramida de la invención ellos mismos funcionalizados antes de hacerse reaccionar para preparar la resina de poliésteramida, o funcionalizando la resina de poliésteramida después de su preparación. Funcionalidades preferidas están seleccionadas de, pero no se limitan a, ácido carboxílico, ésteres, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), aminas, aminas terciarias, aminas cuaternarias, cíclicos, heterocíclicos, fenólicos y mezclas de los mismos. Lo más preferentemente, la funcionalidad terminal es un éster,
- 20

- 25 Según una realización preferida de la invención, la resina de poliésteramida tiene al menos dos grupos terminales de hidroxialquilamida.

- La resina de poliésteramida según la invención puede modificarse mediante la adición de monoácido. Con "monoácido" se indica un ácido carboxílico con un grupo ácido carboxílico disponible para la reacción con un grupo funcional adecuado en otra molécula. La adición del monoácido producirá la modificación de los grupos terminales funcionales presentes en la resina de poliésteramida como se prepara en el proceso descrito anteriormente.
- 30

Ejemplos de monoácidos adecuados son ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono que pueden usarse como mezclas.

Preferentemente, se usan ácido versático-5, ácido versático-10, ácido láurico o mezclas de cualquiera de ellos; más preferentemente, se usan ácido benzoico o ácido 2-etil-hexanoico o mezclas de los mismos.

- 35 Lo más preferentemente, el ácido es un ácido graso seleccionado de la lista que consiste en octanoico, isononanoico, decanoico, láurico, ácido versático-5, ácido versático-10 y mezclas de los mismos. Se encontró que los ácidos grasos anteriormente mencionados son especialmente preferidos ya que confieren una baja viscosidad a la resina de poliésteramida, una buena dureza al recubrimiento después del secado.

- 40 Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son ácidos carboxílicos monofuncionales monoméricos, oligoméricos o poliméricos tal como se han definido anteriormente para el resto R⁷.

- 45 Ácidos carboxílicos adecuados son, por ejemplo, ácidos alifáticos (C₁-C₂₀) saturados, ácidos grasos (C₁-C₂₀) insaturados, ácidos aromáticos y ácidos α,β -insaturados o ácidos grasos naturales. Ejemplos de ácidos α,β -insaturados adecuados son ácido (met)acrílico, ácido crotonico y monoésteres o monoamidas de ácido itacónico, ácido maleico, ácido 12-hidroxiesteárico, ácido carboxílico de poliéter y ácido fumárico. Ácidos alifáticos saturados adecuados son, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido 2-etilhexanoico, ácido láurico y ácido esteárico. Ácidos aromáticos adecuados son, por ejemplo, ácido benzoico y ácido terc-butilbenzoico. Ejemplos de ácidos grasos naturales comprenden ácido graso de girasol, ácido graso de coco o ácido graso de soja.

- 50 Otros ejemplos de ácidos adecuados correspondientes al resto R⁷ son fenilo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, octilo, nonilo, iso-nonilo, decilo, versático o 2-etilhexilo o grupos derivados de ácidos grasos naturales tales como ácido graso de soja, ácido graso de coco o ácido graso de girasol. Otros ejemplos de alcoholes adecuados son poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) o politetrahidrofurano.

Ejemplos de alcoholes adecuados correspondientes al resto R¹⁰ para la construcción de la funcionalidad terminal de la resina de poliésteramida son alcoholes (C₁-C₁₈) tales como metanol, etanol, propanol, butanol, terc-butanol, 2-etilhexanol; alcoholes grasos tales como alcohol cetárico, alcohol cetílico, alcohol estearílico, Polychol 5; y

polímeros de funcionalidad hidroxilo como poli(óxido de etileno), monometil éter de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano, polisiliconas, fluoropolímeros o un oligómero de nailon. Preferentemente, se usan butanol o 2-etilhexanol.

5 Otros ejemplos de alcoholes adecuados correspondientes al resto R^{10} pueden ser arilo, alquilo, cicloalquilo o el radical de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), politetrahidrofurano, polisiliconas, fluoropolímeros o un oligómero de nailon. Preferentemente, R^{10} es un grupo alquilo (C_1 - C_{26}) opcionalmente sustituido, o un radical de poli(óxido de etileno). Preferentemente, el grupo alquilo está seleccionado del grupo de fenilo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butil o 2-etilhexilo o grupos derivados de ácidos grasos naturales tales como ácido graso de soja, ácido graso de coco o ácido graso de girasol.

10 Si R^{10} es un radical de un polímero o un oligómero, está seleccionado preferentemente de poli(óxido de etileno), metil éter de poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), metil éter de poli(óxido de propileno) y/o politetrahidrofurano, en particular de metil éter de poli(óxido de etileno), metil éter de poli(óxido de propileno) y/o politetrahidrofurano.

15 Según otra realización preferida, la resina de poliésteramida de funcionalidad hidroxilo se modifica para tener otra funcionalidad, por ejemplo, una funcionalidad isocianato, una funcionalidad ácido, una funcionalidad amina, una funcionalidad éster β -cetoacético o una funcionalidad éster α,β -insaturado. Por ejemplo, la resina de poliésteramida de funcionalidad hidroxilo puede reaccionar con un aminoácido para obtener la resina de funcionalidad amina. La resina de poliésteramida de funcionalidad hidroxilo también puede reaccionar con un diisocianato que contiene dos o más grupos isocianato con diferentes reactividades para obtener un polímero de funcionalidad isocianato. También es posible, por ejemplo, que la resina de poliésteramida de funcionalidad hidroxilo se (trans)esterifique con un ácido, por ejemplo un ácido acetoacético, un ácido que tiene insaturaciones tales como, por ejemplo, ácido (met)acrílico o un anhídrido, para obtener una funcionalidad de éster α,β -insaturado o éster β -cetoacético.

20 El segundo componente del sistema de dos componentes tiene que seleccionarse de compuestos capaces de reaccionar con dichas funcionalidades.

25 Compuestos adecuados para reaccionar con la resina de funcionalidad ácido son, por ejemplo, resinas epoxi o resinas de polivinilo que tienen grupos epoxi, dihidrazida de ácido adípico, poliaziridina o compuestos de funcionalidad ácido.

Compuestos adecuados para reaccionar con la resina de funcionalidad éster insaturado son, por ejemplo, aminas, β -cetoésteres, triacrilato de trimetilolpropano y glutardialdehído.

30 Compuestos adecuados para reaccionar con la resina de funcionalidad β -cetoéster son, por ejemplo, aminas (bloqueadas) y ésteres α,β -insaturados.

Compuestos adecuados para reaccionar con la resina de funcionalidad isocianato son, por ejemplo, compuestos de funcionalidad hidroxilo o amina.

35 Preferentemente del 20 al 80 % en peso de los grupos terminales de resina de poliésteramida están funcionalizados con grupos terminales de componente c).

La resina de poliésteramida según la invención puede estar en forma de una resina del 100 % de sólidos o puede diluirse con un medio líquido. Preferentemente, el medio líquido está seleccionado del grupo que consiste en disolventes orgánicos, agua y mezclas de los mismos.

40 Preferentemente, la mezcla de la resina de poliésteramida y el medio líquido tiene a temperatura ambiente ($T = 21 \pm 3$ °C, preferentemente 23 °C) una viscosidad de ≤ 800 mPa.s, más preferentemente ≤ 600 mPa.s y lo más preferentemente ≤ 400 mPa.s, especialmente preferentemente < 200 mPa.s y, por ejemplo, ≤ 100 mPa.s a una concentración de resina de poliésteramida del 70 % de sólidos en peso de la mezcla total. Preferentemente, el medio líquido es acetato de butilo.

45 La presente invención también se refiere a una disolución que comprende la resina de poliésteramida según la invención y al menos un disolvente (orgánico) para la resina de poliésteramida. Preferentemente, la resina de poliésteramida según la invención está sustancialmente, incluso más preferentemente, completamente disuelta en tal disolvente para dar una disolución. La disolución según la invención puede usarse ventajosamente, por ejemplo, como parte de la composición de aglutinante, para preparar composiciones de recubrimiento que se beneficiarán de la adición de resina de poliésteramida según la invención.

50 Se encontró sorprendentemente que una disolución según la invención conduce a una viscosidad en disolución más baja del aglutinante en comparación con aglutinantes generalmente conocidos (en la misma disolución). Esta viscosidad en disolución baja ofrece la posibilidad de añadir más aglutinante a una composición de recubrimiento sin que dé lugar a viscosidades altas inaceptables.

La ventaja de uso de la resina de poliésteramida según la invención en disolución es que puede combinarse y mezclarse más fácilmente con los otros componentes que constituyen la composición de recubrimiento de dos componentes. De esta forma es, por ejemplo, más fácil de ajustar la viscosidad de la disolución que contiene la resina de poliésteramida, de manera que la disolución se combine mejor con la composición de recubrimiento. Es una ventaja que la viscosidad pueda ajustarse de esta forma, ya que el aparato de mezcla puede manipular mejor componentes con viscosidades en el mismo intervalo.

La invención se refiere especialmente a una disolución que comprende al menos una resina de poliésteramida y un disolvente, por lo que la disolución tiene una viscosidad de ≤ 400 mPa.s a una concentración de resina de poliésteramida del 70 % sólidos en acetato de butilo.

Las resinas de poliésteramida basadas en agua según la invención también pueden prepararse por neutralización de resinas de poliésteramida de la invención que contienen grupos ácido con una amina adecuada y adición de agua y un disolvente, por ejemplo, butilglicol. Estas resinas de poliésteramida basadas en agua pueden reticularse con, por ejemplo, melamina/formaldehído disperso en agua o incluso soluble en agua, una resina de glicolurilo o un compuesto de poliisocianato dispersable en agua (bloqueado), por ejemplo, a una temperatura de 60 a 150 °C. La ventaja de las resinas de poliésteramida basadas en agua según la invención que tienen una baja Tg (inferior a 0 °C) es que puede haber menos o incluso ninguna necesidad de añadir co-disolvente, que es ventajoso debido a que el valor de COV se reduce de tal manera.

Según la invención, también se proporciona un aglutinante que comprende al menos una resina de poliésteramida según la invención.

El aglutinante, que es el primer componente básico de una composición de recubrimiento de dos componentes, puede ser la resina de poliésteramida según la invención, añadida tanto como una única resina como en forma de una mezcla con un medio líquido, preferentemente en forma de una disolución. Alternativamente, el aglutinante también puede ser una combinación de resinas que comprende al menos una resina de poliésteramida según la invención. Tales aglutinantes pueden usarse para formular, por ejemplo, composiciones de recubrimiento en base agua, composiciones de recubrimiento diluibles con agua y composiciones de recubrimiento en base disolvente (siendo todas las composiciones de dos componentes).

La mezcla puede contener las resinas de poliésteramida mezcladas con al menos otra resina en todas las relaciones posibles. Sin embargo, para cualquier tipo de un aglutinante tal que comprenda la resina de poliésteramida según la invención, como única resina o en una mezcla con al menos otra resina, se prefiere que el aglutinante resultante deba tener una viscosidad de ≤ 400 mPas.

Combinando las resinas de poliésteramida según la invención con otras resinas, especialmente con poliésteres y/o resinas de polivinilo, para formar un aglutinante en forma de una mezcla, pueden potenciarse adicionalmente las propiedades de aplicación de las composiciones de recubrimiento de dos componentes que comprenden tales aglutinantes. La adición del acrílico puede mejorar el color, desarrollo temprano dureza y aumentar la libertad para formular la resina total a las propiedades de aplicación deseadas específicas.

Según una realización preferida de la invención, la resina de poliésteramida puede mezclarse opcionalmente con una resina de poliéster.

La resina de poliéster para su uso en la mezcla de aglutinante puede obtenerse por esterificación de los diácidos y dioles estándar conocidos en la técnica.

La resina de poliéster puede prepararse por reacciones de condensación y/o de adición conocidas de elementos estructurales que tienen grupos funcionales formadores de éster. Ejemplos de grupos funcionales formadores de éster son grupos ácido carboxílico, grupos anhídrido carboxílico (cíclico), grupos éster carboxílico, grupos hidroxilo, grupos epóxido, grupos oxetano y grupos lactona. Con el fin de formar un poliéster, al menos una parte de los elementos estructurales usados debe tener una funcionalidad de al menos 2. Sin embargo, también pueden usarse elementos estructurales mono-funcionales y tri-funcionales o de funcionalidad más alta. Un valor de OH generalmente obtenido para las resinas de poliéster según la invención es de 40 a 300 mg de KOH/g y la funcionalidad hidroxilo es al menos 2. También se prefiere que la resina de poliéster sea un poliéster ramificado o dendrímérico. Se obtiene ramificación por elementos estructurales que tienen 3 o más grupos funcionales formadores de éster por molécula.

Preferentemente, la funcionalidad de hidroxilo está en el intervalo de 2 a 4, más preferentemente 2 a 3,5.

El valor de ácido de la resina de poliéster no es un parámetro particularmente crítico, pero generalmente oscila de 0 a 40 y oscila preferentemente de 0 a 20 mg de KOH/g de resina.

Con el fin de obtener un bajo contenido de diluyente orgánico volátil en la composición de recubrimiento a la viscosidad de aplicación, la resina de poliéster tiene adecuadamente un peso molecular promedio en número Mn inferior a 4.000, preferentemente inferior a 2.000, más preferentemente inferior a 1.600, lo más preferentemente de

500 a 1.200. La polidispersidad (Mw/Mn) de la resina de poliéster es adecuadamente inferior a 2,5, preferentemente inferior a 2, y más preferentemente inferior a 1,7.

Según una realización preferida de la invención, la resina de poliésteramida puede mezclarse opcionalmente con resinas de polivinilo de funcionalidad hidroxilo que tienen baja viscosidad y que dan propiedades de desarrollo de dureza superiores en composiciones de recubrimiento de dos componentes. Preferentemente, la resina de polivinilo es una resina de poliacrilato.

Monómeros adecuados para preparar la resina de polivinilo de funcionalidad hidroxilo son monómeros polimerizables etilénicamente insaturados, tales como monómeros (met)acrílicos y/o de vinilo. Ejemplos de tales monómeros comprenden: estireno, metilestireno, vinilestireno, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, amida acrílica, acetato de vinilo y/o cualquier mezcla de los mismos. También pueden usarse (met)acrilatos de alcoholes cíclicos, tales como (met)acrilato de ciclohexilo y/o (met)acrilato de isobornilo. La resina de polivinilo de funcionalidad hidroxilo también puede comprender cantidades menores (por ejemplo, hasta aproximadamente el 10 % de unidades polimerizadas) de monómeros poliinsaturados tales como metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano y similares.

La resina de polivinilo que contiene hidroxilo mezclada con la poliésteramida según la invención puede obtenerse polimerizando monómeros adecuados en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes y en presencia de al menos un iniciador de la polimerización. Los disolventes orgánicos e iniciadores de la polimerización empleados son aquellos que son habituales para la preparación de resinas de polivinilo.

Ejemplos de disolventes que pueden usarse para la polimerización para polivinilo son butilglicol, 2-metoxipropanol, n-butanol, metoxibutanol, n-propanol, monometil éter de etilenglicol, monoetil éter de etilenglicol, monobutil éter de etilenglicol, monometil éter de dietilenglicol, monoetil éter de dietilenglicol, dietil éter de dietilenglicol, monobutil éter de dietilenglicol, 2-hidroxipropionato de etilo y 3-metil-3-metoxibutanol, y derivados basados en propilenglicol, por ejemplo, etoxipropionato de etilo, metoxiacetato de propilo y similares, conocidos en la técnica. Como disolvente se prefiere emplear propionato de etoxietilo y acetato de butilo.

Ejemplos de iniciadores de la polimerización que pueden usarse son iniciadores que forman radicales libres, por ejemplo, peretilhexanoato de t-butilo, peróxido de benzoílo, azobisisobutironitrilo, hidroperóxido de cumeno, perbenzoato de t-butilo y similares. La polimerización se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 80 a 200 °C, preferentemente de 125 a 200 °C.

La cantidad y velocidad de adición del iniciador se elige preferentemente para dar una resina de polivinilo que tiene un peso molecular promedio en número Mn de 800 a 6000 g/mol, más preferentemente de 800 a 4000 g/mol, y lo más preferentemente de 1000 a 2500 g/mol

La resina de polivinilo obtenida tiene preferentemente un índice de OH de 40 a 230 mg de KOH/g, más preferentemente de 60 a 165 mg de KOH/g y lo más preferentemente de 100 a 200 mg de KOH/g

La resina de polivinilo obtenida tiene preferentemente un número de ácido de 0 a 50 mg de KOH/g, más preferentemente de 0 a 25 mg de KOH/g, y lo más preferentemente de 0 a 10 mg de KOH/g.

Con particular preferencia, la resina de polivinilo obtenida también tiene una temperatura de transición vítrea Tg (como se calcula por la ecuación de Fox basándose en la composición de monómero) de -40 a +70 °C, preferentemente de -10 a +50 °C.

La resina de polivinilo empleada según la invención puede mezclarse en cualquier relación con la poliésteramida según la invención. Se emplea habitualmente en las composiciones de recubrimiento en una cantidad del 10 al 90 % en peso de sólidos de resinas de polivinilo y de poliésteramida (calculada excluyendo el componente líquido tal como el disolvente), basado en el peso global de la composición de recubrimiento (incluyendo el componente líquido).

Según otra realización preferida de la invención, la resina de poliésteramida puede mezclarse opcionalmente con al menos una resina de poliéster y una resina de polivinilo de funcionalidad hidroxilo.

Según la invención, se proporciona una composición de recubrimiento de dos componentes que comprende como primer componente un aglutinante que comprende dicha resina de poliésteramida y como segundo componente al menos un compuesto de reticulación que es capaz de reaccionar con grupos hidroxilo o con otras funcionalidades comprendidas en la resina de poliésteramida.

Los componentes separados de la composición de dos componentes pueden mezclarse y aplicarse para formar una película a temperaturas de 20 a 180 °C.

La composición de recubrimiento de dos componentes que comprende la resina de poliésteramida según la invención puede usarse y aplicarse con o sin un disolvente orgánico volátil. Un disolvente orgánico volátil no se necesita en particular cuando se usan aglutinantes de peso molecular bajo, opcionalmente en combinación con uno o más diluyentes reactivos.

Preferentemente, la composición de recubrimiento de dos componentes que comprende la resina de poliésteramida según la invención comprende menos de 500 g/l de disolvente orgánico volátil basado en la composición total, más preferentemente menos de 480 g/l, y lo más preferentemente 420 g/l o menos.

5 El contenido no volátil de la composición de recubrimiento de dos componentes que comprende la resina de poliésteramida según la invención, normalmente denominado el contenido de sólidos, preferentemente es superior al 50 % en peso, basado en la composición total, más preferentemente superior al 54 % en peso, y lo más preferentemente superior al 60 % en peso.

10 Preferentemente, el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento de dos componentes está preferentemente dentro del intervalo del 50 al 100 % en peso y más preferentemente del 55 al 80 % en peso de la composición total de recubrimiento, de forma que el COV de las composiciones de dos componentes o de las formulaciones que comprenden tales composiciones de dos componentes asciende a 420 g/l o menos.

El primer componente de la composición de recubrimiento de dos componentes según la invención es el aglutinante como se ha descrito previamente.

15 Además, la composición de recubrimiento de dos componentes según la invención también comprende al menos un compuesto de reticulación capaz de reaccionar con grupos hidroxilo o con otras funcionalidades comprendidas en la resina de poliésteramida.

20 La composición según la invención puede comprender uno o más de un reticulante. El uno o más compuestos de reticulante pueden elegirse dependiendo de la naturaleza de la resina de poliésteramida de la invención u otras resinas en el aglutinante. Un reticulante adecuado cuando el aglutinante consiste solo en una o más resinas de poliésteramida es, por ejemplo, un reticulante basado en isocianato bloqueado interno.

25 Compuestos de reticulante adecuados capaces de reaccionar con grupos hidroxilo son, por ejemplo, compuestos que contienen un grupo isocianato, por ejemplo un diisocianato, compuestos que contienen un grupo metilolamina, compuestos que contienen un grupo anhídrido, compuestos que contienen un grupo silano y compuestos que contienen un grupo epoxi. Compuestos que contienen un grupo metilolamina adecuados son, por ejemplo, resinas de melamina, urea, benzoguanina o una resina de polivinilo que tiene grupos N-metilolamida.

El diisocianato puede ser un compuesto que contiene dos o más grupos isocianato con reactividades diferentes, por ejemplo un diisocianato alifático con un grupo isocianato estéricamente más accesible unido a un átomo de carbono primario y un grupo isocianato estéricamente menos accesible unido a un átomo de carbono terciario.

30 Reticulantes de funcionalidad isocianato adecuados para su uso en la composición de recubrimiento son compuestos de funcionalidad isocianato que comprenden al menos dos grupos isocianato. Preferentemente, el reticulante de funcionalidad isocianato es un poliisocianato, tal como un di-, tri- o tetra-isocianato alifático, cicloalifático o aromático. Ejemplos de diisocianatos incluyen 1,2-propilendiisocianato, trimetilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, 2,3-butilendiisocianato, hexametilendiisocianato, octametilendiisocianato, 2,2,4-trimetilhexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, $[\omega],[\omega]'$ -dipropiléterdiisocianato, 1,3-ciclopentanodiisocianato, 1,2-ciclohexanodiisocianato, 1,4-ciclohexanodiisocianato, isoforondiisocianato, 4-metil-1,3-diisocianatociclohexano, trans-vinilendiisocianato, dicitlohexil-metano-4,4'-diisocianato (Desmodur(R) W), toluenodiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)benceno, xililendiisocianato, $[\alpha],[\alpha],[\alpha],[\alpha]'$ -tetrametilxililendiisocianato (TMXD(R)), 1,5-dimetil-2,4-bis(2-isocianatoetil)benceno, 1,3,5-trietil-2,4-bis(isocianato-metil)benceno, 4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-dicloro-4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-difetil-4,4'-diisocianato-difenilo, 3,3'-dimetoxi-4,4'-diisocianato-difenilo, 4,4'-diisocianato-difenil-metano, 3,3'-dimetil-4,4'-diisocianato-difenilmetano y diisocianatonaftaleno. Ejemplos de triisocianatos incluyen 1,3,5-triisocianatobenceno, 2,4,6-triisocianatotolueno, 1,8-diisocianato-4-(isocianatometil)octano y lisina-triisocianato. También están incluidos aductos y oligómeros de poliisocianatos, por ejemplo biurets, isocianuratos, alofanatos, uretdionas, uretanos, y mezclas de los mismos. Ejemplos de tales oligómeros y aductos son el aducto de 2 moléculas de un diisocianato, por ejemplo hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato, con un diol tal como etilenglicol, el aducto de 3 moléculas de hexametilendiisocianato con 1 molécula de agua (disponible con la marca registrada Desmodur N de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilolpropano con 3 moléculas de toluenodiisocianato (disponible con la marca registrada Desmodur L de Bayer), el aducto de 1 molécula de trimetilolpropano con 3 moléculas de isoforondiisocianato, el aducto de 1 molécula de pentaeritritol con 4 moléculas de toluenodiisocianato, el aducto de 3 moles de m- $[\alpha],[\alpha],[\alpha],[\alpha]'$ -tetrametilxililendiisocianato con 1 mol de trimetilolpropano, el trímero de isocianurato de 1,6-diisocianatohexano, el trímero de isocianurato de isoforondiisocianato, el dímero de uretdiona de 1,6-diisocianatohexano, el biuret de 1,6-diisocianatohexano, el alofanato de 1,6-diisocianatohexano, y mezclas de los mismos. Además, son adecuados para su uso los (co)polímeros de monómeros de funcionalidad isocianato tales como $[\alpha],[\alpha]'$ -dimetil-m-isopropenilbencilisocianato.

55 Normalmente, se utiliza un catalizador promotor del curado conjuntamente con el agente de reticulación o de curado de isocianato. Catalizadores preferidos son, por ejemplo, organometálicos, adecuadamente dilaurato de dibutil-estaño, di-2-etilhexoato de dibutil-estaño, octoato de cinc, naftenato de cinc, acetilacetato de vanadio, acetilacetato de bismuto o circonio, en una cantidad de curado eficaz. Tales catalizadores son opcionales, por

ejemplo, temperatura y/o tiempo elevados pueden ser suficientes para curar la composición. Otros catalizadores adecuados preferidos son aminas terciarias.

La síntesis general de resinas de poliésteramida es conocida en el estado de la técnica, por ejemplo del documento WO 99/16810.

5 Según la presente invención se proporciona un proceso de preparación de una resina de poliésteramida según la invención, que comprende una primera etapa de hacer reaccionar por cualquier método conocido al menos un diácido y/o anhídrido (componente a) con al menos una dialcanolamina (componente b)); y una segunda etapa de la reacción de policondensación en la que tiene lugar la policondensación de monómeros de tipo AB2. Por tipo AB2 de estructura se indica en el presente documento que al menos dos elementos estructurales correspondientes al
10 componente b) se corresponden con una unidad estructural que es el componente a).

Antes o después de la segunda etapa de la reacción de policondensación, el componente c) que produce grupos terminales como se ha descrito anteriormente puede opcionalmente añadirse para tomar parte en la policondensación.

15 La primera etapa en el proceso de policondensación según la invención se realiza a una temperatura que es adecuada para que los componentes reaccionen, por tanto la temperatura puede variar si se usan componentes de partida diferentes. Sin embargo, el experto en la materia puede determinar fácilmente, por experimentación rutinaria, la mejor temperatura o intervalo de temperatura. Un intervalo de temperatura generalmente adecuado es de 20 a 140 °C. Preferentemente, se usa una temperatura de 40 a 100 °C. La temperatura para la segunda etapa también dependerá de los componentes elegidos y también puede ser fácilmente determinada por el experto. Un intervalo de
20 temperatura adecuado será de 120 a 180 °C, preferentemente de 130 a 170 °C. Opcionalmente, en una última etapa, los grupos terminales c) se incorporan bajo las mismas condiciones.

La resina de poliésteramida puede, por ejemplo, obtenerse en otro procedimiento mezclando un anhídrido cíclico y/o su diácido primero con los componentes de grupo terminal y a continuación una alcanolamina, a una temperatura de 20 a 100 °C, para formar una β -hidroxialquilamida, después de lo cual, preferentemente a una temperatura de 120 a 250 °C, se obtiene una resina de poliésteramida mediante policondensación con agua que se elimina mediante
25 destilación.

La eliminación de agua mediante destilación puede tener lugar a una presión de, por ejemplo, 1 bar, en un vacío o azeotrópicamente. Preferentemente, la eliminación mediante destilación tiene lugar azeotrópicamente. Disolventes adecuados para eliminar el agua azeotrópicamente son xileno, tolueno, metilciclohexano, ciclohexano, metilciclopentano y metilisobutilcetona. Cuando se ha alcanzado el AV deseado, el disolvente puede eliminarse por
30 destilación a vacío.

La relación de equivalentes de (ácido y/o anhídrido) : alcanolamina (es decir, a) : b)) es generalmente de 1,0: 1,0 a 1,0: 3. Preferentemente, esta relación es de 1: 1,2 a 1: 2 y más preferentemente de 1: 1,3 a 1: 2. Se encontró que estos intervalos eran ventajosos para controlar el peso molecular (Mn) de la resina de poliésteramida de la invención, ya que los polímeros que tienen Mn demasiado bajo no comprenderán grupos amida y éster, y polímeros con un Mn demasiado alto tendrán una viscosidad demasiado alta.
35

La resina de poliésteramida según la invención también puede obtenerse mediante una reacción entre una alcanolamina, como por ejemplo se ha descrito anteriormente, y un compuesto que contiene un grupo ácido y un grupo ácido activado en lugar del compuesto de anhídrido a), después de que se obtenga una resina de poliésteramida mediante policondensación.
40

Ejemplos de compuestos adecuados que contienen un grupo ácido y un grupo ácido activado son ésteres alquílicos, tales como, por ejemplo, adipato de mono(m)etilo y sebacato de mono(m)etilo, anhídridos y tioésteres.

Además de los grupos β -hidroxialquilamida, la resina de poliésteramida también puede contener grupos carboxilo, en cantidades de 0,01 a 2,0 mg de equivalente/gramo de resina. El número de ácidos carboxílicos presentes en la resina de poliésteramida puede controlarse mediante la relación anhídrido/alcanolamina y mediante el grado de conversión. Si se usa un exceso de alcanolamina y la reacción es casi completa, normalmente están presentes menos de 0,2 mg de equivalente de ácido/gramo de resina de poliésteramida. Si están presentes grupos carboxilo, en una etapa posterior pueden reaccionar con compuestos que contienen uno o más grupos que pueden reaccionar con ácido carboxílico, tales como, por ejemplo, grupos epoxi o grupos β -hidroxialquilamida. La cantidad de ácido carboxílico es preferentemente tan baja como sea posible, por ejemplo de 0,01 a 0,2 mg de equivalente/gramo de resina de poliésteramida.
45
50

Otra forma de incorporar funcionalidad carboxílica en la resina de poliésteramida es haciendo reaccionar una resina de poliésteramida de funcionalidad OH con un anhídrido en el que por apertura de anillo del anhídrido se produce una funcionalidad de éster carboxílico.

55 El grado de ramificación y la funcionalidad de la resina de poliésteramida dependen de los materiales de partida y el peso molecular de la resina de poliésteramida. La resina de poliésteramida según la invención es preferentemente

una imprimación o imprimación-tapaporos. Los materiales de recubrimiento según la invención se emplean preferentemente para la producción de últimas capas.

5 Si los materiales de recubrimiento según la invención se emplean como capas de fondo pigmentadas, entonces pueden recubrirse encima con los materiales de recubrimiento según la invención que no contienen pigmentos o se pigmentan solo con pigmentos transparentes, pero también pueden recubrirse encima con capas transparentes convencionales basadas en disolventes orgánicos, con capas transparentes acuosas o incluso con capas transparentes de polvo. Preferentemente, sin embargo, los materiales de recubrimiento según la invención se emplean como capas transparentes.

10 Cuando la composición se usa como capa transparente, se aplica sobre la capa de color que puede dar un estado libre de adhesividad y curarse o secarse por evaporación rápida durante un corto periodo antes de aplicar la capa transparente. En ese caso, la capa transparente forma la última capa de un recubrimiento de laca multi-capas tal como normalmente se aplica sobre el exterior de automóviles. La capa de base puede ser una capa de base en base agua o una capa de base en base disolvente. El acabado de capa de color/capa transparente se hornea entonces para proporcionar un acabado seco y curado.

15 La invención también se refiere a un sustrato y/o un artículo completa o parcialmente recubierto con un material de recubrimiento que comprende la resina de poliésteramida según la invención. A continuación, por sustrato se indica una superficie bidimensional, además de un artículo tridimensional.

20 La elección del sustrato no es particularmente crítica y generalmente dependerá del uso futuro del sustrato, por tanto, pueden usarse tanto sustratos orgánicos como inorgánicos. Ejemplos de sustratos son madera, cartón, papel, cuero, corcho, metal, plástico, material compuesto, cartón corrugado, conglomerado, vidrio, cerámica, piedra, hormigón, material sintético u otra capa de recubrimiento. La otra capa de recubrimiento puede estar comprendida de la composición de recubrimiento de la presente invención o puede ser una composición de recubrimiento diferente. También pueden usarse sustratos poliméricos termoestables y termoplásticos.

25 Preferentemente, los sustratos se usan como componentes para fabricar vehículos automotrices, que incluyen, pero no se limitan a, automóviles, camiones y tractores. Los sustratos pueden tener cualquier forma, pero son preferentemente en forma de componentes de carrocerías automotrices, tales como carrocerías (marcos); paneles de carrocerías que incluyen techos, capós, puertas y guardabarros; áreas oscilantes de metal pesadas, parachoques y/o tapicería para vehículos automotrices.

30 El sustrato o artículo recubierto con un material de recubrimiento que comprende la resina de poliésteramida según la invención generalmente se someterá a alguna forma de curado físico, térmico o por radiación.

35 Los materiales de recubrimiento aplicados pueden curarse muy eficazmente a una temperatura de, por ejemplo, de 0 a 60 °C. Si así se desea, los materiales de recubrimiento pueden curarse a temperaturas incluso más altas, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 60 a 150 °C. El curado puede llevarse a cabo a una temperatura elevada, por ejemplo, usando un horno, tal como un horno de gas o un horno eléctrico, o radiación de infrarrojos (cercano). El curado puede efectuarse para tener lugar en una etapa o es posible usar dos o más etapas de curado. Cuando se usan dos o más etapas es posible que en cada etapa se aplique la misma técnica o es posible que se usen técnicas diferentes, por ejemplo una combinación de curado térmico en combinación con curado por radiación. Antes del curado a temperatura elevada, la composición de recubrimiento aplicada puede opcionalmente someterse a una fase de evaporación.

40 En aplicaciones en coches nuevos (OEM), la composición puede normalmente hornearse a 100 a 150 °C durante aproximadamente 15 a 30 minutos para formar un recubrimiento de aproximadamente 2,5 a 75 micrómetros (0,1 a 3,0 milésimas de pulgada) de espesor.

45 Los materiales de recubrimiento que comprenden la resina de poliésteramida según la invención también pueden usarse para el curado a temperatura ambiente de, por ejemplo: imprimaciones, aplicaciones de recubrimiento protector y de mantenimiento que no necesitan temperaturas elevadas para el curado, tales como puentes, tuberías, grúas, plantas industriales o edificios, instalaciones de aceite y gas, o barcos. Las composiciones son particularmente adecuadas para el acabado y la restauración de automóviles y vehículos de transporte grandes, tales como trenes, camiones, autobuses y aviones, y para equipo agrícola y de construcción (conocidos como ACE).

50 Los materiales de recubrimiento pueden emplearse tanto para el acabado en la línea de producción como para la restauración de carrocerías de coches. Se emplean preferentemente, sin embargo, en el sector de la restauración. La restauración de vehículos es el proceso de aplicar una composición de recubrimiento a un vehículo a motor ya pintado (incluyendo motocicletas). La restauración es normalmente necesaria después de que un vehículo, particularmente vehículos de motor, haya estado implicado en un accidente o algunas veces para ocultar los efectos de la edad.

55 Las composiciones de recubrimiento deseadas también son preferentemente adecuadas para aplicaciones en horno en las que pequeñas o grandes partes automotrices se curan en horno a temperaturas inferiores a 120 °C, preferentemente inferiores a 80 °C, y lo más preferentemente inferiores a 60 °C.

Debe entenderse que el término composición de recubrimiento como se usa en el presente documento también incluye su uso como adhesivo o una composición de sellado.

La invención se aclarará con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Técnicas experimentales

5 Pesos moleculares

Los pesos moleculares citados en la presente solicitud (Mn) se calculan como se describe en la descripción

Viscosidad

10 Los valores de viscosidad de la resina de poliésteramida pueden medirse con un reómetro Physica MCR 301 usando un sistema de medición de cono/plato caracterizado por un diámetro de cono de 25 mm y un ángulo de cono de 1°, a una temperatura de 50 °C.

Los valores de viscosidad de la resina diluida en acetato de butilo se han medido con un medidor de viscosidad de Brookfield LVDV-II-PRO a 23 °C, usando el husillo 61 a 10 rpm.

15 Los valores de viscosidad medidos con la prueba de la copa DIN se usan para determinar la viscosidad de flujo de pinturas, barnices y productos similares usando el medidor de viscosidad de 4 mm de copa DIN (método interno de DSM WA 101, derivado de DIN 53211-87).

Temperatura de transición vítrea (Tg)

20 La Tg descrita en el presente documento se mide por calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un aparato DSC 821 de Mettler Toledo. La copa de DSC cerrada se calienta y se enfría a una tasa de 5 °C por minuto. La medición se realiza durante el intervalo de temperatura de -70 °C a 100 °C, basado en el método estándar descrito en ISO 11357-2)

COV

La determinación de COV se hizo como sigue: primero se mide el peso específico de la pintura (kg/m³); luego se midió el contenido de sólidos (%) y entonces se calculó el COV según la fórmula:

$$\text{COV en g/l} = ((100 - \text{contenido de sólidos}) * \text{densidad}) / 100$$

25 Método alternativo para determinar COV: ISO 11890-1: 2000(E).

La densidad de las composiciones se midió según ISO 2811-2: 1997(E).

El método para determinar el % de volátil fue según ISO 3251: 1993(E).

Vida útil

30 Se define la prueba de vida útil para determinar la capacidad de ser trabajada en términos de la viscosidad de una resina de dos componente después de que los dos componentes se hayan mezclado (método de prueba interno de DSM WA 106). Se mezclan en un frasco 100 ml gramos de los componentes a 23 °C. La viscosidad se mide en segundos usando un medidor de viscosidad de copa 4 DIN.

Dureza

35 Se determina la dureza con el péndulo de König como se describe en DIN 53157/1-87, donde un sustrato de vidrio recubierto se mide como números de oscilación, multiplicado por 1,4 como periodo de amortiguación en segundos.

Adhesividad

40 Directamente después de un periodo de curado de 30 minutos a 50 °C, el pulgar o la palma de la mano toca suavemente la superficie de la película. El grado de adhesividad se determina como completamente libre de adhesividad a una película húmeda (marcada como 0 a 5), DIN53230. El valor 0 se corresponde con recubrimiento completamente libre de adhesividad, valor 1 con muy ligeramente pegajoso, valor 2 con ligeramente pegajoso, valor 3 con pegajoso, valor 4 con muy pegajoso y valor 5 con película húmeda.

Ejemplo 1 - Preparación de resina de poliésteramida 1 según la invención

45 Se añadieron anhídrido hexahidroftálico (216 g), di-isopropanolamina (366 g), ácido láurico (304 g) y ácido versático-10 (186 g) a un reactor y se calentó a 150 °C, donde se aplicó suavemente presión reducida para eliminar el agua y permitir que la mezcla reaccionara. Después de aproximadamente seis horas, la mezcla se enfrió a 100, y entonces

se añadió acetato de butilo para diluir la resina de poliésteramida al 70 % de sólidos en peso. Se determinó que el valor de ácido de la resina de poliésteramida era inferior a 3 mg de KOH/g.

Ejemplo 2 - Preparación de resina de poliésteramida 2 según la invención

5 Se añadieron anhídrido hexahidroftálico (241 g), di-isopropanolamina (409 g), ácido láurico (211 g) y ácido versático-10 (186 g) a un reactor y reaccionaron como se describe en el Ejemplo 3 para obtener una resina de poliésteramida (70 % de sólidos) que tenía un valor de ácido inferior a 3 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo A - Preparación de resina de poliésteramida A

10 Se añadieron anhídrido hexahidroftálico (308 g), di-isopropanolamina (393), ácido láurico (200 g) y ácido versático-10 (181 g) a un reactor y reaccionaron como se describe en el Ejemplo 3 para obtener una resina de poliésteramida (70 % de sólidos) que tenía un valor de ácido inferior a 3 mg de KOH/g.

Ejemplo comparativo B - Preparación de resina de poliésteramida B

Se añadieron anhídrido hexahidroftálico (311 g), di-isopropanolamina (397), ácido láurico (118 g) y ácido versático-10 (247 g) a un reactor y reaccionaron como se describe en el Ejemplo 3 para obtener una resina de poliésteramida (70 % de sólidos) que tenía un valor de ácido inferior a 3 mg de KOH/g.

15 Composición de recubrimiento de dos componentes que comprende resina

Se mezclaron las resinas de poliésteramida de cada uno de los ejemplos anteriores (Ej. 1 y 2 y Comp A y B) con 0,2 % de dilaurato de dibutil-estaño (un catalizador) y Tolonate HDT LV (un compuesto de reticulación de Perstorp) en una relación molar de hidroxilo-isocianato igual. Después de evaporarse, se llevó a cabo curado por medio de 30 minutos a 50 °C, seguido de curado a temperatura ambiente (aproximadamente 21 °C).

20 La siguiente Tabla 1 describe los parámetros característicos determinados para la resina de poliésteramida de los ejemplos anteriores y para la composición de recubrimiento de dos componentes que comprende tal resina.

Tabla 1

Propiedades de la resina de poliésteramida pura	Ej. 1	Ej. 2	Comp A	Comp B
Tg (°C)	-27	-17	5	13
Relación a) : b)	1:2	1:2	1:1,5	1:1,5
Tipo de grupos terminales éster (I)	L, V10	L, V10	L, V10	L, V10
Funcionalidad OH	2,1	2,5	3,0	3,0
Valor de OH (mg de KOH/g)	137	172	126	123
Mn (calculado)	741	663	1052	1040
Viscosidad a 50 °C (Pas)	10	NM	>100	>100
Viscosidad en acetato de butilo (70 % de sólidos) a 21 °C (mPas)	110	93	900	>900
Propiedades de la composición de recubrimiento de dos componentes	Ej. 1	Ej. 2	Comp A	Comp B
Viscosidad (s) Prueba de copa DIN	17	17	17	16
COV (g/l)	370	400	445	454
Vida útil (s) Inicial	17	17	17	16
Vida útil (s) después de 30 minutos	21	32	18	17
Vida útil (s) después de 60 minutos	31	51	19	18
Dureza (s) directa después del curado	51	73	35	34
Dureza (s) después de 1 día	69	104	136	114
Adhesividad directamente después del curado	1	0	2	3

Nota a pie de página

(1) L = ácido láurico V10 = ácido versático-10

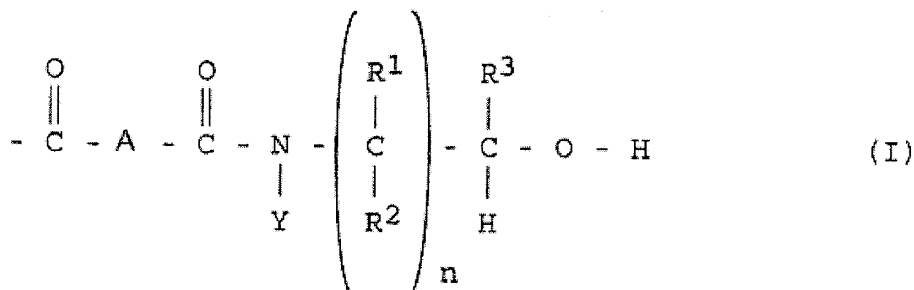
NM = no medido

La siguiente Tabla 2 describe parámetros característicos determinados para el producto comercialmente disponible Uralac SY942 F65 (disponible de DSM) = URALAC

Propiedades de la composición de recubrimiento de dos componentes	URALAC
Viscosidad (s) Prueba de copa DIN	27
COV (g/l)	420
Vida útil (s) Inicial	27
Vida útil (s) después de 30 minutos	68
Vida útil (s) después de 60 minutos	Gel
Dureza (s) directa después del curado	81
Dureza (s) después de 1 día	119
Adhesividad directamente después del curado	0

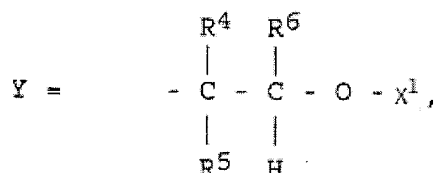
REIVINDICACIONES

1. Una resina de poliésteramida que contiene grupos éster y al menos un grupo amida en el esqueleto, caracterizada por que la resina tiene una Tg < 0 °C y al menos un grupo terminal hidroxialquilamida que tiene la estructura I



5 en la que el enlace libre se extiende al esqueleto de polímero;

A es un diradical arilo (C₆-C₂₄) opcionalmente sustituido o un diradical (ciclo)alquilo (C₂-C₂₄) alifático opcionalmente sustituido;



H o (ciclo)alquilo (C₁-C₂₀), o arilo (C₆-C₁₀);

10 X¹ es H o un grupo -CO-R⁷, -CO-A-CO-N(R⁸,R⁹), -CO-A-CO-OR¹⁰ o -NHet;

R¹ a R⁶ son, independientemente entre sí, H, alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₇) o arilo (C₆-C₁₀);

R⁷ es alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₇), arilo (C₆-C₁₀), o un radical de un polímero o un oligómero;

15 R⁸ y R⁹ son, independientemente entre sí, grupos alquilo (C₁-C₂₀) o arilo (C₆-C₁₀); o grupos alquilo (C₁-C₂₀) o arilo (C₆-C₁₀) sustituidos con un grupo que contiene al menos un heteroátomo o R⁸ y R⁹ junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos forman un anillo de 5 o 6 miembros en el que opcionalmente uno o varios átomos de C están sustituidos con -NH, -N-alquilo (C₁-C₂₀), -N-arilo, -O- o -S-;

R¹⁰ es alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₇) o arilo (C₆-C₁₀), o un radical de un polímero o un oligómero;

20 -NHet es un grupo heterociclilo mono-, bi- o multicíclico que contiene nitrógeno unido mediante un átomo de nitrógeno al polímero que puede ser aromático o parcialmente o completamente hidrogenado y puede contener heteroátomos adicionales tales como nitrógeno, oxígeno o azufre y que puede estar opcionalmente sustituido;

n es un número entero de 1 a 4, preferentemente n = 1;

en la que no más de uno de X¹ y X² es H, alquilo (C₁-C₂₀), cicloalquilo (C₃-C₇) o arilo (C₆-C₁₀); y

en la que los grupos que contienen nitrógeno pueden estar cuaternizados o protonados.

25 2. Una resina de poliésteramida según la reivindicación 1 que comprende:

a) al menos un diácido y/o anhídrido;

b) al menos una alcanolamina y

c) opcionalmente al menos un componente que provee a la resina de poliésteramida de grupos terminales funcionales diferentes de grupos OH,

30 en la que la relación de equivalentes de a) : b) es de 1,0 : 1,0 y 1,0 : 3.

3. Una resina de poliésteramida según las reivindicaciones 1 o 2 que comprende al menos una funcionalidad seleccionada del grupo que consiste en grupos ácido carboxílico, grupos éster, grupos poli(óxido de etileno), grupos poli(óxido de propileno), grupos amina, grupos amina terciaria, grupos amina cuaternaria, grupos cíclicos, grupos heterocíclicos, grupos fenólicos y mezclas de los mismos.

4. Una resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente c) es un ácido graso seleccionado de la lista que consiste en ácido octanoico, isononanoico, decanoico, láurico, versático-5, ácido versático-10 y mezclas de los mismos.
- 5 5. Una resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que tiene una funcionalidad de grupos reactivos de 2 a 6.
6. Una resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que $M_n \leq 2000$ Da.
7. Una resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que en el estado de 100 % de sólidos la viscosidad de la resina de poliésteramida es ≤ 150 Pas a 50 °C.
- 10 8. Una resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que tiene un valor de OH de 120 a 180 mg de KOH/g
9. La resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 diluida con un medio líquido, en la que el medio líquido está seleccionado del grupo que consiste en disolventes orgánicos, agua y mezclas de los mismos.
- 15 10. Una resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que la viscosidad de la resina de poliésteramida disuelta como 70 % en peso de sólidos en un medio líquido es ≤ 800 mPas, preferentemente ≤ 400 mPas, a temperatura ambiente.
11. Un proceso de preparación de la resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas:
- 20 i) hacer reaccionar al menos un diácido y/o su anhídrido a) con al menos una dialcanolamina b);
- ii) realizar una reacción de policondensación de los monómeros resultantes; y
- iii) opcionalmente añadir (antes o después de la etapa ii) de la reacción de policondensación), el componente c) para tomar parte en la policondensación.
12. Una composición de aglutinante que comprende la resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y opcionalmente al menos otra resina.
- 25 13. Una composición de aglutinante según la reivindicación 12, en la que la otra resina está seleccionada de una resina acrílica, una resina de poliéster y mezclas de las mismas.
14. Una composición de recubrimiento de dos componentes que comprende:
- 30 A) un primer componente que es una composición de aglutinante según las reivindicaciones 12 o 13 y
- B) un segundo componente que es al menos un compuesto de reticulación que es capaz de reaccionar con hidroxilo y/u otros grupos funcionales de la resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; y
- C) opcionalmente un catalizador.
15. Una composición de recubrimiento de dos componentes según la reivindicación 14 que comprende menos de 500 g/l de disolvente orgánico volátil basado en la composición total.
- 35 16. Un método de aplicación de una composición de recubrimiento según las reivindicaciones 14 o 15 a un sustrato o artículo, en el que la composición se aplica por técnicas convencionales tales como pulverización, recubrimiento con cuchilla, cepillado, inmersión, laminado, recubrimiento de flujo, recubrimiento con rodillo sobre el sustrato o artículo.
17. Un recubrimiento obtenido curando una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15.
- 40 18. Sustrato o artículo completa o parcialmente recubierto en el que un recubrimiento según las reivindicaciones 14 o 15 se aplica como una película al sustrato o artículo.
19. Uso de la resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en composiciones de recubrimiento de dos componentes.
- 45 20. Uso de la resina de poliésteramida según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y/o de las composiciones de recubrimiento de dos componentes según las reivindicaciones 14 o 15 en un material de recubrimiento, en una composición de adhesivo y/o en una composición de sellado.