

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 680 633**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 63/20 (2006.01)
C09D 175/06 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.03.2015 PCT/EP2015/054255**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15135779**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2015 E 15707140 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3116926**

54 Título: **Masas de revestimiento de secado rápido, elásticas duras, resistentes al rayado y estables**

30 Prioridad:

12.03.2014 EP 14159039
08.08.2014 EP 14180379

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.09.2018

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

SCHÄFER, HARALD;
TÜRPE, DAVID;
NEU, OLIVER;
ERHARDT, RAINER;
FLOJHAR, DANIEL;
PAUEN, THORSTEN;
STEINBRECHER, ANGELIKA MARIA y
HABERRECHT, MONIKA

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 680 633 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

Masas de revestimiento de secado rápido, elásticas duras, resistentes al rayado y estables

5 La presente invención se refiere a masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes de secado rápido, elásticas duras, resistentes al rayado y estables, a su uso y procedimiento para el revestimiento. Las masas de revestimiento contienen como componentes estructurales poliisocianato, poli(met)acrilatopoliol que contiene grupos hidroxilo, y determinados poliesterpoliols ramificados, que pueden obtenerse mediante policondensación de anhídrido hexahidroftálico, trimetilolpropano, y opcionalmente otros componentes.

10 Las masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes están ampliamente extendidas por ejemplo para el lacado en la industria del automóvil. A los lacados de este tipo se les exigen altos requerimientos entre otros en cuestión resistencia al rayado, flexibilidad, estabilidad y dureza. Para el procesamiento en caso del lacado es esencial un secado rápido, dado que éste permite un procesamiento acelerado de los sustratos lacados.

15 Las masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes, que contienen como aglutinante una combinación de poliacrilato-poliols y poliésteres híper-ramificados, se conocen por los documentos WO 2005/118677, WO 03/70843, WO 06/52982, WO 07/125029 y WO 07/125041. Los documentos no contienen ninguna indicación de un secado acelerado en presencia de poliésteres híper-ramificados. El documento WO 06/76715 divulga una mezcla de aglutinantes de poliéster híper-ramificado y poliacrilatopoliol. Como agente reticulador se usa acetato-butilato de celulosa.

20 El documento WO 04/94515 describe masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes de poliisocianato/poliacrilatopoliol/poliéster para lacas. Sin embargo no se da ninguna indicación de la ventaja de proporcionar el poliéster híper-ramificado o una relación seleccionada de grupos ácido con respecto a grupos hidroxilo. El documento WO 2010/76114 describe masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes de secado rápido que contienen una combinación de poliacrilatopoliols y poliésteres híper-ramificados. Las masas de revestimiento conocidas no son aún óptimas en todas las propiedades deseadas. La optimización de todas las propiedades deseadas (por ejemplo secado, desarrollo de dureza y dureza final sin pérdida de elasticidad, resistencia al rayado y estabilidad de los revestimientos) es un problema complejo, multidimensional. Si se mejora una propiedad, con frecuencia se reducen una o varias otras propiedades. Por tanto existía el objetivo de facilitar masas de revestimiento, con las que la integral, es decir la suma de todas las ventajas fuera lo más alta posible. En el documento EP 0705858 se describen poliesterpoliols y su uso como componente poliols en lacas de poliuretanos de dos componentes. Los poliesterpoliols están estructurados a partir de neopentilglicol, trimetilolpropano y anhídrido hexahidroftálico y tienen índices de acidez relativamente bajos de 5 a 30.

25 El objetivo de la presente invención era facilitar en particular masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes, que presentaran en comparación con otras masas de revestimiento de dos componentes un secado a ser posible mejorado, desarrollo de dureza y dureza final a ser posible buenos, a ser posible sin alterar la elasticidad, y resistencia al rayado y estabilidad a ser posible altas.

35 El objetivo se solucionó mediante masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes para sistemas a base de disolventes que contienen como componentes estructurales

- (A) al menos un poliisocianato, que puede obtenerse mediante reacción al menos de un isocianato monomérico,
- (B) al menos un poli(met)acrilatopoliol que contiene grupos hidroxilo y
- (C) al menos un poliesterpoliols ramificado, que puede obtenerse mediante policondensación de

- 40
- anhídrido hexahidroftálico,
 - trimetilolpropano,
 - opcionalmente al menos de otro di- o tri-ácido o sus derivados y
 - opcionalmente al menos de otro diol o triol

caracterizadas porque

- 45
- el índice de acidez del poliesterpoliols asciende a más de 30 mg de KOH/g con respecto al sólido
 - los grupos ácido e hidroxilo del poliesterpoliols se usan en una relación de mezcla molar de 1:1 a 1:1,95 (con respecto a las materias primas), preferentemente de 1:1,1 a 1:1,8 o de 1:1,2 a 1:1,6, y
 - en el poliesterpoliols se usan menos del 20 %, preferentemente menos del 10 % de diácido libre y/o de triácido libre de manera estequiométrica con respecto al anhídrido hexahidroftálico y
- 50
- en el poliesterol se usa menos del 20 %, preferentemente menos del 10 %, de manera especialmente preferente ningún tetra-alcohol de manera estequiométrica con respecto al anhídrido hexahidroftálico y

- (D) al menos un disolvente orgánico.

55 Las masas de revestimiento de acuerdo con la invención muestran en comparación con masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes comparables un perfil de propiedades optimizado en la suma de las propiedades deseadas, en particular con consideración de secado, desarrollo de dureza, dureza final, elasticidad, resistencia al rayado y estabilidad.

Las masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes están constituidas por dos componentes, de los cuales uno contiene al menos un poliisocianato, el segundo contiene al menos un polímero que contiene grupos hidroxilo. De acuerdo con esta invención a este respecto se trata de una mezcla de al menos un poli(met)acrilatopolíol y al menos un poliésterpolíol ramificado. Los poliisocianatos comprenden a este respecto oligo- y poliisocianatos.

- 5 Como sistemas a base de disolventes se entiende en el presente documento sistemas que contienen disolventes orgánicos en la mezcla de los dos componentes, o sea no son sistemas al 100 % ni lacas en polvo (sistemas sólidos a temperatura ambiente), y que no son sistemas a base de agua. Los sistemas a base de agua son aquéllos en los que se usa agua premeditadamente como disolvente relevante. Los sistemas a base de disolventes pueden contener bajas cantidades de agua de manera condicionada por el procedimiento por ejemplo a través del poliéster.
- 10 Éstas se encuentran, con respecto al poliéster en la forma de suministro, preferentemente en menos del 2 % en peso, de manera especialmente preferente por debajo del 1,0 % en peso, dependiendo del poliéster y su preparación en particular por debajo del 0,5 % en peso.

- La determinación de índices de hidroxilo de los poliésteres ramificados se basa en la norma DIN 53240-2:2007-11. En el cálculo se considera el índice de acidez. La determinación de índices de acidez de los poliésteres ramificados se realiza de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114:2000, procedimiento A.
- 15

Las indicaciones con respecto a la polidispersidad así como con respecto al peso molecular promediado en número y promediado en peso M_n y M_w se refieren en este caso, siempre que no se indique lo contrario, a mediciones mediante cromatografía de permeación en gel, usándose poli(metacrilato de metilo) como patrón y tetrahidrofurano como agente de elución con los parámetros mencionados en los ejemplos.

- 20 La temperatura de transición vítrea T_g , se determina en este documento, cuando no se indique lo contrario, de acuerdo con las instrucciones ASTM D3418-03 por medio de calorimetría de barrido diferencial, *differential scanning calorimetry* (DSC), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

Las viscosidades se indican en este documento a 23 °C de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219/A.3 en un sistema de cono-placa con una caída de la velocidad de 1000 s⁻¹, en caso de que no se observe lo contrario.

- 25 La denominación “(met)acrilo” y denominaciones similares representan de manera abreviada “acrilo o metacrilo”.

- Como componente (A) se usa al menos uno, por ejemplo de uno a tres, preferentemente de uno a dos y de manera especialmente preferente exactamente un poliisocianato, que puede obtenerse mediante reacción al menos de un isocianato monomérico. Los isocianatos monoméricos usados pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, preferentemente alifáticos o cicloalifáticos, lo que se designa en este documento de manera abreviada como (ciclo)alifático, prefiriéndose especialmente isocianatos alifáticos. Los isocianatos aromáticos son aquéllos que contienen al menos un sistema de anillo aromático, o sea tanto compuestos puramente aromáticos como también aralifáticos. Los isocianatos cicloalifáticos son aquéllos que contienen al menos un sistema de anillo cicloalifático. Los isocianatos alifáticos son aquéllos que contienen exclusivamente cadenas lineales o ramificadas, o sea compuestos acíclicos.
- 30

- 35 En el caso de los isocianatos monoméricos se trata preferentemente de diisocianatos, que llevan exactamente dos grupos isocianato.

Puede tratarse sin embargo en principio también de monoisocianatos con un grupo isocianato.

- Se tienen en consideración en principio también isocianatos superiores con en promedio más de 2 grupos isocianato. Para ello son adecuados por ejemplo triisocianatos tal como triisocianatononano, 2'-isocianatoetil-(2,6-diisocianatohexanoato), 2,4,6-triisocianatotolueno, trifenilmetanotriisocianato o 2,4,4'-triisocianatodifeniléter o las mezclas de di-, tri- y poliisocianatos superiores, que se obtienen por ejemplo mediante fosgenación de correspondientes condensados de anilina/formaldehído y representan polifenilpoliisocianatos que presentan puentes de metileno. Estos isocianatos monoméricos no presentan ningún producto de reacción esencial de los grupos isocianato consigo mismo.
- 40

- 45 En el caso de los isocianatos monoméricos se trata preferentemente de isocianatos con 4 a 20 átomos de C. Ejemplos de diisocianatos habituales con diisocianatos alifáticos tal como tetrametilendiisocianato, 1,5-pentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato (1,6-diisocianatohexano), octametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, derivados del lisindiisocianato, (por ejemplo hexanoato de metil- o etil-2,6-diisocianato), trimetilhexandiisocianato o tetrametilhexandiisocianato,
- 50 ciclodiisocianatos alifáticos tal como 1,4-, 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-(isocianatometil)ciclohexano (isoforondiisocianato), 1,3- o 1,4-bis(isocianatometil)ciclohexano o 2,4-, o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano así como mezclas de isómeros de 3 (o bien 4), 8 (o bien 9)-bis(isocianatometil)-tríciclo[5.2.1.02.6]decano, así como diisocianatos aromáticos tal como 2,4- o 2,6-tolulendiisocianato y sus mezclas de isómeros, m- o p-xilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano y sus mezclas de isómeros, 1,3- o 1,4-fenilendiisocianato, 1-cloro-2,4-fenilendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, difenilendiisocianato, 4,4'-diisocianato-3,3'-dimetildifenilo, 3-metil-di-fenilmetano-4,4'-diisocianato, tetrametilxililendiisocianato, 1,4-diisocianatobenceno o difeniléter-4,4'-diisocianato. Se prefieren
- 55

especialmente 1,6-hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)-ciclohexano, isoforondiisocianato y 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, prefiriéndose muy especialmente isoforondiisocianato y 1,6-hexametilen-diisocianato, prefiriéndose en particular 1,6-hexametilendiisocianato. Pueden existir también mezclas de los isocianatos mencionados.

- 5 El isoforondiisocianato se encuentra en la mayoría de los casos como una mezcla, y concretamente de los isómeros cis- y trans, por regla general en la relación de aprox. 60:40 a 80:20 (p/p), preferentemente en la relación de aprox. 70:30 a 75:25 y de manera especialmente preferente en la relación de aprox. 75:25. Puede encontrarse dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato igualmente como mezcla de los distintos isómeros cis y trans.

10 Para la presente invención pueden usarse tanto aquellos diisocianatos que se obtienen mediante fosgenación de las correspondientes aminas, como también aquéllos que se preparan sin el uso de fosgeno, es decir según procedimientos libres de fosgeno. Según las indicaciones de los documentos EP-A-0 126 299 (US 4 596 678), EP-A-126 300 (US 4 596 679) y EP-A-355 443 (US 5 087 739) por ejemplo pueden prepararse (ciclo)diisocianatos alifáticos, por ejemplo 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), diisocianatos alifáticos isoméricos con 6 átomos de carbono en el resto alquileo, 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano y 1-isocianato-3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (isoforondiisocianato o bien IPDI) mediante reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con por ejemplo urea y alcoholes para dar ésteres de ácidos biscarbámicos (ciclo)-alifáticos y su disociación térmica en los correspondientes diisocianatos y alcoholes. La síntesis se realiza en la mayoría de los casos de manera continua en un procedimiento de circulación y eventualmente en presencia de ésteres de ácido carbámico no sustituido en N, dialquilcarbonatos y otros productos secundarios atribuidos al proceso de reacción. Así los diisocianatos obtenidos presentan por regla general una proporción muy baja o incluso no medible de compuestos clorados, lo que es ventajoso por ejemplo en aplicaciones en la industria electrónica.

En una forma de realización de la presente invención presentan los isocianatos usados un contenido total en cloro hidrolizable de menos de 80 ppm, preferentemente menos de 30 ppm, y en particular menos de 25 ppm. Éste puede medirse por ejemplo mediante las instrucciones ASTM D4663-98.

- 25 Lógicamente pueden usarse también mezclas de aquellos isocianatos monoméricos que se han obtenido mediante reacción de las diaminas (ciclo)alifáticas con por ejemplo urea y alcoholes y disociación de los ésteres de ácido biscarbámico (ciclo)alifáticos obtenidos, con aquellos diisocianatos que se han obtenido mediante fosgenación de las correspondientes aminas.

30 Los poliisocianatos (A), para los cuales pueden oligomerizarse los isocianatos monoméricos, están caracterizados por regla general tal como sigue. La funcionalidad NCO promedio de tales compuestos asciende por regla general al menos a 1,8 y puede ascender a hasta 8, preferentemente a de 2 a 5 y de manera especialmente preferente a de 2,4 a 4. El contenido en grupos isocianato tras la oligomerización, calculado como NCO = 42 g/mol, asciende, cuando no se indique lo contrario, por regla general a del 5 % al 25 % en peso. Preferentemente en el caso de los poliisocianatos (A) se trata de los siguientes compuestos:

35 1) poliisocianatos que presentan grupos isocianuratos de diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos. Se prefieren especialmente según esto los correspondientes isocianato-isocianuratos alifáticos y/o cicloalifáticos y en particular aquéllos a base de hexametildiisocianato e isoforondiisocianato. En el caso de los isocianuratos existentes a este respecto se trata en particular de tris-isocianatoalquil- o bien tris-isocianatocicloalquil-isocianuratos, que representan trímeros cíclicos de los diisocianatos, o de mezclas con sus homólogos superiores, que presentan más de un anillo de isocianurato. Los isocianato-isocianuratos tienen en general un contenido en NCO del 10 al 30 % en peso, en particular del 15 % al 25 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,6 a 8.

45 2) poliisocianatos que presentan grupos uretdiona con grupos isocianato unidos de manera aromática, alifática y/o cicloalifática, preferentemente unidos de manera alifática y/o cicloalifática y en particular aquéllos derivados de hexametildiisocianato o isoforondiisocianato. En el caso de uretdionadiisocianatos se trata de productos de dimerización cíclicos de diisocianatos.

50 Los poliisocianatos que presentan grupos uretdiona se obtienen en el contexto de esta invención en mezcla con otros poliisocianatos, en particular los mencionados en 1). Para ello pueden hacerse reaccionar los diisocianatos en condiciones de reacción, en las que se forman tanto grupos uretdiona como también los otros poliisocianatos, o en primer lugar se forman los grupos uretdiona y se hacen reaccionar éstos a continuación para dar los otros poliisocianatos o se hacen reaccionar los diisocianatos en primer lugar para dar los otros poliisocianatos y a continuación se hacen reaccionar éstos para dar productos que contienen grupos uretdiona.

55 3) poliisocianatos que presentan grupos biuret con grupos isocianato unidos de manera aromática, cicloalifática o alifática, preferentemente de manera cicloalifática o alifática, en particular tris-(6-isocianatohexil)-biuret o sus mezclas con sus homólogos superiores. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret presentan preferentemente (en particular en el caso de HDI) un contenido en NCO del 18 % al 23,5 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,8 a 6.

4) poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato con grupos isocianato unidos de manera

- aromática, alifática o cicloalifática, preferentemente de manera alifática o cicloalifática, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de cantidades en exceso de diisocianato, por ejemplo hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato, con alcoholes mono- o polihidroxiados (A). Estos poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato tienen en general un contenido en NCO del 12 % al 24 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,3 a 4,5. Tales poliisocianatos que presentan grupos uretano y/o alofanato pueden prepararse de manera no catalizada o preferentemente en presencia de catalizadores, tal como por ejemplo carboxilatos de amonio o hidróxidos de amonio, o catalizadores de alofanatización, por ejemplo compuestos de Zn(II), en cada caso en presencia de alcoholes mono-, di- o polihidroxiados, preferentemente monohidroxiados.
- 5) poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintrona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos oxadiazintrona son accesibles a partir de diisocianato y dióxido de carbono.
- 6) poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona, preferentemente derivados de hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato. Tales poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona pueden prepararse a partir de diisocianatos por medio de catalizadores especiales. Éstos se encuentran habitualmente en una mezcla con poliisocianatos 1), eventualmente aún con 2) y / o 4).
- 7) poliisocianatos modificados con uretonimina.
- 8) poliisocianatos modificados con carbodiimida.
- 9) poliisocianatos híper-ramificados, tal como se conocen por ejemplo por el documento DE-A1 10013186 o DE-A1 10013187.
- 10) prepolímeros de poliuretano-poliisocianato, a partir de di- y/o poliisocianatos con alcoholes.
- 11) prepolímeros de poliurea-poliisocianato.
- 12) los poliisocianatos 1)-11), preferentemente 1), 3), 4) y 6) pueden transformarse tras su preparación en poliisocianatos que presentan grupos biuret o grupos uretano/alofanato con grupos isocianato unidos de manera aromática, cicloalifática o alifática, preferentemente de manera (ciclo)alifática. La formación de grupos biuret se realiza por ejemplo mediante adición de agua o reacción con aminas. La formación de grupos uretano y/o alofanato se realiza mediante reacción con alcoholes mono-, di- o polihidroxiados, preferentemente monohidroxiados, eventualmente en presencia de catalizadores adecuados. Estos poliisocianatos que presentan grupos biuret o grupos uretano/alofanato presentan en general un contenido en NCO del 18 % al 22 % en peso y una funcionalidad NCO promedio de 2,8 a 6.
- 13) poliisocianatos modificados de manera hidrófila, es decir poliisocianatos, que además de los grupos descritos en 1-12 contienen aquéllos que se producen formalmente mediante adición de moléculas con grupos reactivos frente a NCO y grupos de hidrofiliación a los grupos isocianato de moléculas anteriormente mencionadas. En caso de los últimos se trata de grupos no iónicos tal como alquil-poli(óxido de etileno) y/o iónicos, que se derivan de ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido sulfúrico o ácido sulfónico, o bien sus sales modificados de manera orgánica. Éstos pueden usarse en este caso de manera no típica sin embargo de acuerdo con la invención en sistemas a base de disolventes, en particular como un componente parcial del componente isocianato.
- 14) poliisocianatos modificados para aplicaciones de curado dual, *dual cure*, es decir poliisocianatos que además de los grupos descritos en 1-13 contienen aquéllos que se producen formalmente mediante adición de moléculas con grupos reactivos frente a NCO y grupos que pueden reticularse mediante radiación UV o actínica a los grupos isocianato de moléculas anteriormente mencionadas. En el caso de estas moléculas se trata por ejemplo de (met)acrilatos de hidroxialquilo y otros compuestos de hidroxivinilo.
- Los diisocianatos o poliisocianatos mencionados anteriormente pueden encontrarse también al menos parcialmente en forma bloqueada. Las clases de compuestos usadas para el bloqueo se han descrito en D. A. Wicks, Z. W. Wicks, *Progress in Organic Coatings*, 36, 148-172 (1999), 41, 1-83 (2001) así como 43, 131-140 (2001). Ejemplos de clases de compuestos usadas para el bloqueo son fenoles, imidazoles, triazoles, pirazoles, oximas, N-hidroxiimidias, ésteres de ácido hidroxibenzoico, aminas secundarias, lactamas, cetonas cíclicas CH-ácidas, ésteres de ácido malónico o acetoacetatos de alquilo.
- En una forma de realización preferente de la presente invención se selecciona el poliisocianato (A) del grupo que está constituido por isocianuratos, iminooxadiazindionas, biurets, uretdionas, uretanos y alofanatos, preferentemente del grupo que está constituido por isocianuratos, uretanos y alofanatos, de manera especialmente preferente del grupo que está constituido por isocianuratos y alofanatos, en particular se trata de un poliisocianato que contiene grupos isocianurato. En una forma de realización especialmente preferente se trata en el caso del poliisocianato (A) de poliisocianatos que contienen grupos isocianuratos de 1,6-hexametilendiisocianato. En otra forma de realización especialmente preferente se trata en el caso de poliisocianato (A) de una mezcla de poliisocianatos que contienen grupos isocianuratos de 1,6-hexametilendiisocianato y de isoforondiisocianato.

En una forma de realización especialmente preferente se trata en el caso del poliisocianato (A) de una mezcla que contiene poliisocianatos de baja viscosidad, preferentemente poliisocianatos que contienen grupos isocianuratos, con una viscosidad de 600-1500 mPa*s, en particular inferior a 1200 mPa*s, uretanos y/o alofanatos de baja viscosidad con una viscosidad de 200-1600 mPa*s, y/o poliisocianatos que contienen grupos iminooxadiazindiona.

5 El procedimiento para la preparación de los poliisocianatos puede realizarse tal como se describe en el documento WO 2005/087828 o tal como se describe en el documento WO 2008/068198, allí especialmente desde la página 20, línea 21 hasta página 27, línea 15, lo que es parte constituyente de la presente solicitud mediante referencia por el presente documento. La reacción por ejemplo puede interrumpirse, tal como se describe allí desde la página 31, línea 19 hasta la página 31, línea 31 y el procesamiento se realiza tal como se describe allí desde la página 31, línea 33 hasta la página 32, línea 40, lo que es parte constituyente de la presente solicitud mediante referencia por el presente documento. Como alternativa, la reacción puede interrumpirse también, tal como se describe en el documento WO 2005/087828 desde la página 11, línea 12 hasta la página 12, línea 5, lo que es parte constituyente de la presente solicitud mediante referencia por el presente documento. En caso de catalizadores térmicamente lábiles es además también posible interrumpir la reacción mediante calentamiento de la mezcla de reacción hasta una temperatura por encima de al menos 80 °C, preferentemente al menos 100 °C, de manera especialmente preferente al menos 120 °C. Para ello es suficiente por regla general ya el calentamiento de la mezcla de reacción, tal como es éste necesario para la separación del isocianato que no ha reaccionado mediante destilación en el procesamiento. Tanto en caso de catalizadores térmicamente no lábiles como también en caso de catalizadores térmicamente lábiles existe la posibilidad de interrumpir la reacción a temperaturas más bajas mediante adición de desactivadores. Los desactivadores adecuados son por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico, fosfatos orgánicos, tal como fosfato de dibutilo o fosfato de dietilhexilo, carbamatos tal como carbamato de hidroxialquilo o ácidos carboxílicos orgánicos. Estos compuestos se añaden puros o diluidos en concentración adecuada, que es necesaria para la interrupción de la reacción. Se prefieren fosfato de dibutilo o fosfato de dietilhexilo.

Los poliisocianatos o alofanatos de diisocianatos de baja viscosidad pueden prepararse por ejemplo también de manera correspondiente al documento WO 2005/087828. En el caso de los poliisocianatos de baja viscosidad se interrumpe la reacción con conversión más baja que en los ejemplos concretos del documento WO 2005/087828 térmicamente o mediante desactivadores químicos, por lo demás se conduce sin embargo de manera análoga. De esta manera pueden prepararse productos a base de hexametilendiisocianato con viscosidades por ejemplo de 900-1500 mPa*s, sin embargo también con viscosidades más bajas, preferentemente hasta 500 mPa*s. De manera análoga pueden prepararse también alofanatos con los mismos catalizadores, añadiéndose al monómero hexametilendiisocianato adicionalmente mono- y / o dialcoholes, preferentemente monoalcoholes C1-C18 y/o dialcoholes C2-C18. Preferentemente éstos son butanol, pentanol, 2-etil-hexanol, 1,3-hexanodiol, o bien 3,3,5-trimetilpentanodiol. Los monoalcoholes se añaden preferentemente en cantidades de hasta como máximo el 25 % con respecto al producto final. Las viscosidades de los productos de hexametilendiisocianato y monoalcohol se encuentran preferentemente en un intervalo de 200-1500 mPa*s. Éstos contienen de manera correspondiente a la composición habitual de los poliisocianatos 4) cantidades esenciales de isocianuratos, eventualmente también uretanos. De manera análoga pueden prepararse también poliisocianatos o alofanatos de diisocianatos de alta viscosidad por ejemplo de manera correspondiente al documento WO 2005/087828. En el caso de los poliisocianatos de alta viscosidad se interrumpe la reacción con conversión más alta que en los ejemplos concretos del documento WO 2005/087828 térmicamente o mediante desactivadores químicos. Preferentemente ascienden las viscosidades de poliisocianatos que se basan en hexametilendiisocianato a no más de 30 Pa*s. Es útil una dilución de los compuestos de alta viscosidad en disolventes.

En el caso del componente (B) se trata de al menos uno, por ejemplo de uno a cuatro, preferentemente de uno a tres, de manera especialmente preferente de uno a dos y de manera especialmente preferente exactamente un poli(met)acrilatopoliole que contiene grupos hidroxilo. A este respecto se trata en la mayoría de los casos de copolímeros de esencialmente ésteres de ácido (met)acrílico, por ejemplo (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀, con (met)acrilatos de hidroxialquilo, por ejemplo los ésteres de ácido mono(met)acrílico de 1,2-propanodiol, etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol, así como de estireno.

Éstos presentan preferentemente un peso molecular M_n (promedio en número), que puede determinarse según la cromatografía de permeación en gel, de 500 a 50.000 D, en particular de 500 a 10.000 D o de 500 a 5000 D. En una forma de realización preferente presentan éstos un peso molecular M_n de 800-2.000 D. Éstos últimos son en particular poli(met)acrilatopolioles tal como se usan éstos para lacas con bajos contenidos en sólidos. Los componentes (B) preferentes presentan índices de OH, medidos de acuerdo con la norma DIN 53240-2:2007-11, de 15-250 mg de KOH/g de resina sólida, preferentemente de 60-180 mg de KOH/g, de manera especialmente preferente de 80-160 mg de KOH/g. Adicionalmente pueden presentar los componentes (B) un índice de acidez de acuerdo con BS EN ISO 3682; BS 6782-3 inferior a 100 mg de KOH/g, preferentemente inferior a 30 y de manera especialmente preferente inferior a 20 mg de KOH/g.

Los monómeros que presentan grupos hidroxilo se usan conjuntamente en la copolimerización en tales cantidades que dan como resultado los índices de hidroxilo mencionados anteriormente de los polímeros, que corresponden en general a un contenido en grupos hidroxilo de los polímeros del 0,5 % al 8 %, preferentemente del 1 % al 5 % en peso. En general se usan conjuntamente los comonómeros con funcionalidad hidroxilo en cantidades del 3 % al 75 %, preferentemente del 6 % al 47 % en peso, con respecto al peso total de los monómeros usados. Además debe

prestarse atención lógicamente a que en el contexto de las indicaciones realizadas se selecciona la cantidad de los monómeros con funcionalidad hidroxilo de modo que se produzcan copolímeros que presentan en promedio estadístico por molécula al menos dos grupos hidroxilo. Como monómeros se mencionan por ejemplo (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, nitrilos etilénicamente insaturados, viniléteres de alcoholes que contienen de 1 a 10 átomos de C, ácidos carboxílicos α,β -insaturados y sus anhídridos e hidrocarburos alifáticos con 2 a 8 átomos de C y 1 o 2 dobles enlaces. Como (met)acrilatos de alquilo se prefieren aquéllos con un resto alquilo C₁-C₁₀, tal como metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo. En particular son adecuadas también mezclas de los (met)acrilatos de alquilo. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con 1 a 20 átomos de C son por ejemplo laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo y acetato de vinilo. Los ácidos carboxílicos α,β -insaturados y sus anhídridos pueden ser, por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o anhídrido maleico, preferentemente ácido acrílico.

Como monómeros con funcionalidad hidroxilo se mencionan monoésteres de ácidos carboxílicos α,β -insaturados, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico (denominado en este documento de manera abreviada como "ácido (met)acrílico"), con di- o polioles, que presentan preferentemente de 2 a 20 átomos de C y al menos dos grupos hidroxilo, tal como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etanodiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, hidroxipivalato de neopentilglicol, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietil-octano-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, glicerol, trimetiloletano, trimetilopropano, trimetilobutano, pentaeritritol, ditrimetilopropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomalt, poli-THF con un peso molar entre 162 y 4500, preferentemente de 250 a 2000, poli-1,3-propanodiol o polipropilenglicol con un peso molar entre 134 y 2000 o polietilenglicol con un peso molar entre 238 y 2000. Se prefieren acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, monoacrilato de 1,4-butanodiol o acrilato de 3-(acriloloxi)-2-hidroxipropilo y de manera especialmente preferente acrilato de 2-hidroxietilo y/o metacrilato de 2-hidroxietilo.

Como compuestos aromáticos de vinilo se tienen en consideración por ejemplo viniltolueno, α -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno. Ejemplos de nitrilos son acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Los viniléteres adecuados son por ejemplo vinilmetiléter, vinilisobutiléter, vinilhexiléter y viniloctiléter. Como hidrocarburos no aromáticos con 2 a 8 átomos de C y uno o dos dobles enlaces olefínicos se mencionan butadieno, isopreno, así como etileno, propileno e isobutileno. Además pueden usarse N-vinilformamida, N-vinilpirrolidona así como N-vinilcaprolactama, además ácidos etilénicamente insaturados, en particular ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido o amidas de ácido, así como vinilimidazol. También pueden usarse conjuntamente en bajas cantidades comonómeros que presentan grupos epóxido tal como por ejemplo acrilato o metacrilato de glicidilo o monómeros tal como N-metoximetil-acrilamida o -metacrilamida.

Se prefieren ésteres del ácido acrílico o bien del ácido metacrílico con 1 a 18, preferentemente 1 a 8 átomos de C en el resto alcohol tal como por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de n-estearilo, los metacrilatos que corresponden a estos acrilatos, estireno, estirenos sustituidos con alquilo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo o estearato de vinilo o bien mezclas discrecionales de tales monómeros.

Los monómeros que llevan grupos hidroxilo se usan en la copolimerización de los (met)acrilatos que llevan grupos hidroxilo en mezcla con otros monómeros que pueden polimerizarse, preferentemente que pueden polimerizarse por radicales, preferentemente aquéllos que están constituidos en más del 50 % en peso por (met)acrilato de alquilo C₁-C₂₀, preferentemente alquilo C₁ a C₄, ácido (met)acrílico, compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen 20 átomos de C, haluros de vinilo, hidrocarburos no aromáticos con 4 a 8 átomos de C y 1 o 2 dobles enlaces, nitrilos insaturados y sus mezclas. Se prefieren especialmente los polímeros, que además de los monómeros que llevan grupos hidroxilo están constituidos en más del 60 % en peso por (met)acrilatos de alquilo C₁-C₁₀, estireno y sus derivados o sus mezclas.

La preparación de los polímeros puede realizarse mediante polimerización según procedimientos habituales. Preferentemente se realiza la preparación de los polímeros en una polimerización en emulsión o en solución orgánica. Son posibles procedimientos de polimerización continuos o discontinuos. De los procedimientos discontinuos pueden mencionarse el procedimiento por lotes y el procedimiento de alimentación, prefiriéndose este último. En el procedimiento de alimentación se dispone el disolvente solo o con una parte de la mezcla de monómeros, se calienta hasta la temperatura de polimerización, se inicia por radicales la polimerización en el caso de un recipiente de monómeros y se dosifica la mezcla de monómeros restante junto con una mezcla de iniciadores en el transcurso de 1 a 10 horas, preferentemente de 3 a 6 horas. Eventualmente se activa posteriormente aún a continuación para realizar la polimerización hasta obtener una conversión de al menos el 99 %. Como disolventes se tienen en consideración por ejemplo compuestos aromáticos, tal como disolvente nafta, benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, ésteres tal como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metilglicol, acetato de etilglicol, acetato

de metoxipropilo, éteres tal como butilglicol, tetrahidrofurano, dioxano, etil-glicoléter, cetonas tal como acetona, metiletilcetona, disolventes que contienen halógeno tal como cloruro de metileno o tricloromonofluoroetano.

5 En el caso del poliesterol ramificado del componente (C) se trata de al menos uno, por ejemplo de uno a tres, preferentemente de uno a dos y de manera especialmente preferente exactamente un poliesterpoliol altamente funcional, preferentemente altamente o hiper-ramificado. El peso molecular promedio en número M_n es preferentemente al menos 500, preferentemente al menos 700. El límite superior del peso molecular M_n es preferentemente 30.000 g/mol, de manera especialmente preferente 10.000 g/mol, de manera muy especialmente preferente 4.000 g/mol. En una forma de realización preferente asciende el peso molecular M_n de 500 a 4000, en particular de 700 a 2.000 g/mol. La polidispersidad M_w/M_n es preferentemente de 1,1 - 50, de manera especialmente preferente inferior o igual a 5, en particular inferior a 3,5.

10 Los poliesteroles ramificados del componente (C) pueden obtenerse mediante policondensación de

- anhídrido hexahidroftálico,
- trimetilolpropano,
- opcionalmente al menos de otro di- o tri-ácido o sus derivados y
- 15 - opcionalmente al menos de otro diol o triol

Los ácidos y polioles del poliesterpoliol (C) se usan, con respecto a grupos ácido e hidroxilo, en una relación de mezcla molar de 1:1 a 1:1,95, preferentemente de 1:1,1 a 1:1,8. En una forma de realización se usan éstos preferentemente en una relación de mezcla molar de 1:1,15 a 1:1,6 o de 1,2 a 1,6. Preferentemente se prepara el poliesterpoliol (C) de anhídrido hexahidroftálico y trimetilolpropano en una relación de mezcla molar de grupos ácido con respecto a grupos hidroxilo de 1,1 a 1,6.

Los poliesterpolioles (C) tienen preferentemente una suma de índice de acidez e índice de OH de hasta 600 mg de KOH/g, preferentemente de 250-400 mg de KOH/g. Preferentemente asciende el índice de OH a de 130 a 280 mg de KOH/g. Preferentemente asciende el índice de acidez a hasta 110 mg de KOH/g, preferentemente a más de o igual a 33 mg de KOH/g, o a más de o igual a 40, o a más de o igual a 50 y en particular a de 70 a 100 mg de KOH/g con respecto al sólido.

Los poliesterpolioles (C) presentan preferentemente una temperatura de transición vítrea de -60 °C a 100 °C, de -50 °C a 90 °C y de manera especialmente preferente de -40 °C a 80 °C, de -20 °C a 50 °C o de -15 °C a 50 °C.

Por poliésteres hiper-ramificados se entiende en el contexto de esta invención poliésteres no reticulados con grupos hidroxilo y opcionalmente carboxilo, que son heterogéneos tanto estructuralmente como también molecularmente. Los poliesteroles están preferentemente no reticulados, lo que significa en el contexto de este documento que está presente un grado de reticulación de menos del 15 % en peso, preferentemente de menos del 10 % en peso, determinado a través de la proporción insoluble del polímero. La proporción insoluble del polímero se determina mediante extracción durante cuatro horas con el mismo disolvente, tal como se usa para la cromatografía de permeación en gel, o sea tetrahidrofurano, dependiendo en qué disolvente se disuelva mejor el polímero, en un aparato Soxhlet y tras el secado del residuo hasta obtener un peso constante pesada del residuo que queda.

Los poliesteroles (C) son habitualmente muy solubles, es decir pueden prepararse a 25 °C soluciones transparentes con un contenido de hasta el 50 % en peso, en algunos casos incluso de hasta el 80 % en peso, de los poliésteres de acuerdo con la invención en tetrahidrofurano (THF), acetato de etilo, acetato de n-butilo, etanol y numerosos otros disolventes, sin que puedan detectarse a simple vista partículas de gel.

Los poliésteres hiper-ramificados pueden estar estructurados por un lado partiendo de una molécula central de manera análoga a dendrímeros, sin embargo con longitud de cadenas irregulares entre los posibles puntos de ramificación. Por otro lado pueden estar estructurados también de manera lineal, con grupos laterales funcionales, o sin embargo presentan como combinación de los extremos, partes de moléculas lineales y ramificadas. Con respecto a la definición de polímeros dendrímeros e hiper-ramificados véase también P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 1952, 74, 2718 y H. Frey *et al.*, Chemistry – A European Journal, 2000, 6, n.º 14, 2499.

Por "hiper-ramificado" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación (*degree of branching*, DB), es decir el número promedio de enlaces dendríticos más el número promedio de grupos terminales por molécula, asciende a del 10 % al 99,9 %, preferentemente del 20 % al 99 %, de manera especialmente preferente del 20 - 95 %. Por "dendrímico" se entiende en relación con la presente invención que el grado de ramificación asciende a del 99,9 - 100 %. Con respecto a la definición del "*degree of branching*" véase H. Frey *et al.*, Acta Polym. 1997, 48, 30 - 35.

A los ácidos dicarboxílicos opcionales pertenecen por ejemplo ácidos dicarboxílicos alifáticos, tal como ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido undecano- α,ω -dicarboxílico, ácido dodecano- α,ω -dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,3-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclohexano-1,4-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,2-dicarboxílico, ácido cis- y trans-ciclopentano-1,3-dicarboxílico. Además pueden usarse también ácidos dicarboxílicos aromáticos, tal como por ejemplo ácido ftálico, ácido isoftálico o ácido tereftálico.

También pueden usarse ácidos dicarboxílicos insaturados, tal como ácido maleico o ácido fumárico, aunque menos preferentemente.

Los ácidos dicarboxílicos mencionados pueden estar también sustituidos con uno o varios restos, seleccionados de:

- 5 grupos alquilo C₁-C₂₀, por ejemplo metilo, etilo, *n*-propilo, iso-propilo, *n*-butilo, iso-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, iso-pentilo, *sec*-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, *n*-hexilo, iso-hexilo, *sec*-hexilo, *n*-heptilo, iso-heptilo, *n*-octilo, 2-etilhexilo, trimetilpentilo, *n*-nonilo, *n*-decilo, *n*-dodecilo, *n*-octadecilo y *n*-eicosilo;
- 10 grupos cicloalquilo C₃-C₁₂, por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoñilo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo;
- 15 grupos alquilenos tales como metileno o etilideno; o grupos arilo C₆-C₁₄ tales como por ejemplo fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 1-antrilo, 2-antrilo, 9-antrilo, 1-fenantrilo, 2-fenantrilo, 3-fenantrilo, 4-fenantrilo y 9-fenantrilo, preferentemente fenilo, 1-naftilo y 2-naftilo, de manera especialmente preferente fenilo. Como representantes a modo de ejemplo de ácidos dicarboxílicos sustituidos se mencionan: ácido 2-metilmalónico, ácido 2-etilmalónico, ácido 2-fenilmalónico, ácido 2-metilsuccínico, ácido 2-octadecenisuccínico y sus anhídridos (véase a continuación), ácido 2-etilsuccínico, ácido 2-fenilsuccínico, ácido itacónico, ácido 3,3-dimetilglutárico. Además pueden usarse mezclas de dos o más de los ácidos dicarboxílicos mencionados anteriormente.

Los ácidos dicarboxílicos pueden usarse o bien como tales o en forma de derivados. Por derivados se entiende preferentemente

- los respectivos anhídridos en forma monomérica o también polimérica,
- 20 - ésteres monoalquílicos o dialquílicos, preferentemente ésteres mono- o di-alquílicos C₁-C₄, de manera especialmente preferente ésteres monometílicos o dimetílicos o los correspondientes ésteres monoetilílicos o dietílicos,
- además ésteres monovinílicos y divinílicos así como
- ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con distintos componentes alquilo C₁-C₄, de manera
- 25 especialmente preferente ésteres metiletilílicos mixtos. Alquilo C₁-C₄ significa en el contexto de este documento metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *sec*-butilo y *terc*-butilo, preferentemente metilo, etilo y *n*-butilo, de manera especialmente preferente metilo y etilo y de manera muy especialmente preferente metilo.

Es también posible usar una mezcla de un ácido dicarboxílico y uno o varios de sus derivados. Igualmente es posible usar en el contexto de la presente invención una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos dicarboxílicos. Los ácidos dicarboxílicos opcionales son en particular ácido malónico, ácido sebáico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico (ácidos hexahidroftálicos), ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico o sus mono- o dialquilesteres.

30

Un derivado de diácido preferente es adipato de dimetilo.

En una forma de realización se prepara el poliesterpoliol (C) exclusivamente de anhídrido hexahidroftálico, trimetilolpropano y neopentilglicol en una relación de mezcla molar de los grupos ácido con respecto a los grupos hidroxilo de 1:1,1 a 1:1,6 y una relación de mezcla molar de los grupos hidroxilo de trimetilolpropano con respecto a los grupos hidroxilo de neopentilglicol de más de 1:1, en un ejemplo preferente de 1,7:1 a 1,3:1; o el poliesterpoliol (C) se prepara exclusivamente de anhídrido hexahidroftálico, trimetilolpropano, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y opcionalmente adipato de dimetilo en una relación de mezcla molar de los grupos ácido con respecto a los grupos hidroxilo de 1:1 a 1:1,4 y una relación de mezcla molar de los grupos ácido de anhídrido hexahidroftálico con respecto a grupos hidroxilo de trimetilolpropano de 1:0,9 a 1:1,4, y una relación de mezcla molar de los grupos hidroxilo de trimetilolpropano con respecto a grupos hidroxilo de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol de más de 3:1 y de manera estequiométrica menos de 0,2 partes de adipato de dimetilo con respecto al anhídrido hexahidroftálico.

40

En una forma de realización de la invención se prepara el poliesterpoliol (C) no usando otro diácido (además del anhídrido hexahidroftálico).

45 Los ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos (A_x) opcionales son por ejemplo ácido aconítico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico, ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico, ácido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico (ácido piromelítico) así como ácido melítico y poli(ácidos acrílicos) de bajo peso molecular. El índice "x" representa a este respecto la funcionalidad de grupos carboxi, a la que se encuentra "A", aplicándose x≥3, preferentemente x=3 o 4 y de manera especialmente preferente x=3. Los ácidos tricarboxílicos o ácidos policarboxílicos (A_x) pueden usarse en la reacción de acuerdo con la invención o bien como tales o sin embargo en forma de derivados.

50

Por derivados se entiende preferentemente

- los respectivos anhídridos en forma monomérica o también polimérica,
- 55 - ésteres monoalquílicos, dialquílicos o trialquílicos, preferentemente ésteres mono-, di- o tri-alquílicos C₁-C₄, de manera especialmente preferente ésteres monometílicos, dimetílicos o trimetílicos o los correspondientes ésteres monoetilílicos, dietílicos o trietilílicos,
- además ésteres mono-, di- y trivinílicos así como

ésteres mixtos, preferentemente ésteres mixtos con distintos componentes alquilo C_{1-4} , de manera especialmente preferente ésteres metiléticos mixtos.

En el contexto de la presente invención es también posible usar una mezcla de un ácido tricarbónico o policarbónico y uno o varios de sus derivados, por ejemplo una mezcla de ácido piromelítico y dianhídrido de ácido piromelítico. Igualmente es posible usar en el contexto de la presente invención una mezcla de varios derivados distintos de uno o varios ácidos tricarbónicos o policarbónicos, por ejemplo una mezcla de ácido 1,3,5-ciclohexanotricarbónico y dianhídrido de ácido piromelítico.

Como otros dioles (B_2) opcionales de acuerdo con la presente invención se usan por ejemplo etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, butano-1,2-diol, butano-1,3-diol, butano-1,4-diol, butano-2,3-diol, pentano-1,2-diol, pentano-1,3-diol, pentano-1,4-diol, pentano-1,5-diol, pentano-2,3-diol, pentano-2,4-diol, hexano-1,2-diol, hexano-1,3-diol, hexano-1,4-diol, hexano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, heptano-1,7-diol, 1,8-octanodiol, 1,2-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,2-decanodiol, 1,10-decanodiol, 1,2-dodecanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,5-hexadien-3,4-diol, 1,2- y 1,3-ciclopentanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexanos, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroxietil)ciclohexanos, neopentilglicol, (2)-metil-2,4-pentanodiol, 2,4-dimetil-2,4-pentanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, pinacol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles $HO(CH_2CH_2O)_n-H$ o polipropilenglicoles $HO(CH[CH_3]CH_2O)_n-H$, siendo n un número entero y $n \geq 4$, polietilen-polipropilenglicoles, pudiendo ser la sucesión de las unidades de óxido de etileno u óxido de propileno a modo de bloque o estadística, politetrametilenglicoles, preferentemente hasta un peso molar de hasta 5000 g/mol, poli-1,3-propanodiol, preferentemente con un peso molar de hasta 5000 g/mol, policaprolactonas o mezclas de dos o más representantes de los compuestos mencionados anteriormente. A este respecto puede sustituirse uno o también los dos grupos hidroxilo en los dioles mencionados anteriormente por grupos SH. Los dioles usados preferentemente son etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, así como dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol y tripropilenglicol.

Se prefieren muy especialmente 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, neopentilglicol y 1,6-hexanodiol.

Preferentemente se encuentra la relación de mezcla de grupos hidroxilo del trimetilolpropano con respecto a los grupos hidroxilo de los dioles por encima de 1:1. En un ejemplo especial con neopentilglicol se encuentra ésta en de 1,7:1 a 1,3:1. En un ejemplo especial con 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol se encuentra ésta en de 10:1 a 4:1.

Los alcoholes al menos trifuncionales (B_y) opcionales comprenden glicerol, trimetilolmetano, trimetiloletano, 1,2,4-butanotriol, tris(hidroximetil)amina, tris(hidroxietil)amina, tris(hidroxipropil)amina, pentaeritritol, diglicerina, triglicerina o productos de condensación superiores del glicerol, di(trimetilolpropano), di(pentaeritritol), trishidroximetilisocianurato, tris(hidroxietil)isocianurato (THEIC), tris(hidroxipropil)isocianurato, inositolos o azúcares, tal como por ejemplo glucosa, fructosa o sacarosa, alcoholes de azúcar tal como por ejemplo sorbitol, manitol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomalt, polieteroles trifuncionales o de funcionalidad superior a base de alcoholes trihidroxilados o de hidroxilación superior y óxido de etileno, óxido de propileno y/u óxido de butileno. A este respecto se prefieren especialmente glicerol, diglicerol, triglicerol, trimetiloletano, di-trimetilolpropano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato así como sus polieteroles a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno. Se prefieren muy especialmente glicerol, di-trimetilolpropano y pentaeritritol. El índice "y" representa a este respecto la funcionalidad de grupos hidroxilo, a la que se encuentra "B", aplicándose $y \geq 3$, preferentemente $y=3$ o 4 y de manera especialmente preferente $y=3$.

El poliesterpoliol contiene, de manera estequiométrica con respecto al anhídrido hexahidroftálico, menos del 20 %, preferentemente menos del 10 %, de manera especialmente preferente ningún alcohol tetrahidroxilado. Una proporción más alta de alcoholes tetra-hidroxilados conduce ya con conversiones más bajas a una gelificación de los poliésteres resultantes. Además del riesgo de gelificación como tal, se intenta tratar esto mediante una conversión más baja. Esto conduce entonces a su vez a un contenido en monómeros residual más alto. Esto es indeseable y puede repercutir de manera negativa eventualmente por ejemplo como plastificante en lacas. Los tetra-alcoholes presentan además una alta polaridad, en particular pentaeritritol. Esto eleva a su vez la incompatibilidad de los productos con poliisocianatos o bien acrilatos.

Los poliesterpoliolos (C) pueden prepararse en sustancia o en presencia de un disolvente. En una forma de realización preferente se realiza la reacción sin disolvente y el poliesterpoliol se disuelve a continuación en acetato de butilo.

Para la realización del procedimiento puede trabajarse en presencia de un agente que extrae agua como aditivo, que se añade al inicio de la reacción. Son adecuados por ejemplo tamices moleculares, en particular tamiz molecular de 4Å, $MgSO_4$ y Na_2SO_4 . Puede añadirse también durante la reacción otro agente que extrae agua o puede sustituirse el agente que extrae agua por agente que extrae agua recientemente añadida. Puede separarse por destilación también alcohol o agua formados durante la reacción y puede usarse por ejemplo un separador de agua, en el que se separa el agua con ayuda de un agente arrastrador.

Además puede realizarse la separación mediante destilación estabilizadora, por ejemplo mediante conducción de un gas inerte en las condiciones de reacción a través de la mezcla de reacción, eventualmente de manera adicional a una destilación. Como gases inertes son adecuados preferentemente nitrógeno, gases nobles, dióxido de carbono o gases de combustión.

5 Además puede realizarse la separación con presión reducida.

Preferentemente se prepara el poliesterpoliol (C) en ausencia de catalizadores, en particular en ausencia de catalizadores organometálicos, en particular sin catalizador de estaño, de modo que el poliesterpoliol (C) está libre de estaño. En el caso de que se usen catalizadores, entonces se realiza esto preferentemente con un catalizador de cinc (organometálico), de titanio, de zirconio, de bismuto, de aluminio, de cinc u otro catalizador que no contiene estaño, por ejemplo un catalizador inorgánico ácido o un catalizador orgánico ácido o su mezcla, preferentemente un catalizador que contiene titanio.

Como catalizadores inorgánicos ácidos pueden mencionarse por ejemplo ácido sulfúrico, sulfatos e hidrogenosulfatos, tal como hidrogenosulfato de sodio, ácido fosfórico, ácido fosfónico, ácido hipofosforoso, sulfato de aluminio hidratado, alumbre, gel de sílice ácido ($\text{pH} \leq 6$, en particular ≤ 5) y óxido de aluminio ácido. Además pueden usarse por ejemplo compuestos de aluminio de fórmula general $\text{Al}(\text{OR}^3)_3$ y titanatos de fórmula general $\text{Ti}(\text{OR}^3)_4$ como catalizadores inorgánicos ácidos, pudiendo ser los restos R^3 respectivamente iguales o distintos y seleccionándose independientemente entre sí de restos alquilo C_1 - C_{20} , por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec-hexilo, n-heptilo, iso-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, n-dodecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo; restos cicloalquilo C_3 - C_{12} , por ejemplo ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoililo, ciclodecilo, cicloundecilo y ciclododecilo; se prefieren ciclopentilo, ciclohexilo y cicloheptilo. Preferentemente son los restos R^3 en $\text{Al}(\text{OR}^3)_3$ o bien $\text{Ti}(\text{OR}^3)_4$ en cada caso iguales y se seleccionan de n-butilo, isopropilo o 2-etilhexilo.

Los catalizadores orgánicos ácidos son compuestos orgánicos ácidos con por ejemplo grupos fosfato, grupos ácido sulfónico, grupos sulfato o grupos ácido fosfónico. Se prefieren especialmente ácidos sulfónicos tales como por ejemplo ácido para-toluensulfónico, en particular otros derivados de alquilo del ácido benenosulfónico, preferentemente con resto alquilo C_1 - C_{20} , preferentemente lineal sin heterosustituyentes. Pueden usarse también intercambiadores iónicos ácidos como catalizadores orgánicos ácidos, por ejemplo resinas de poliestireno que contienen grupos ácido sulfónico, que están reticuladas con aproximadamente el dos % en mol de divinilbenceno. Pueden usarse también combinaciones de dos o varios de los catalizadores mencionados anteriormente. También es posible usar tales catalizadores orgánicos u organometálicos o también inorgánicos que se encuentran en forma de moléculas discretas, en forma inmovilizada, por ejemplo en gel de sílice o en zeolitas. Si se desea usar catalizadores ácidos inorgánicos, organometálicos u orgánicos, entonces se usa preferentemente del 0,1 % al 10 % en peso, preferentemente del 0,2 % al 2 % en peso de catalizador. Las enzimas o productos de descomposición de enzimas no pertenecen a los catalizadores orgánicos ácidos en el sentido de la presente invención. Tampoco pertenecen los ácidos dicarboxílicos que han reaccionado de acuerdo con la invención a los catalizadores orgánicos ácidos en el sentido de la presente invención. Para la realización del procedimiento para la preparación del poliesterpoliol (C) se prescinde ventajosamente del uso de enzimas.

Se prefiere que el poliesterpoliol (C) (a continuación denominado también de manera abreviada como poliesterol o como poliéster) se prepare en un proceso de una sola etapa.

El procedimiento para la preparación del poliesterpoliol (C) se realiza preferentemente bajo atmósfera de gas inerte, es decir un gas inerte en las condiciones de reacción, por ejemplo bajo dióxido de carbono, gases de combustión, nitrógeno o gas noble, entre los cuales puede mencionarse en particular argón. El procedimiento se realiza a temperaturas de 60 a 250 °C. Preferentemente se trabaja a temperaturas de 150 a 200, de manera especialmente preferente a de 160 °C a 180 °C. Las condiciones de presión del procedimiento de acuerdo con la invención no son por regla general críticas. Puede trabajarse con presión claramente reducida, por ejemplo a de 1 kPa a 50 kPa. El procedimiento puede realizarse también a presiones por encima de 50 kPa. Se prefiere por motivos de simplicidad la reacción a presión atmosférica; sin embargo es posible también una realización a presión ligeramente elevada, por ejemplo hasta 120 kPa. Puede trabajarse también con presión claramente elevada, por ejemplo a presiones de hasta 1000 kPa. Se prefiere la reacción a presión reducida o atmosférica, de manera especialmente preferente a presión atmosférica. La duración de la reacción del procedimiento tras el calentamiento hasta la temperatura de reacción depende de las materias primas y los datos finales del producto deseados, tal como índice de acidez (e índice de hidroxilo). Ésta asciende habitualmente a de 1 a 48 horas, preferentemente a de 2 a 26 horas. En ausencia de adipato de dimetilo puede necesitarse en una forma preferente de 2 a 8 horas, con el uso de adipato de dimetilo puede necesitar ésta por ejemplo de 16 a 26 horas. Como alternativa puede acortarse el tiempo de reacción mediante temperaturas más altas.

Tras finalizar la reacción pueden aislarse fácilmente los poliésteres altamente funcionales, altamente e hiper-ramificados, eventualmente mediante separación por filtración del catalizador y eventualmente retirada del disolvente, realizándose la retirada del disolvente habitualmente con presión reducida. Otros procedimientos de procesamiento muy adecuados son precipitación tras adición de agua y lavado y secado posterior. Preferentemente

se realiza el procedimiento para la preparación del poliesterpoliol (C) sin catalizador y sin disolvente.

En una forma de realización de la invención pueden presentar los poliésteres de acuerdo con la invención, además de los grupos funcionales obtenidos ya mediante la reacción, otros grupos funcionales. Una funcionalización posterior puede obtenerse, haciéndose reaccionar el poliéster obtenido altamente funcional, altamente o hiper-ramificado en una etapa de procedimiento adicional con un reactivo de funcionalización adecuado, que puede reaccionar con los grupos OH y/o carboxilo del poliéster.

Una funcionalización de poliésteres de acuerdo con la invención que contienen grupos hidroxilo con ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados, alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos o aromáticos puede realizarse preferentemente de manera exclusiva posteriormente, es decir tras la finalización de la propia reacción en una etapa separada. Los ácidos monocarboxílicos saturados adecuados pueden comprender de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 30, de manera especialmente preferente de 4 a 25, de manera muy especialmente preferente de 6 a 20 y en particular de 8 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos saturados adecuados son ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido pivalico, ácido caprónico, ácido 2-etilhexanoico, ácido octanoico, ácido isononanoico, ácido cáprico, ácido undecanoico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido pentadecanoico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido nonadecanoico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido benzoico, ácido α - o β -naftalénico. Los ácidos monocarboxílicos pueden usarse en cantidades de hasta el 20 % en peso, preferentemente hasta como máximo el 15 % en peso con respecto al anhídrido hexahidroftálico. Los ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados adecuados pueden comprender de 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 10, de manera especialmente preferente de 3 a 6, de manera muy especialmente preferente de 3 a 5 y en particular de 3 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos monocarboxílicos α,β -insaturados adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido α -cloroacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido citracónico, ácido mesacónico o ácido glutacónico, se prefieren ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y ácido crotónico, se prefieren especialmente ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido crotónico, se prefieren muy especialmente ácido acrílico y ácido metacrílico y en particular ácido acrílico. La reacción con ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados puede realizarse en lugar de con los ácidos carboxílicos también con sus derivados, por ejemplo con sus anhídridos, cloruros o ésteres, preferentemente con sus anhídridos o ésteres, de manera especialmente preferente con sus ésteres con alcoholes alquílicos C_1-C_4 , de manera muy especialmente preferente con sus ésteres metílicos.

Preferentemente no existe ninguna otra funcionalización.

Las masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes de acuerdo con la invención presentan por regla general una estequiometría de grupos isocianato en (A) con respecto a grupos reactivos frente a isocianato en (B) y (C) de 0,5:1 a 2:1, preferentemente de 0,7:1 a 1,3:1, de manera especialmente preferente de 0,8:1 a 1,2:1 y especialmente de 0,9:1 a 1,1:1.

La relación en peso de los componentes poli(met)acrilatopoliol (B): poliesterpoliol ramificado (C) asciende a de 1,5:1 a 99:1, preferentemente a de 2,3:1 a 20:1 y especialmente a de 2,7:1 a 20:1, en cada caso con respecto al sólido.

Para la preparación de las masas de revestimiento de acuerdo con la invención se mezclaron entre sí la composición de poliisocianato (A) y el aglutinante (B) y (C) en la relación molar deseada de grupos isocianato en (A) con respecto a grupos reactivos frente a isocianato en (B) y (C), pudiéndose introducir mediante mezclado eventualmente aún otras partes constituyentes típicas de laca. A continuación se aplica sobre el sustrato.

Como otros aditivos (G) típicos de laca en las masas de revestimiento pueden usarse por ejemplo: estabilizadores UV tal como absorbedores UV y captadores de radicales adecuados (en particular compuestos HALS, *Hindered Amin Light Stabilizer*), catalizadores (activadores, agentes aceleradores), agentes secantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, plastificantes o agentes formadores de quelato. Los absorbedores UV adecuados comprenden oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último puede obtenerse por ejemplo como marcas Tinuvin® de BASF SE) y benzofenonas (por ejemplo Chimassorb® 81 de BASF SE). Se prefieren por ejemplo el 95 % de ácido bencenopropanoico, ésteres 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-alquílicos lineales y ramificados C7-9; el 5 % de acetato de 1-metoxi-2-propilo (por ejemplo Tinuvin® 384) y α -[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopropil]- ω -hidroxipoli(oxo-1,2-etanodiilo) (por ejemplo Tinuvin® 1130), en cada caso productos por ejemplo de BASF SE. Igualmente pueden usarse para este fin DL-alfa-tocoferol, tocoferol, derivados de ácido cinámico y cianoacrilatos.

Éstos pueden usarse solos o junto con captadores de radicales adecuados, por ejemplo aminas estéricamente impedidas (con frecuencia designadas también como HALS o compuestos HAS; *Hindered Amine (Light) Stabilizer*) tal como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo sebacato de bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidilo). Éstos pueden obtenerse por ejemplo como marcas Tinuvin® y Chimassorb® de BASF SE. En el uso conjunto con ácidos de Lewis se prefieren sin embargo aquellas aminas impedidas que están N-alquiladas, por ejemplo malonato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-[[3,5-a(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-metil]butilo (por ejemplo Tinuvin® 144 de BASF SE); una mezcla de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-

5 piperidinilo) y sebacato de metil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo) (por ejemplo Tinuvin® 292 de BASF SE); o que están N-(O-alkilados), tal como por ejemplo ácido decandioico, éster bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinílico), productos de reacción con hidroperóxido de 1,1-dimetiletilo y octano (por ejemplo Tinuvin® 123 de BASF SE). Los estabilizadores UV se usan habitualmente en cantidades del 0,1 % al 5,0 % en peso, preferentemente del 2-4 % en peso con respecto a los componentes sólidos contenidos en la preparación.

Como espesantes se tienen en consideración además de (co)polímeros (co)polimerizados por radicales, espesantes orgánicos e inorgánicos habituales tal como hidroximetilcelulosa o bentonita. Como agentes formadores de quelato pueden usarse por ejemplo ácido etilendiaminacético y sus sales así como β -dicetonas.

10 Además pueden estar contenidos aún como componente (H) cargas, colorantes y/o pigmentos. Los pigmentos propiamente dichos son de acuerdo con CD Römpf Chemie Lexikon - versión 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1995 con referencia a la norma DIN 55943 "agentes colorantes prácticamente insolubles en el medio de aplicación, inorgánicos u orgánicos, de color saturado o de color insaturado" en forma de partícula. Prácticamente insolubles significa a este respecto una solubilidad a 25 °C por debajo de 1 g /1000 g de medio de aplicación, preferentemente por debajo de 0,5, de manera especialmente preferente por debajo de 0,25, de manera muy especialmente preferente por debajo de 0,1 y en particular por debajo de 0,05 g / 1000 g de medio de aplicación. Ejemplos de pigmentos propiamente dichos comprenden sistemas discrecionales de pigmentos de absorción y/o de efecto, preferentemente pigmentos de absorción. El número y la elección de los componentes de pigmento no están sometidos a este respecto a ningún tipo de limitaciones. Éstos pueden adaptarse de manera discrecional a los requerimientos respectivos, por ejemplo la impresión de color deseada, por ejemplo tal como se describe en la etapa

15 a). Por ejemplo pueden basarse en todos los componentes de pigmento de un sistema de laca mixta normalizada. Por pigmentos de efecto se entiende todos los pigmentos que muestran una estructura en forma de plaquitas y confieren a un revestimiento de superficie efectos de color decorativos especiales. En el caso de los pigmentos de efecto se trata por ejemplo de todos los pigmentos que proporcionan efecto que pueden usarse habitualmente en el lacado de vehículos e industrial. Ejemplos de pigmentos de efecto de este tipo son pigmentos metálicos puros; tal como por ejemplo pigmentos de aluminio, hierro o cobre; pigmentos de interferencia, tal como por ejemplo mica revestida con dióxido de titanio, mica revestida con óxido de hierro, mica revestida con óxido mixto (por ejemplo con dióxido de titanio y Fe_2O_3 o dióxido de titanio y Cr_2O_3), aluminio revestido con óxido metálico, o pigmentos de cristal líquido. En el caso de los pigmentos de absorción que proporciona color se trata por ejemplo de pigmentos de absorción orgánicos o inorgánicos que pueden usarse en la industria de lacas habituales. Ejemplos de pigmentos de absorción orgánicos son pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, quinacridona y pirrolopirrol. Ejemplos de pigmentos de absorción inorgánicos son pigmentos de óxido de hierro, dióxido de titanio y hollín.

20

25

30

Los colorantes son igualmente agentes colorantes y se diferencian de los pigmentos por su solubilidad en el medio de aplicación, es decir éstos presentan a 25 °C una solubilidad por encima de 1 g / 1000 g en el medio de aplicación. Ejemplos de colorantes son colorantes azoicos, de azina, de antraquinona, de acridina, de cianina, de oxazina, de polimetina, de tiazina, de triarilmetano. Estos colorantes pueden usarse como colorantes básicos o catiónicos, colorantes mordientes, directo, de dispersión, de desarrollo, de tinta, de complejo metálico, reactivos, ácidos, de azufre, de acoplamiento o sustantivos.

35

Como cargas colorísticamente inertes ha de entenderse todas las sustancias/compuestos que por un lado son colorísticamente ineficaces; es decir que muestran una baja absorción propia y cuyo índice de refracción sea similar al índice de refracción del medio de revestimiento, y que por otro lado puedan influir en la orientación (alineamiento paralelo) de los pigmentos de efecto en el revestimiento de superficie, es decir en la película de laca aplicada, además propiedades del revestimiento o de las masas de revestimiento, por ejemplo dureza o reología. A continuación se mencionan a modo de ejemplo sustancias/compuestos inertes que pueden usarse, sin limitar sin embargo el término cargas que influyen en la topología colorísticamente inertes a estos ejemplos. Las cargas inertes adecuadas que corresponden a la definición pueden ser por ejemplo cargas o pigmentos transparentes o semitransparentes, tal como por ejemplo geles de sílice, sulfato de bario precipitado, tierra de diatomeas, talco, carbonatos de calcio, caolín, sulfato de bario, silicato de magnesio, silicato de aluminio, dióxido de silicio cristalino, ácido silícico amorfo, óxido de aluminio, microesferas o microesferas huecas por ejemplo de vidrio, cerámica o polímeros con tamaños de por ejemplo 0,1-50 μm . Además pueden usarse como cargas inertes partículas orgánicas inertes sólidas discrecionales, tal como por ejemplo productos de condensación urea-formaldehído, cera de poliolefina micronizada y cera de amida micronizada. Las cargas inertes pueden usarse en cada caso también en mezcla. Preferentemente se usa sin embargo en cada caso solo una carga. Las cargas preferentes comprenden silicatos, por ejemplo silicatos que pueden obtenerse mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio tal como Aerosil® de la empresa Degussa, tierra de diatomeas, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio etc.

40

45

50

55

Además puede mezclarse la masa de revestimiento con al menos un catalizador, que puede acelerar la reacción de grupos isocianato con grupos reactivos frente a isocianato. Los compuestos que pueden acelerar la reacción de grupos isocianato con grupos reactivos frente a isocianato son aquellos compuestos que mediante su presencia en una mezcla de productos de partida conducen a una proporción más alta de productos de reacción que contienen grupos uretano que la misma mezcla de productos de partida en su ausencia con las mismas condiciones de reacción. Estos compuestos se conocen en la bibliografía, por ejemplo por G. Oertel (ed.), Polyurethane, 3ª edición 1993, Carl Hanser Verlag, München - Wien, páginas 104 a 110, capítulo 3.4.1. "Katalysatoren". Se prefieren aminas

60

orgánicas, en particular aminas terciarias alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas, ácidos de Brønsted y/o compuestos organometálicos ácidos de Lewis, se prefieren especialmente compuestos organometálicos ácidos de Lewis. Como compuestos metálicos orgánicos ácidos de Lewis se tienen en cuenta por ejemplo compuestos de estaño, tal como por ejemplo sales de estaño-(II) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de estaño-(II), dioctoato de estaño-(II), bis(etilhexanoato) de estaño-(II) y dilaurato de estaño-(II) y las sales de dialquilestaño-(IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, por ejemplo diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dibutirato de dibutilestaño, bis(2-etilhexanoato) de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño, dilaurato de dioctilestaño y diacetato de dioctilestaño. Además pueden usarse sales de cinc-(II), tal como por ejemplo dioctoato de cinc-(II). Cuando no se indique lo contrario puede tratarse en el caso de los ácidos carboxílicos, por ejemplo en caso de octoato, de isómeros ramificados y/o no ramificados, preferentemente de no ramificados. También son posibles complejos metálicos tales como acetilacetatos del hierro, titanio, aluminio, zirconio, manganeso, níquel, de cinc y de cobalto. Otros catalizadores metálicos se describen por Blank *et al.* en Progress in Organic Coatings, 1999, vol. 35, páginas 19-29.

Como alternativas libre de estaño y cinc se usan entre otros compuestos de zirconio, titanio, bismuto y aluminio. Estos son por ejemplo tetraacetilacetato de zirconio (por ejemplo K-KAT® 4205 de la empresa King Industries); dionatos de zirconio (por ejemplo K-KAT® XC-9213; XC-A 209 y XC-6212 de la empresa King Industries); compuestos de bismuto, en particular tricarboxilatos (por ejemplo K-KAT® 348, XC-B221; XC-C227, XC 8203 de la empresa King Industries); dionato de aluminio (por ejemplo K-KAT®5218 de la empresa King Industries). Los catalizadores libres de estaño y cinc se ofrecen por los demás por ejemplo también con el nombre comercial Borchí® Kat de la empresa Borchers, TK de la empresa Goldschmidt o BI-CAT® de la empresa Shepherd, Lausanne. Estos catalizadores son adecuados para sistemas a base de disolventes y/o bloqueados. Los catalizadores de molibdeno, wolframio y vanadio se describen en particular para la conversión de poliisocianatos bloqueados en los documentos WO 2004/076519 y WO 2004/076520.

También pueden usarse sales de cesio como catalizadores. Como sales de cesio se tienen en consideración a este respecto aquellos compuestos, en los que se usan los siguientes aniones: F^- , Cl^- , ClO^- , ClO_3^- , ClO_4^- , Br^- , J^- , JO_3^- , CN^- , OCN^- , NO_2^- , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , S_2^- , SH^- , HSO_3^- , SO_3^{2-} , HSO_4^- , SO_4^{2-} , $S_2O_2^{2-}$, $S_2O_4^{2-}$, $S_2O_5^{2-}$, $S_2O_6^{2-}$, $S_2O_7^{2-}$, $S_2O_8^{2-}$, $H_2PO_2^-$, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $P_2O_7^{4-}$, $(OC_nH_{2n+1})^-$, $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, $(C_nH_{2n-3}O_2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$, representando n los números 1 a 20. Se prefieren a este respecto carboxilatos de cesio, en los que el anión obedece a las fórmulas $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$ así como $(C_{n+1}H_{2n-2}O_4)^{2-}$ con n igual a 1 a 20. Las sales de cesio especialmente preferentes presentan como aniones monocarboxilatos de fórmula general $(C_nH_{2n-1}O_2)^-$, en la que n representa los números 1 a 20. Según esto pueden mencionarse en particular formiato, acetato, propionato, hexanoato y 2-etilhexanoato.

A continuación de la aplicación de la masa de revestimiento de acuerdo con la invención se cura a de temperatura ambiente a 140 °C, preferentemente de 20 °C a 80 °C, de manera especialmente preferente a 60 °C la mezcla de laca. Esto requiere en particular a temperatura elevada por regla general no más de 2 horas, en particular no más de 1 hora, por ejemplo 10-40 minutos. El curado puede realizarse o fomentarse también con ayuda de radiación infrarroja.

El revestimiento de los sustratos se realiza según procedimientos habituales, conocidos por el experto, aplicándose al menos una masa de revestimiento sobre el sustrato que va a revestirse en el espesor deseado y separándose las partes constituyentes volátiles contenidas eventualmente de la masa de revestimiento, eventualmente con calentamiento. Este proceso puede repetirse en caso deseado una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante pulverización, aplicación con espátula, aplicación con rasqueta, cepillado, aplicación con rodillos, aplicación con cilindros, vertido, laminación, pulverización trasera o coextrusión. El espesor de una capa de este tipo que va a curarse puede ascender a de 0,1 µm a varios mm, preferentemente de 1 a 2.000 µm, de manera especialmente preferente de 5 a 200 µm, de manera muy especialmente preferente de 5 a 60 µm (con respecto a la laca en el estado en el que se ha separado el disolvente de la laca).

Además son también objeto de la presente invención sustratos, revestidos con un lacado de múltiples capas de acuerdo con la invención.

Son especialmente adecuadas tales lacas de poliuretano para aplicaciones en las que se requiere una seguridad de aplicación especialmente alta, estabilidad frente al tiempo exterior, óptica, resistencia a disolventes, a productos químicos y al agua.

Las masas de revestimiento y formulaciones de laca de dos componentes obtenidas son adecuadas para el revestimiento de sustratos tal como madera, madera chapada, papel, cartulina, cartón, material textil, lámina, cuero, material no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, tal como ladrillos de forma de cemento y placas de fibrocemento o metales, que pueden estar en cada caso opcionalmente revestidos previamente o bien tratados previamente. Se prefieren metales y plásticos, que opcionalmente pueden estar revestidos previamente o tratados previamente.

Las masas de revestimiento de este tipo son adecuadas como o en revestimientos interiores o exteriores, o sea aquellas aplicaciones que están expuestas a la luz del día, de partes de edificio, revestimientos sobre vehículos

(grandes) y aviones y aplicaciones industriales, ferrocarriles, vehículos industriales en el sector agrícola y de la construcción, en particular los denominados ACE (*agricultural, construction and earthmoving equipment*), aerogeneradores, lacados decorativos, puentes, edificios, torres eléctricas, tanques, contenedores, tuberías, centrales eléctricas, instalaciones químicas, barcos, grúas, postes, paredes de tablestacas, griferías, tubos, accesorios de tubo, bridas, acoplamientos, naves, tejados y acero de construcción, muebles, ventanas, puertas, parquet, papel, cartón, revestimiento de latas y revestimiento de serpentines, para revestimientos de suelo, tal como en plantas de aparcamiento o en hospitales y en particular en lacas de automóvil como OEM y aplicación de refinado. Se prefieren las aplicaciones de automóvil e industriales, por ejemplo ACE.

En particular se usan las masas de revestimiento de acuerdo con la invención como laca transparente, laca base, laca de cubierta, imprimación o carga.

Las masas de revestimiento de acuerdo con la invención presentan un rápido secado y desarrollo de dureza de péndulo, alta flexibilidad, una alta resistencia al rayado, en particular un alto reflujo, buena estabilidad frente a productos químicos, buena estabilidad frente al tiempo y buenas propiedades de protección frente a la corrosión. Los tiempos de gelificación de las masas de revestimiento con igual catálisis son más largos que en los sistemas de acrilato puro, de modo que esto permite tolerancia para una catálisis adicional, y con ello un curado más rápido y reducción adicional de las propiedades de secado. La adherencia de las masas de revestimiento de acuerdo con la invención en comparación con referencias con solo acrilato presenta en general ventajas. La adherencia y la protección frente a la corrosión desempeñan un papel importante por ejemplo en aplicaciones directas al metal, *direct to metal* (DTM) y en imprimaciones, y hacen que las masas de revestimiento de acuerdo con la invención sean especialmente adecuadas para ello.

Materias primas de los ejemplos:

Anhídrido hexahidroftálico	Empresa Aldrich. p.f. 33 °C. Se funde antes de la colocación en el horno
Ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico	Empresa Aldrich. Sólido, punto de fusión 164-167 °C
2-Butil-2-etil-1,3-propanodiol	Empresa TCI (Tokyo Chemical Industry). Punto de fusión 43 °C, se funde antes de la colocación en el baño de agua
Adipato de dimetilo	Aldrich. Líquido
Ácido sebáico	Merck. Sólido, punto de fusión 131-134 °C
Trimetilolpropano	Aldrich. Escamas blancas, punto de fusión 56-58 °C
Di-trimetilolpropano	Aldrich. Sólido, punto de fusión 108-111 °C
Neopentilglicol	Sólido, p.f. 127 °C
Joncryl® 507:	Poliacrilato, índice de OH 140 mg de KOH/g, índice de acidez 7 mg de KOH/g, 80 % de contenido en sólidos en acetato de butilo; BASF SE, Ludwigshafen
Joncryl® 592:	Poliacrilato, índice de OH 147 mg de KOH/g, 74 % de contenido en sólidos en acetato de butilo; BASF SE, Ludwigshafen
Joncryl® 922:	Poliacrilato, índice de OH 140 mg de KOH/g, índice de acidez 7, 80 % de contenido en sólidos en acetato de butilo; BASF SE, Ludwigshafen
Joncryl® 909:	Poliacrilato, índice de OH 112 mg de KOH/g, 68 % de contenido en sólidos en acetato de butilo; BASF SE, Ludwigshafen
Joncryl® 910:	Poliacrilato, índice de OH 140 mg de KOH/g, 71 % de contenido en sólidos en metilamlicetona; BASF SE, Ludwigshafen
Joncryl® 934:	Poliacrilato, índice de OH 70 mg de KOH/g, 77 % de contenido en sólidos en acetato de butilo; BASF SE, Ludwigshafen
Macrynal® SM 510n:	Poliacrilato, índice de OH, 150, índice de acidez 7 mg de KOH/g, contenido en sólidos del 60 %, Allnex
Basonat® HI 100:	Poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de hexametilendiisocianato con un contenido en NCO de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909 del 21,5 - 22,5 %, BASF SE, Ludwigshafen
Basonat® HI 2000:	poliisocianato que contiene grupos isocianurato a base de hexametilendiisocianato con un contenido en NCO de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909 del 22,5 - 23,5 %, BASF SE, Ludwigshafen
Basonat® HB MP/X:	175 poliisocianato que contiene grupos biuret a base de hexametilendiisocianato con un contenido en NCO de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11909 del 16-17 %, BASF SE, Ludwigshafen
TBOT:	Ortotitanato de tetrabutilo, Sigma Aldrich
DBTL	Dilaurato de dibutilestaño, catalizador, Aldrich
TIB Kat® 718	Mezcla de catalizadores a base de neodecanoato de bismuto, TIB Chemicals

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Borchi® Kat 22	bis-(2-etil-hexanoato) de cinc, catalizador básico, 100 %, OMG Borchers
PC/ABS	Policarbonato/copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno Bayblend® T 65, Bayer MaterialScience
PP/EPDM:	Sabic®
pp 95619 + 20MBT 10000:	polipropileno/caucho de etileno-propileno-dieno, empresa Sabic (no flameado; sin poliolefinas cloradas en la laca)
MSSP 1995: Yellow	Pasta de pigmentos que está constituida por: 60,0 % de Bayferrox® Yellow 3920 empresa Bayer MaterialScience 23,2 % de solución de Laropal® A81, 63,5 % en Arcosolv® MPA (LyondellBasell), BASF SE 10,6 % de MPA 5,9 % de EFKA® 4330, BASF SE 0,3 % de Aerosil® 200, empresa Evonik Concentración de pigmentos: 60 %. Sólidos: 78,8 %. Densidad: 1,82 g/cm ³
MSSP 0022: White	Pasta de pigmentos que está constituida por: 68,0 % de Kronos® 2360. Empresa Kronos 21,3 % de solución de Laropal® A81, 63,5 % en Arcosolv® MPA (LyondellBasell). BASF SE 6,7 % de MPA 3,5 % de EFKA® 4330, BASF SE 0,5 % de Aerosil® 200. Empresa Evonik Concentración de pigmentos: 68 %. Sólidos: 82 %
Bayferrox® Yellow 3920	Pigmento amarillo micronizado (hidróxido de hierro sintético alfa-FeOOH). Polvo. Empresa Lanxess
Laropal® A81:	Resina aldehídica, BASF SE. Punto de ablandamiento (DIN 53180) 80-95 °C. Índice de hidroxilo (ISO 4629) aprox. 40 mg de KOH/g. Temperatura de transición vítrea Tg (DSC) aprox. 57 °C
Ti Pure® R 960	Pigmento de rutilo, dióxido de titanio para revestimientos, empresa DuPont
Kronos® 2360	Pigmento de rutilo. Contenido en TiO ₂ (DIN EN ISO 591) del 92,0 %. N.º CAS 13463-67-7. Empresa Kronos
EFKA® PU 4063	Agente humectante y dispersante. Polímero de poliuretano modificado. Sólidos 45 %, índice de amina: 10. BASF SE
EFKA® SL 3288	Agente humectante. Polisiloxano modificado de manera orgánica. Sólidos 100 %. BASF SE
EFKA® PX 4330	Agente dispersante. Copolímero de bloque de acrilato. Sólidos 70 %. Índice de amina: 28. BASF SE
Aerosil® 200	Ácido silícico pirogénico hidrófilo con una superficie específica (BET) de 200 m ² /g. Tamaño de partícula promedio 12 nm. Empresa Evonik Industries

La determinación del índice de acidez; índice de hidroxilo y la viscosidad se realiza tal como se ha descrito anteriormente.

5 La determinación de las masas molares y las polidispersidades se realiza mediante cromatografía de permeación en gel con patrones de PMMA certificados por TÜV de PSS (Polymer Standards Service; DIN EN ISO 9001:2000, certificado: 01 100 84065.). Estos patrones están caracterizados según los requerimientos de las normas DIN 55672 e ISO/EN 13885.

La CPG se realiza con:

10	Aparato: PSS Agilent Technologies 1260 Infinity Columnas: 1x PLGel Mixed E Guard (columna previa), longitud 5 cm, diámetro 0,75 cm 1x PLGel Mixed E, longitud 30 cm, diámetro 0,75 cm 1x PLGel Resipore, longitud 30 cm, diámetro 0,75 cm
15	Disolvente: THF Velocidad de flujo: 1 ml/min Volumen de inyección: 50 µl Concentración: 1 g/l Temperatura: temperatura ambiente (20 °C)

La proporción no volátil (NfA) se determinó según el principio termo-gravimétrico con ayuda de un analizador de

humedad HB43-S de la empresa Mettler Toledo. Para ello se introdujeron mediante pesada aproximadamente 2 g de la muestra en una cubeta de muestra de aluminio con un diámetro de 90 mm (HA-D90) y se calentó hasta 150 °C hasta obtener un peso constante.

Ejemplos de síntesis:

- 5 En ensayos de laboratorio se dispusieron trimetilolpropano y neopentilglicol en el reactor como sólido. Se añadieron en el estado fundido anhídrido hexahidroftálico y 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol.

Ejemplo B1a:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano = 1,0:1,0 (sin catalizador)

- 10 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (930,7 g) y anhídrido hexahidroftálico (1069,3 g) en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente, se fundieron completamente y se calentaron con agitación gradualmente hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 80 mg de KOH/g (conversión del 80 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 814,4 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B1b:

- 15 Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano = 1,0:1,0 sin catalizador

En un recipiente agitador de 250 l con separador de agua se dispusieron anhídrido hexahidroftálico (53,5 kg, fundido y envasado a 60 °C) y trimetilolpropano (46,5 kg, fundido y envasado a 80 °C) en atmósfera de nitrógeno, se fundieron completamente y se calentaron con agitación gradualmente hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 85 mg de KOH/g (conversión del 79 %) se enfrió hasta 100 °C, se añadieron 40,7 kg de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B1c:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano = 1,0:1,0 sin catalizador

En analogía al ejemplo B1a, tras alcanzar un índice de acidez de 74 mg de KOH/g (conversión del 82 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 813,5 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

- 25 Los ejemplos B2a a B2d no son de acuerdo con la invención.

Ejemplo B2a:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano / adipato de dimetilo = 1,0:1,5:0,5 con ortotitanato de tetrabutilo como catalizador

- 30 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (909,6 g), anhídrido hexahidroftálico (696,7 g) en atmósfera de nitrógeno, se calentaron, se añadió a 80 °C ortotitanato de tetrabutilo (0,6 g) y se calentó con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 12 h y alcanzar un índice de acidez de 38 mg de KOH/g se añadió a 140 °C adipato de dimetilo (393,6 g). Tras otras 9 h a 180 °C y un índice de acidez alcanzado de 21 mg de KOH/g se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 596,6 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B2b:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano / adipato de dimetilo = 1,0:1,5 :0,5 con dilaurato de dibutilestaño como catalizador fundido y envasado a 60 °C

- 40 En un recipiente agitador de 250 l se dispusieron anhídrido hexahidroftálico (34,8 kg; fundido y envasado a 60 °C), trimetilolpropano (45,5 kg; fundido y envasado a 80 °C) y dilaurato de dibutilestaño (0,03 kg) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 12 h y alcanzar un índice de acidez de 38 mg de KOH/g se añadió a 120 °C adipato de dimetilo (19,7 kg). Tras otras 10 h a 180 °C y un índice de acidez alcanzado de 21 mg de KOH/g se enfrió hasta 100 °C, se añadieron 30,9 kg de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B2c:

- 45 Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano / adipato de dimetilo = 1,0:1,5 :0,5 con ortotitanato de tetrabutilo como catalizador

En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (778,0 g), anhídrido hexahidroftálico (596,0 g) y ortotitanato de tetrabutilo (0,5 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 10 h y alcanzar un índice de acidez de 42 mg de KOH/g se añadió a 140 °C adipato de dimetilo (337,0 g). Tras otras 10 h a 180 °C y un índice de acidez alcanzado de 22 mg de KOH/g se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 511,0 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B2d:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano / adipato de dimetilo = 1,0:1,5 :0,5 con ortotitanato de tetrabutilo como catalizador

- 5 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (909,6 g), anhídrido hexahidroftálico (696,7 g) y ortotitanato de tetrabutilo (0,6 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 8,5 h y alcanzar un índice de acidez de 38 mg de KOH/g se añadió a 140 °C adipato de dimetilo (393,6 g). Tras otras 10 h a 180 °C y un índice de acidez alcanzado de 21 mg de KOH/g se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 596,8 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B3a:

- 10 Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano = 1,2 : 1,0 sin catalizador
En un matraz de cuatro cuellos con refrigerador de reflujo y separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (840,8 g) y anhídrido hexahidroftálico (1159,2 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 89 mg de KOH/g (conversión del 80 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 1018,2 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B3b:

- 15 Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano = 1,2:1,0 sin catalizador
En un recipiente agitador de 250 l se dispusieron anhídrido hexahidroftálico (58,0 kg; fundido y envasado a 60 °C) y trimetilolpropano (42,0 kg; fundido y envasado a 80 °C) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 7 h y tras alcanzar un índice de acidez de 93 mg de KOH/g (conversión del 79 %) se enfrió hasta 100 °C, se añadieron 52,1 kg de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.
- 20

Ejemplo B3c:

- Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano = 1,2:1,0 sin catalizador
En un matraz de cuatro cuellos con refrigerador de reflujo y separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (840,8 g) y anhídrido hexahidroftálico (1159,2 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 83 mg de KOH/g (conversión del 81 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 1017,1 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.
- 25

Ejemplo B4a:

- Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano / neopentilglicol = 1,0:0,5:0,5 sin catalizador
En un matraz de cuatro cuellos con refrigerador de reflujo y separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (490,9 g), neopentilglicol (381,0 g) y anhídrido hexahidroftálico (1128,1 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 85 mg de KOH/g (conversión del 80 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 631,3 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.
- 30

Ejemplo B4b:

- 35 Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano / neopentilglicol 1,0:0,5:0,5 sin catalizador
En un recipiente agitador de 250 l se dispusieron anhídrido hexahidroftálico (56,4 kg; fundido y envasado a 60 °C), neopentilglicol (19,1 kg) y trimetilolpropano (24,5 kg; fundido y envasado a 80 °C) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 5 h y alcanzar un índice de acidez de 91 mg de KOH/g (conversión del 79 %) se enfrió hasta 100 °C, se añadieron 31,6 kg de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.
- 40

Ejemplo B5:

- Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano /2-butil-2-etil-1,3-propanodiol = 1,2:0,8:0,2
En un matraz de cuatro cuellos con refrigerador de reflujo y separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (330,9 g), 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol fundido (98,8 g) y anhídrido hexahidroftálico (570,3 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 98 mg de KOH/g (conversión del 78 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 407,0 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.
- 45

Ejemplo B6:

- Anhídrido hexahidroftálico / ácido adípico / trimetilolpropano / 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol =1,2:0,1:0,85:0,3
En un matraz de cuatro cuellos con refrigerador de reflujo y separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (315,3 g), 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol fundido (132,9 g), ácido adípico (40,4 g) y anhídrido hexahidroftálico (511,4 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 90 mg de KOH/g (conversión del 79 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 404,7 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.
- 50

Ejemplo B7:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano = 1,1:1,0

5 En un matraz de cuatro cuellos con refrigerador de reflujo y separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (530,1 g) y anhídrido hexahidroftálico (669,9 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de 5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 77 mg de KOH/g (conversión del 82 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 283,3 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B8:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano = 1,0:1,0 (con índice de acidez más bajo)

10 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (930,7 g) y anhídrido hexahidroftálico (1069,3 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160 °C. Esta temperatura se mantuvo durante aprox. 30 min, después se calentó altamente hasta 180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 10 h y tras alcanzar un índice de acidez de 54 mg de KOH/g se enfrió hasta 120 °C y el producto se diluyó con acetato de butilo hasta el 75 % y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B9:

15 Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano = 1,0:1,0 (con índice de acidez más bajo)

20 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (465,3 g) y anhídrido hexahidroftálico (534,7 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160 °C. Esta temperatura se mantuvo durante aprox. 30 min, después se calentó altamente hasta 180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 8 h y tras alcanzar un índice de acidez de 46 mg de KOH/g se enfrió hasta 120 °C y el producto se diluyó con 288,4 g de acetato de butilo hasta el 70 % y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B10:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano / 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol = 1,0:0,5:0,5

25 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (22,6 g), 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (265,90 g) y anhídrido hexahidroftálico (511,5 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160 °C. Esta temperatura se mantuvo durante aprox. 30 min, después se calentó altamente hasta 180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 4 h y tras alcanzar un índice de acidez de 86 mg de KOH/g se enfrió hasta 120 °C y el producto se diluyó con 229,3 g de acetato de butilo hasta el 75 % y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B11:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano / neopentilglicol = 2:1,67:1

30 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (352,0 g), neopentilglicol (163,6 g) y anhídrido hexahidroftálico (484,4 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160 °C. Esta temperatura se mantuvo durante aprox. 30 min, después se calentó altamente hasta 180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 9 h y tras alcanzar un índice de acidez de 41 mg de KOH/g se enfrió hasta 160 °C y durante 3 horas y media se aplicó un vacío de 200 kPa. Después ascendía el índice de acidez a 35 mg de KOH/g. El producto se enfrió hasta 120 °C y se diluyó con 284,64 g de acetato de butilo hasta el 70 % y se enfrió posteriormente.

Ejemplo B12:

Anhídrido hexahidroftálico / trimetilolpropano / neopentilglicol = 2:1:1,27

40 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron trimetilolpropano (267,6 g), neopentilglicol (219,9 g) y anhídrido hexahidroftálico (512,5 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160 °C. Esta temperatura se mantuvo durante aprox. 30 min, después se calentó altamente hasta 180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 2 1/2 h y tras alcanzar un índice de acidez de 62 mg de KOH/g se enfrió hasta 160 °C y durante 1 hora se aplicó un vacío de 20 kPa. Después ascendía el índice de acidez a 42 mg de KOH/g. El vacío se retiró, el producto se enfrió hasta 120 °C y se diluyó con 285,3 g de acetato de butilo hasta el 70 % y se enfrió posteriormente. Bajo vacío se había formado por ejemplo material sublimado en el refrigerador.

Ejemplos de comparación:

V1: anhídrido hexahidroftálico / ácido sebáico / di-trimetilolpropano / trimetilolpropano = 1,0:1,0:0,6:1,4 con dilaurato de dibutilestaño como catalizador de manera análoga al ejemplo 3 (ejemplo de aplicación 1) del documento WO2010/076114

50 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron anhídrido hexahidroftálico (222,0 g), ácido sebáico (291,2 g), di-trimetilolpropano (216,3 g), trimetilolpropano (270,5 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,2 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 3,5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 61 mg de KOH/g (conversión del 82 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 312,1 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Los datos técnicos coinciden con igual composición de materias primas aproximadamente con aquéllos del ejemplo

3 (ejemplo de aplicación 1) del documento WO2010/076114.

V2: anhídrido hexahidroftálico / ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico / trimetilolpropano = 1,0:0,25:1,25 con dilaurato de dibutilestaño como catalizador de manera análoga al ejemplo 7 del documento WO2010/076114

5 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron anhídrido hexahidroftálico (422,4 g), ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico (118,0 g), trimetilolpropano (459,6 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,33 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentó con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 8 h y tras alcanzar un índice de acidez de 62 mg de KOH/g (conversión del 85 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 312,4 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

10 Los datos técnicos coinciden con igual composición de materias primas aproximadamente con aquéllos del ejemplo 7 del documento WO2010/076114.

V3: ácido sebácico / di-trimetilolpropano = 1,0:1,0 con dilaurato de dibutilestaño como catalizador de manera análoga al ejemplo 6 del documento WO2010/076114

15 En un matraz de cuatro cuellos con separador de agua se dispusieron ácido sebácico (446,9 g), di-trimetilolpropano (553,1 g) y dilaurato de dibutilestaño (0,21 g) en atmósfera de nitrógeno y se calentaron con agitación hasta 160-180 °C. Tras un tiempo de reacción de aprox. 1,5 h y tras alcanzar un índice de acidez de 52 mg de KOH/g (conversión del 80 %) se enfrió hasta 120 °C, se añadieron 233,5 g de acetato de butilo y se enfrió posteriormente.

Los datos técnicos coinciden con igual composición de materias primas aproximadamente con aquéllos del ejemplo 6 del documento WO2010/076114.

20 V4: poliéster del ejemplo 1 (ejemplo de aplicación 3) del documento WO2010/076114, anhídrido hexahidroftálico : ácido sebácico : di-trimetilolpropano : trimetilolpropano 1:1:0,6:1,4, catálisis con DBTL.

V5: poliéster del ejemplo 2 (ejemplo de aplicación 2) del documento WO2010/076114, anhídrido hexahidroftálico : ácido sebácico : di-trimetilolpropano : trimetilolpropano 1:1:1:1, catálisis con DBTL.

V6: poliéster del ejemplo 6 (ejemplo de aplicación 8) del documento WO2010/076114, ácido sebácico : di-trimetilolpropano 1:1, catálisis con DBTL.

25 V7: poliéster del ejemplo 7 (ejemplo de aplicación 4) del documento WO2010/076114, ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico : anhídrido hexahidroftálico : trimetilolpropano 0,8 : 0,2 : 1,0, catálisis con DBTL.

Los ejemplos B y ejemplos de comparación V están resumidos en la tabla 1. Los ejemplos B2a a B2d son a este respecto no de acuerdo con la invención

Tabla 1: Poliesterpolioles B y ejemplos de comparación V

	OHZ	SZ	Mn	Mw	PDI	Tg	Cat.	Visco	NfA
	mg de KOH/g		D	D		°C		mPa*s	%
B1a	269	80	1058	1566	1,5	25	ninguno	6095	70,0
B1b	275	85	1029	1466	1,4	19	ninguno	4000	68,9
B1c	257	74	1133	1780	1,6	24	ninguno	4010	70,0
B2a	255	21	1314	4137	3,1	-4	TBOT	3180	80,0
B2b	257	22	1514	3220	2,1	-5	DBTL	2450	75,0
B2c	250	22	1798	5339	3,0	4	TBOT	4830	75,0
B2d	251	21	1719	4610	2,7	2	TBOT	14850	75,0
B3a	192	89	1424	2955	2,1	38	ninguno	3000	65,0
B3b	180	93	1212	2560	2,1	38	ninguno	2350	65,0
B3c	188	83	1483	3310	2,2	47	ninguno	4010	65,0
B4a	191	85	1032	1438	1,4	17	ninguno	4540	75,0
B4b	186	91	992	1336	1,3	14	ninguno	4000	73,5

(continuación)

	OHZ	SZ	Mn	Mw	PDI	Tg	Cat.	Visco	NfA
	mg de KOH/g		D	D		°C		mPa*s	%
B5	158	98	1255	2112	1,7	35	ninguno	4720	70
B6	180	90	1211	2014	1,7	24	ninguno	2370	70
B7	219	77	1176	2701	2,3	41	ninguno	3110	80
B8	254	49	1568	3709	2,4	36	ninguno	v	75
B9	239	44	1764	5310	3,0	ninguno	25040	73,7	B10
162	83	1030	1433	1,4	12	ninguno	21500	75	B11
271	33	1136	1589	1,4	20	ninguno	5220	70	B12
198	42	1212	1886	1,6	23	ninguno	7530	70	V1
289	42				-7	DBTL	12200	75	V2
264	62				28	DBTL	250000	75	V3
323	52				-19	DBTL	9150	80	V4
298	63	810	4990	6,2	-5	DBTL		81	V5
290	63	870	5860	6,7	-5	DBTL		81	V6
294	66	1960	6630	3,4	-21	DBTL		81	V7
281	53	720	4440	6,2	27	DBTL		77	

PDI: polidispersidad; SZ: índice de acidez; OHZ: índice de OH; Visco: viscosidad; Cat.: catalizador; NfA: proporción no volátil

Masas de revestimiento (lacas) y ensayos de comparación de aplicación técnica:

- 5 Se preparan masas de revestimiento de acuerdo con la invención L, masas de revestimiento no de acuerdo con la invención L' (a base de los poliesterpolioles B2a-d) y masas de revestimiento de referencia R.
- Los revestimientos se realizaron con rasquetas con un espesor de capa seca de 35-45 μm . Los espesores de capa húmeda eran, dependiendo del contenido en sólidos del sistema, por ejemplo 150 μm en sistemas a base de Joncryl® 507 y Joncryl® 922, 180 μm en sistemas a base de Macrynal® SM 510n.
- 10 Las películas de laca se acondicionaron para la determinación del desarrollo de la dureza de péndulo y el ensayo de carrera doble con acetona a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire. El curado puede realizarse también a temperaturas más altas. Para ello se dejaron evaporar las lacas durante 10-15 minutos a temperatura ambiente. Un templado se realizó en general durante 15 h a 60 °C, (en casos individuales mencionados de manera explícita durante solo 30 minutos a 60 °C), durante 30 minutos a 80 °C o 130 °C, o durante 20 minutos a 140 °C.
- 15 Tras el curado se realizó un acondicionamiento a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire, en tanto que no se mencione de manera explícita lo contrario, durante 24 horas. En caso de la determinación de la estabilidad frente a productos químicos tras el curado a 140 °C, cuando no se mencione de manera explícita lo contrario, se acondicionó durante cinco 5 días.
- 20 El tiempo de derrame se determinó en base a la norma ISO 2431 y EN 535 con una copa DIN 4 y se ajustó hasta aprox. 20 segundos a TA.
- 25 Para la determinación del tiempo de gelificación se introdujo la laca líquida directamente tras el inicio en un tubo de ensayo (20 mm x 180 mm), que presenta en el extremo inferior un adhesivo de cobre (aprox. 5 mm x 5 mm). El tubo de ensayo se había llenado a este respecto hasta al menos el 60 %. El tubo de ensayo se colocó en una ranura del aparato del tiempo de gelificación. A este respecto se cerró un contacto entre el adhesivo de cobre y el aparato del tiempo de gelificación. Un radio metálico con punta arqueada se sujetó con 22 cm de longitud en el soporte de radios. Entonces se colocó el soporte de radios en el aparato. A este respecto se sumergió el radio en la laca

5 líquida. La abertura del tubo de ensayo se cerró mediante una tapa perforada. El radio se condujo a través del orificio en la tapa. Con la puesta en marcha del aparato se arrancó un contador. Además, el aparato movió el radio en la muestra hacia arriba y abajo hasta que ésta se volvió sólida o bien se gelificó. Con la siguiente elevación del tubo de ensayo se perdió el contacto del adhesivo de cobre y el contador del aparato se detuvo automáticamente. La medición se realizó a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire.

Se sometieron a ensayo las siguientes propiedades:

10 Tiempo de secado al polvo: Para la determinación del tiempo de secado al polvo se aplicó la laca a temperatura ambiente sobre una placa de vidrio y se rozó la superficie de la laca en intervalos de tiempo con un tapón de algodón. La laca se considera seca al polvo en el momento cuando ya no se queda adherido el tapón en la superficie. La medición se realizó a temperatura ambiente.

15 Tiempo de secado con arena y tiempo de secado completo: Para comprobar el comportamiento de secado de las lacas se arrastró un embudo relleno con aprox. 60-80 g de arena, dotado de ruedas con velocidad de avance constante de 1 cm/h sobre una placa de vidrio recién revestida con laca. Tras finalizar las pruebas se liberó la placa de la arena suelta cuidadosamente con un pincel. Como secado con arena se designa el intervalo de tiempo entre el inicio de la prueba hasta la adhesión final permanente de los granos de arena. El secado completo se determinó como el tiempo en el que las ruedas del embudo deja tras de sí aún un rastro en la laca. El secado se realiza a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire. Las mediciones se realizaron a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire.

20 La dureza de péndulo se determinó según König sobre placas de vidrio (DIN EN ISO 1522). Se indica al tiempo y la temperatura del curado del revestimiento.

La dureza final del almacenamiento a temperatura ambiente en el procedimiento indicado en este caso a la dureza de péndulo tras 7 días a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire y curado durante la noche (aprox. 15 h) a 60 °C.

25 La dureza de péndulo se determinó también tras el curado durante 15 horas a 60 °C, durante 30 minutos a 80 °C o 130 °C con en cada caso acondicionamiento durante un día a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % humedad del aire. Además se realizó ésta también tras 20 minutos a 140 °C y acondicionamiento durante un día y cinco días a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire.

30 El establecimiento de la densidad de reticulación se determinó mediante el ensayo de carrera doble en acetona, que se basa en la norma DIN EN 13523-11 y ASTM D5402-06, sobre una chapa de embutición profunda. Este procedimiento de ensayo simplificado se realizó sin dedos artificiales y sin disolventes extendidos.

35 Sobre la superficie de laca plana, no deteriorada se realizó, con un tapón de algodón empapado en disolvente (acetona) y exprimido a continuación, una carrera doble en un segmento de 10-15 cm con la mano con ligera presión (aprox. 1-2 Newton). A este respecto no debía frotarse sobre los bordes de laca, dado que si no el disolvente se infiltraría en la laca. La prueba se finalizó cuando los daños hasta el sustrato fueron visibles. El número de las carreras dobles hasta el deterioro se anotó. Con 100 carreras dobles se finalizó la prueba. El secado se realizó a temperatura ambiente.

La profundidad de Erichsen se determinó según la norma DIN EN ISO 1520 sobre una chapa de embutición profunda.

El corte reticular se determinó según la norma DIN EN ISO 2409 sobre una chapa bonderizada.

40 Para la comprobación de la resistencia al rayado con reflujos se aplicó un material no tejido de Scotch-Brite de 2,5 x 2,5 cm de tamaño (Scotch-brite®, tipo 7448 S ultrafine; 3M, Francia) con cinta adhesiva de doble lado sobre un martillo de cerrajero de 500 g. El martillo se sujetó con dos dedos en el extremo del mango y se movió hacia delante y atrás (carreras dobles) con carreras dobles uniformes sin ladear y aplicación de presión adicional en una línea sobre la película de laca puesta sobre una chapa bonderizada. Tras 10 carreras dobles se separó la abrasión con la yema de los dedos y se determinó el brillo a 20 ° y 60 ° de manera transversal a la dirección de frotamiento. Después se realizaron otras 40 carreras dobles, se separó la abrasión y se midió de nuevo el brillo. Por consiguiente se obtuvo un valor de brillo tras 10 y 50 carreras dobles. Entonces se templó la laca durante 1 h a 60 °C, se acondicionó al menos durante 4 h a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire y a continuación se determinó de nuevo el brillo (reflujo). En casos particulares ascendía el tiempo de curado solo a 30 minutos a 60 °C con 4 horas de tiempo de acondicionamiento. El tiempo de acondicionamiento entre el curado de la laca y el ensayo de rayado ascendía en caso de curado a 140 °C a un día y cinco días. Tras cada muestra se cambió el material no tejido.

El brillo de la laca se determinó por medio de un aparato medidor Mikro TRI-Gloss.

55 Para la determinación de la estabilidad frente a productos químicos se templó una chapa de embutición profunda lacada (chapa de horno de gradiente) durante 15 horas a 60 °C, durante 30 minutos a de 80 a 130 °C, o durante 20 minutos a 140 °C. A continuación se acondicionó ésta durante un día a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire, en el caso de un templado a 140 °C durante cinco días. Después se añadieron con una pipeta Eppendorf por

elemento de calentamiento (30-75 °C) gotas de las sustancias de ensayo ácido sulfúrico (al 1 %; 25 µl), solución de hidróxido de sodio (al 1 %; 25 µl), pancreatina (50 µl) y pez (25 µl).

Con los últimos dos agentes se saltó cada dos elementos de calentamiento.

5 A continuación se colocó la chapa de prueba en el horno de gradiente (empresa BYK Gardner) y se templó durante 30 minutos a 30-75 °C.

Tras finalizar este proceso se limpió la chapa con agua completamente desalinizada del ácido sulfúrico y la solución de hidróxido de sodio.

10 A continuación se limpió la chapa con agua caliente y un paño suave de la pancreatina adherida. Después se limpió la pez con un trapo suave y bencina exhaustivamente, sin embargo cuidadosamente. La chapa se lavó finalmente con agua fría exhaustivamente, sin embargo cuidadosamente y se separaron las gotas de agua restantes con un paño de papel suave. Tras 24 h de acondicionamiento a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire se realizó la evaluación. Se anotó la temperatura a la que puede distinguirse el primer ataque sobre el revestimiento bajo luz artificial.

Fuente de la pez A y B:

15 Fuente A: empresa Wörlwag, solución de pez DBL 5416 n.º: 701014 [sin otra caracterización en los ejemplos]
Fuente B: mezcla 1:1 de aceite de aguja de pino (W290500-250G-K) y colofonia (60895-250G); ambas compradas a Sigma-Aldrich

La adherencia se determinó de acuerdo con los siguientes criterios:

20 K 0: La laca se adhiere muy bien y muestra bordes completamente lisos en los sitios separados por rayado.
K 1: La laca se adhiere muy bien, sin embargo muestra bordes dentados.
K 2: La laca se adhiere bien, puede separarse por rayado con toda la superficie de apoyo de la cuchilla, bordes lisos.
K 3: La laca se adhiere bien, puede separarse por rayado con toda la superficie de apoyo de la cuchilla, bordes dentados.
25 K 4: Peor que K 3, desprendimientos.
K 5: Adherencia insuficiente, desprendimiento de la capa de pintura.

30 En el ensayo de desarrollo para determinar la claridad se dejó desarrollar una mezcla de polioli en disolvente o una laca líquida sobre una placa de vidrio colocada de manera transversal con un ángulo empinado de 70 ° sobre 7 cm, de modo que se formó una película delgada. Tras 30 minutos se sometió a prueba la película aplicada para determinar la claridad y el enturbiamiento. Notas:

T0: clara, homogénea
T1: débilmente turbia
T2: turbia
T3: muy turbia

35 **Serie de ensayos 1:**

40 Comparación de los poliesteroles de acuerdo con la invención B1; B3, B4 con el poliesterol no de acuerdo con la invención B2 y muestras de comparación, el poliacrilato sin poliéster (R1) y el estado de la técnica de acuerdo con el documento WO2010/076114 y concretamente los ejemplos de acuerdo con la invención allí poliéster 1 (R2), poliéster 7 (R3) y poliéster 6 (R4) en un sistema con Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000 con iguales tiempos de gelificación.

Tabla 2: Composición de masas de revestimiento y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 horas a 60 °C o bien durante 20 minutos a 140 °C seguido de en cada caso un acondicionamiento de un día a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire. En el caso de las estabilidades frente a productos químicos del curado a 140 °C se acondicionó durante cinco días

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L1	L2	L3	L'4	R1	R2	R3	R4
Joncryl® 507 [g]	80,0 %	45,00	45,00	45,00	45,00	60,00	45,00	45,00	45,00
Poliesterol B1b [g]	68,9 %	17,42							
Poliesterol B3a [g]	65,0 %		18,46						
Poliesterol B4b [g]	73,5 %			16,33					
Poliesterol B2a [g]	80,0 %				16,00				
Poliesterol V1 [g]	75,0 %						16,00		

45

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L1	L2	L3	L'4	R1	R2	R3	R4
Poliesterol V2 [g]	75,0 %							16,00	
Poliesterol V3 [g]	80,0 %								15,00
DBTL [g]	1,0 %	4,99	4,76	6,13	1,68	0,39	1,34	2,26	0,45
Acetato de butilo [g]		31,0	30,0	28,0	32,5	30,5	37,5	37,0	38,5
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	27,15	23,91	23,67	26,37	21,87	27,69	26,72	29,02
Tiempo de derrame	s	19,7	20,2	20,2	19,7	20,0	20,2	20,3	20,1
Proporción no volátil	%	59,9	58,9	60,2	61,2	62,0	59,4	58,9	60,2
Aspecto		claro							
Tiempo de gelificación	h:min	7:41	7:27	7:54	7:11	7:35	7:37	8:03	8:00
Secado al polvo	min	125	95	100	200	>480	335	195	360
Secado con arena	h	3,25	3	3,25	4,75	>24	4	4,5	3,75
Secado completo	h	8,25	7,5	8	10,75	>24	7,75	9,5	7,25
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	10	10	10	2	---	3	5	3
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	74	68	58	33	2	40	60	22
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	129	128	112	126	110	124	137	123
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	100	100	100	100	15	75	70	90
Erichsen 60 °C	mm	9	9	9	9	9	9	9	9
Corte reticular 60 °C	nota	0	0	0	0	0	0	0	0
Brillo 60 °C	GU 20 °	93	92	93	93	92	92	92	92
Ensayo de rayado 50 carreras dobles	GU 20 °	7	8	9	9	4	7	5	7
Cantidad [g]/ensayo	NfA	L1	L2	L3	L'4	R1	R2	R3	R4
Reflujo 60 °C	GU 20 °	37	35	20	38	16	55	48	54
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	47	46	45	45	45	45	45	45
Corrosión, inicio de oxidación	°C	73	71	72	70	70	68	69	68
1 % de NaOH, 60 °C	°C	38	36	35	37	37	38	40	39
Pancreatina, 60 °C	°C	34	34	30	32	34	32	36	30
Pez, 60 °C	°C	38	36	32	32	38	34	40	34
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	141	142	141	137	107	136	140	131
Erichsen 140 °C (1 d)	mm	9	9	9	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (1 d)	nota	0	0	0	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	93	91	93	93	88	88	87	86

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L1	L2	L3	L'4	R1	R2	R3	R4
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (1 d)	GU 20 °	14	8	8	12	5	6	8	8
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	45	34	39	48	13	29	50	52
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	142	142	143	137	120	139	144	136
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9	9	9	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	0	0	0	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	92	93	92	93	86	85	88	85
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	8	7	8	9	4	6	5	9
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	44	40	26	43	5	16	16	42
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	47	46	44	46	44	47	47	46
Corrosión, inicio de oxidación (5 d)	°C	70	70	68	70	69	70	70	69
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	58	58	44	55	39	39	40	40
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	36	34	34	34	34	34	34	32
Pez, 140 °C (5 d)	°C	42	40	34	40	36	38	40	36

El tiempo de gelificación se encuentra para todas las resinas en aprox. 8 h, en caso de tiempo de derrame de aprox. 20 segundos.

- 5 En la suma de las propiedades quedan las lacas de acuerdo con la invención L1-L3 mejor que las lacas de referencia. En caso de única reticulación de la resina de acrilato se obtienen los peores resultados. Las lacas L1-L3 son también mejores que la laca L'4 (no de acuerdo con la invención). = Los resultados de las lacas están resumidos en la siguiente tabla breve en comparación con las lacas de referencia con poliésteres del estado de la técnica.

Tabla 3: Resumen de la primera serie de ensayos:

Ensayo	Unidad	Valoración	Nota
Proporción no volátil	%	En promedio es la proporción no volátil de las lacas un 0,1 % más pequeña que la de las referencias	O
Secado al polvo	min	L1-L3 mejor que R1-R4	++
Secado con arena	h	L1-L3 mejor que R1-R4	++
Secado completo	h	mezclado	O
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	L1-L3 mejor que R1-R4, L'4 algo peor	+
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	L1-L3 mejor/igual que R1-R4. L'4 entre R1-R4	+
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	mezclado	O
Ensayo de acetona 24 h TA	carreras dobles	L1-L4' mejor que R1-R4	++
Brillo 60 °C	GU 20 °	L1-L'4 un matiz mejor/igual que R1-R4	O

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Ensayo	Unidad	Valoración	Nota
Ensayo de rayado 50 carreras dobles	GU 20 °	L1-L'4 mejor que R1-R4	++
Reflujo 60 °C	GU 20 °	L1-L'4 mejor que R1, peor que R2-R4	-
Corrosión con H ₂ SO ₄ 60 °C	°C	L1-L'4 mejor o igual que R1-R4	+
Corrosión, inicio de oxidación 60 °C	°C	L1-L'4 mejor/igual que R1-R4	+
NaOH 60 °C	°C	L1-L'4 ligeramente peor que R1-R4	-
Pancreatina 60 °C	°C	L1-L'4 en promedio comparable con R1-R4	O
Pez 60 °C	°C	L1-L'4 ligeramente peor que R1-R4	-
Dureza de péndulo 140 °C, 1 d	GU 20 °	L1-L'4 mejor que R1-R4	++
Brillo 140 °C, 1 d	GU 20 °	L1-L'4 mejor que R1-R4	++
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 140 °C, 1 d	GU 20 °	L1-L'4 mejor o igual que R1-R4	+
Reflujo 140 °C, 1 d	GU 20 °	L1-L'4 mejor que R1-R2, peor que R3-R4	O
Dureza de péndulo 140 °C, 5 d	GU 20 °	L1-L'4 mejor que R1, frente a R2-R4 mezclado	O
Brillo 140 °C, 5 d	GU 20 °	L1-L'4 mejor que R1-R4	++
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 140 °C, 5 d	GU 20 °	L1-L'4 mejor o igual que R1-R3, peor/igual que R4	+
Reflujo 140 °C, 5 d	GU 20 °	L1-L'4 mejor que R1-R3, en comparación con R4 distinto	+
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C	°C	comparable	O
Corrosión, inicio de oxidación, 140 °C	°C	comparable	O
NaOH, 140 °C	°C	L1-L'4 claramente mejor que R1-R4	++
Pancreatina, 140 °C	°C	L1-L'4 mejor o igual que R1-R4	+
Pez, 140 °C	°C	L1, L2, L'4 mejor o igual que R1-R4; L3 en promedio peor	+
Nota total			21+

5 De manera correspondiente a las composiciones anteriores de las masas de revestimiento se realizaron ensayos de adherencia sobre plástico. El curado se realizó durante 15 h a 60 °C y acondicionamiento posterior durante 24 h a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire. Las notas se realizaron en K0-K5 para la adherencia y G0-G5 para el corte reticular.

Tabla 4: Valoración de la adherencia y del corte reticular de masas de revestimiento. L = laca de acuerdo con la invención. R= referencia no de acuerdo con la invención

Plástico	L1	L2	L3	R1
ABS	K3	K3	K3	K3
PC, policarbonato	K2	K3	K2	K3
PMMA, poli(metacrilato de metilo)	K3	K4	K3	K3

(continuación)

Plástico	L1	L2	L3	R1
PP/EPDM	K5	K5	K5	K5
PVC, poli(cloruro de vinilo)	K1	K3	K2	K2
ABS	G5	G5	G5	G5
PC, policarbonato	G5	G5	G5	G5
PMMA, poli(metacrilato de metilo)	G5	G5	G5	G5
PP/EPDM	G5	G5	G5	G5
PVC, poli(cloruro de vinilo)	G0	G0	G0	G0

En particular el poliéster B1 (L1) es mejor en la adherencia.

Serie de ensayos 2:

- 5 Comparación de los poliésteres de acuerdo con la invención B1, B3, B4 (L5-L7) y del ejemplo no de acuerdo con la invención B2 (L5-L8) con Joncryl® 507 (R5) como muestra de comparación con en cada caso 100 ppm de DBTL con respecto a polioli de manera sólida en el sistema base de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000.

Tabla 5: Composición de masas de revestimiento y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 h 60 °C o bien 20 min 140 °C

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L5	L6	L7	L'8	R5
Joncryl® 507 [g]	80,0 %	45,0	45,0	45,0	45,0	60,0
Poliesterol B1b [g]	68,9 %	17,4				
Poliesterol B3b [g]	65,0 %		18,5			
Poliesterol B4b [g]	73,5 %			16,3		
Poliesterol B2b [g]	75,0 %				16,0	
DBTL [g]	1,0 %	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
acetato de butilo [g]		35,0	34,0	33,5	31,5	30,0
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	27,2	23,4	23,7	26,4	21,9
tiempo de derrame	s	20,0	20,1	20,0	19,8	20,2
Proporción no volátil	%	60,1	58,9	60,2	62,3	62,2
Aspecto		claro	claro	claro	claro	claro
Tiempo de gelificación	h:min	15:27	12:19	15:25	7:58	6:00
Secado al polvo	min	340	270	300	380	>500
Secado con arena	h	7,75	6,0	7,25	9,0	20
Secado completo	h	13	11	12,5	16,5	>24
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	2	4	2	2	---
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	50	55	52	13	3
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	129	129	116	124	101
Ensayo de acetona 24 h TA	carreras dobles	100	100	100	90	80

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L5	L6	L7	L'8	R5
Erichsen 60 °C	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular 60 °C	nota	0	0	0	0	0
Brillo 60 °C	GU 20 °	92	92	91	92	93
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 60 °C	GU 20 °	8	8	7	4	4
Reflujo 60 °C	GU 20 °	62	50	32	44	8
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	51	48	50	48	48
Corrosión, inicio de oxidación, 60 °C	°C	73	75	73	74	74
1 % de NaOH, 60 °C	°C	37	40	41	38	42
Pancreatina, 60 °C	°C	34	34	32	34	30
Pez, 60 °C	°C	36	38	34	34	30
Dureza de péndulo, 140 °C (1 d)	golpes	140	138	138	133	109
Erichsen, 140 °C (1 d)	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular, 140 °C (1 d)	nota	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	89	91	91	90	90
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (1 d)	GU 20 °	8	7	5	6	5
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	48	37	20	16	9
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	140	141	143	135	114
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	91	91	90	91	93
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	4	7	4	4	2
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	36	58	30	37	7
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	48	47	47	43	45
Corrosión, inicio de oxidación (5 d) 140 °C	°C	75	75	73	72	75
NaOH, 140 °C (5 d)	°C	44	43	40	38	37
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	34	34	34	30	30
Pez, 140 °C (5 d)	°C	42	40	34	34	30

5 En la suma de las propiedades quedan las lacas de acuerdo con la invención y la laca no de acuerdo con la invención a base de poliésterol B2 en casi todas las propiedades mejor que las lacas de referencia. La laca no de acuerdo con la invención L'8 a base de poliésterol B2 es en las propiedades de secado (secado al polvo, secado con arena, secado completo), dureza de péndulo a partir de 24 h temperatura ambiente, ensayo con acetona y estabilidades frente a productos químicos a 140 °C peor que las lacas de acuerdo con la invención.

ES 2 680 633 T3

Tabla 6: Resumen de la segunda serie de ensayos:

Ensayo	Unidad	Valoración	Nota
Proporción no volátil	%	La proporción no volátil de las lacas es de igual a un 3 % más baja que la de la referencia	--
Tiempo de gelificación	h:min	L5-L'8 mejor que R5	++
Secado al polvo	min	L5-L'8 mejor que R5	++
Secado con arena	h	L5-L'8 mejor que R5	++
Secado completo	h	L5-L'8 mejor que R5	++
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	L5-L'8 mejor que R5	+
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	L5-L'8 mejor que R5	++
Dureza de péndulo 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	L5-L'8 mejor que R5	+
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	L5-L'8 mejor que R5	+
Brillo 60 °C	GU 20 °	L5-L'8 marginalmente peor que R5	-
Ensayo de rayado 50 carreras dobles	GU 20 °	L5-L'8 mejor/igual que R5	+
Reflujo 60 °C	GU 20 °	L5-L'8 mejor que R5	++
Corrosión con H ₂ SO ₄ 60 °C	°C	L5-L'8 mejor/igual que R5	+
Corrosión, inicio de oxidación	°C	comparable	O
1 % de NaOH, 60 °C	°C	L5-L'8 peor que R5	--
Pancreatina, 60 °C	°C	L5-L'8 mejor que R5	++
Pez, 60 °C	°C	L5-L'8 mejor que R5	++
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	L5-L'8 mejor que R5	++
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	comparable	O
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (1 d)	GU 20 °	L5-L'8 mejor/igual que R5	+
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	L5-L'8 mejor que R5	++
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	L5-L'8 mejor que R5	++
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	L5-L'8 ligeramente peor que R5	-
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	L5-L'8 ligeramente mejor que R5	+
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	L5-L'8 mejor que R5	++
Corrosión con H ₂ SO ₄ 140 °C (5 d)	°C	L5-L7 mejor que R5, L'8 peor	+
inicio de oxidación por corrosión 140 °C (5 d)	°C	L5-L'8 igual/peor que R5	-

(continuación)

Ensayo	Unidad	Valoración	Nota
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	L5-L'8 mejor que R5	++
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	L5-L'8 igual/mejor que R5	+
Pez, 140 °C (5 d)	°C	L5-L'8 mejor que R5	++
Nota total			32+

Serie de ensayos 3:

- 5 Comparación de los poliesteroles de acuerdo con la invención B1, B3, B4 y del poliesterol no de acuerdo con la invención B2 (lacas L9-L'12) con Macrynal® SM 510n (R6) como muestra de comparación con tiempos de gelificación iguales de aprox. 8 h con tiempo de derrame de aprox. 20 segundos.

Tabla 7: Composición de masas de revestimiento y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente y 60 °C

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L9	L10	L11	L'12	R6
Macrynal® SM 510n [g]	60,0 %	50,0	50,0	50,0	50,0	64,0
Poliesterol B1c [g]	70,0 %	14,3				
Poliesterol B3c [g]	65,0 %		15,4			
Poliesterol B4a [g]	75,0 %			13,3		
Poliesterol B2c [g]	75,0 %				13,3	
DBTL [g]	1,0 %	3,30	2,10	3,48	1,34	1,08
Acetato de butilo [g]		35,7	38,0	34,0	36,5	34,5
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	23,0	20,8	20,9	22,8	18,8
Tiempo de derrame	s	20,0	19,8	19,8	20,2	20,3
Proporción no volátil	%	49,9	48,1	50,0	50,7	48,3
Aspecto		claro	claro	claro	claro	claro
Tiempo de gelificación	h:min	07:28	08:08	07:36	07:37	07:37
Secado al polvo	min	18	16	20	30	18
Secado con arena	h	1,5	1,5	1,5	3	2
Secado completo	h	7	7,5	6,75	9,5	10,75
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	82	75	62	54	50
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	135	133	126	139	136
Ensayo con acetona 5 h TA	carreras dobles	14	8	14	18	5
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	100	90	100	75	80
Erichsen 60 °C	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular 60 °C	nota	0	0	0	0	0
Brillo 60 °C	GU 20 °	89	87	92	89	88
Ensayo de rayado 50 carreras dobles, 60 °C	GU 20 °	10	11	10	8	7

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L9	L10	L11	L'12	R6
Reflujo 60 °C	GU 20 °	25	26	50	27	16
Corrosión con H ₂ SO ₄ 60 °C	°C	47,5	49,5	44,5	45,5	46,5
Corrosión, inicio de oxidación	°C	68	70	69	71	70

Tabla 8: Resumen de la tercera serie de ensayos:

Ensayo	Unidad	Valoración	Nota
Proporción no volátil	%	La proporción no volátil de las lacas es igual o hasta un 2 % mejor que la de la referencia	+
Secado al polvo	min	L9, L11, L'12 mejor que R6, L10 peor	+
Secado con arena	h	L9-L11 mejor que R6, L'12 peor	+
Secado completo	h	L9-L'12 mejor que R6	++
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	L9-L'12 mejor que R6	++
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	L9, L10, L'12 comparable R6, L11 ligeramente peor	-
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	L9-L11 mejor que R6, L'12 peor	+
Brillo 60 °C	GU 20 °	comparable	O
Ensayo de rayado 50 carreras dobles	GU 20 °	L9-L'12 marginal mejor que R6	+
Reflujo 60 °C	GU 20 °	L9-L'12 mejor que R6	++
Corrosión con H ₂ SO ₄ 60 °C	°C	L9, L10 mejor, L11, L'12 peor que R6	O
Corrosión con H ₂ SO ₄ , oxidación	°C	comparable	O
Nota total			10+

- 5 En total son las lacas de los poliésteres de acuerdo con la invención claramente mejor que la referencia. El poliéster no de acuerdo con la invención B2 es en las propiedades de secado peor que los poliésteres de acuerdo con la invención B1, B3, B4.

Serie de ensayos 4:

- 10 Comparación de los poliesteroles de acuerdo con la invención B1, B3 y del poliesterol no de acuerdo con la invención B2 (lacas L13-L15) con el estado de la técnica, los ejemplos de poliéster 1 en el presente documento no de acuerdo con la invención, sin embargo de acuerdo con la invención en el documento WO2010/076114, en este caso como ejemplo de comparación V4 en la laca de referencia R7, ejemplo de poliéster 2, en este caso como ejemplo de comparación V5 en la laca de referencia R8, poliesterol 6 (en este caso V6 en R9) y poliesterol 7 (en este caso V7 en R10) en un sistema con el polioli Joncryl® 922 / Basonat® HI 100.

15

ES 2 680 633 T3

Tabla 9: Composición de masas de revestimiento a base de Joncryl® 922 / Basonat® HI 100 y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 30 minutos a 60 °C; 80 o 130 °C con en cada caso posteriormente acondicionamiento durante un día a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire.

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L13	L14	L'15	R7	R8	R9	R10
Joncryl® 922 [g]	80 %	30,0	30,0	30,0	25,0	27,5	27,5	27,5
Poliesterol B1a [g]	70 %	34,29						
Poliesterol B3c [g]	65 %		36,92					
Poliesterol B2d [g]	75 %			32,0				
Poliesterol V4 [g]	81 %				25,0			
Poliesterol V5 [g]	81 %					27,5		
Poliesterol V6 [g]	81 %						27,5	
Poliesterol V7 [g]	77 %							27,5
Acetato de butilo [g]		45,5	48,0	44,0	55,0	58,0	55,0	50
Basonat® HI 100 [g]	100 %	35,07	28,13	33,53	31,6	34,2	34,4	33,1
Tiempo de derrame	s	20,1	20,3	20,0	20,1	20,4	19,9	19,9
Proporción no volátil	%	57,3	53,2	58,4	52,6	53,4	54,5	55,8
Aspecto		claro	claro	claro	claro	claro	claro	claro
Tiempo de gelificación	h:min	9:39	7:24	13:36	3:51	4:37		
Secado al polvo	min	140	45	420	220	230	230	130
Secado con arena	h	3,5	1,5	5,75	2,5	2,75	3,25	4,5
Secado completo	h	7,5	7	9,25	4,75	5	3,25	7
Dureza de péndulo 4 h TA	golpes	2	8	----			adhesivo	3
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	91	85	73	81	73	70	102
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	134	123	139	117	111	116	128
Brillo 30'60 °C	GU 60 °	100	100	100	98	98	97	100
Ensayo de rayado 50 carreras dobles	GU 60 °	51	53	47	17	15	37	29
Reflujo 60 °C	GU 60 °	86	83	63	43	50	59	77
Dureza de péndulo 30'80 °C	golpes	136	136	121	122	120		
Erichsen 80 °C	mm	9	9	9	9	9		
Corte reticular 80 °C	nota	0	0	0	5	5		
Brillo 80 °C	GU 60 °	100	100	100	98	98		
Ensayo de rayado 50 carreras dobles	GU 60 °	41	49	40	22	19		
Reflujo 80 °C	GU 60 °	90	85	75	67	62		
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 80 °C	°C	45	45	39	41	41		
Corrosión, inicio de oxidación 80 °C	°C	68	68	60	59	58		
Brillo 130 °C	GU 60 °	100	100	100	98	98		

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L13	L14	L'15	R7	R8	R9	R10
Ensayo de rayado 50 carreras dobles	GU 60 °	43	49	50	31	36		
Reflujo 130 °C	GU 60 °	82	72	92	90	90		
Brillo 130 °C	GU 20 °	88	90	91	82	84		
Ensayo de rayado 50 carreras dobles	GU 20 °	11	13	15	7	8		
Reflujo 130 °C	GU 20 °	34	51	79	69	71		
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 130 °C	°C	49	46	45	48	49		
Corrosión, inicio de oxidación	°C	73	71	69	64	64		

Tabla 10: Resumen de la cuarta serie de ensayos:

Ensayo	Unidad	Valoración	Nota
Proporción no volátil	min	El contenido en sólidos de L13-L'15 es en promedio un 2 % mejor que el de R7-R10; L13, L'15 claramente mejor, L14 ligeramente peor	+
Secado al polvo	min	L13 es mejor que R7-R9 y marginalmente peor que R10 L14 es claramente mejor que R7-R10 L'15 es peor que las referencias	+
Secado con arena	h	L13 es peor que R7-R9 y mejor que R10 L14 es claramente mejor que R7-R10 L'15 es peor que las referencias	O
Secado completo	h	L13-L'15 son peores/iguales que R7-R10	-
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	resultados mezclados	O
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	L13, L'15 son mejores que R7-R10, L14 mejor que R7-R9, sin embargo peor que R10	+
Brillo, resistencia al rayado 60 °C.	GU 60 °	brillo de partida, brillo tras 50 carreras dobles y tras reflujo de L13-L'15 son en cada caso mejores que de R7-R10, hasta en el reflujo de L'15 en comparación con R10	++
Dureza de péndulo 80 °C	golpes	L13, L14 son mejores que R7, R8; L'15 es comparable	+
Corte reticular 80 °C	nota	L13-L'15 son mejores que R7, R8	++
Brillo, resistencia al rayado 80 °C	GU 60 °	brillo de partida, brillo tras 50 carreras dobles y tras reflujo de L13-L'15 son en cada caso mejores que de R7-R8	++
Brillo, resistencia al rayado 130 °C y 140 °C	GU 60 °	brillo de partida, brillo tras 50 carreras dobles y tras reflujo de L13-L'15 son en cada caso mejores que de R7-R8, excepto reflujo en L13 y L14	+
Nota total			9+

- 5 Las lacas de acuerdo con la invención son mejores que las referencias. La laca no de acuerdo con la invención L'15 a base del poliesterol no de acuerdo con la invención B2 es en caso del secado y estabilidad frente a ácidos peor que los poliesteres de acuerdo con la invención B1 y B3.

Serie de ensayos 5:

Comparación de los poliesteroles de acuerdo con la invención B1, B3, B4 y del poliesterol no de acuerdo con la invención B2 (lacas L16-L'19) en mezclas de acrilato frente al acrilato solo (R11, R12) con un catalizador de bismuto en un sistema Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000 con tiempo de gelificación comparable

- 5 Tabla 11: Composición de masas de revestimiento a base de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000 y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 h a 60 °C o bien 20 minutos a 140 °C, con a continuación acondicionamiento durante 24 h g durante un día a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire, tras el curado a 140 °C curado con las estabilidades acondicionamiento durante cinco días

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L16	L17	L18	L'19	R11	R12
Joncryl® 507 [g]	80,0 %	45,0	45,0	45,0	45,0	60,0	60,0
Poliesterol B1b [g]	68,9 %	17,42					
Poliesterol B3b [g]	65,0 %		18,46				
Poliesterol B4b [g]	73,5 %			16,33			
Poliesterol B2b [g]	75,0 %				16,0		
TIB Kat 718 [g]	10 %	0,43	0,38	0,52	0,24	0,137	0,156
Acetato de butilo [g]		35,0	34,2	33,7	32,0	30,4	31,5
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	27,15	23,44	23,67	26,44	21,87	21,87
Tiempo de derrame	s	19,7	19,9	19,9	19,8	20,1	20,1
Proporción no volátil	%	60,2	58,8	60,2	62,2	62,2	61,6
Aspecto		claro	claro	claro	claro	claro	claro
Tiempo de gelificación	h:min	6:32	6:29	6:38	5:41	8:16	5:08
Secado al polvo	min	100	65	85	160	440	480
Secado con arena	h	3,5	3,5	3	4,5	>24	13,5
Secado completo	h	7,5	7,5	7,25	10,75	>24	>24
Dureza de péndulo 5 h TA	golpes	4	6	6	3	---	---
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	63	62	53	21	3	6
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	129	127	121	126	106	101
Ensayo con acetona 5 h TA	carreras dobles	26	22	38	18	2	3
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	100	100	100	100	12	70
Brillo 60 °C	GU 20 °	92	92	91	92	92	92
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 60 °C	GU 20 °	11	9	5	6	4	4
Reflujo 60 °C	GU 20 °	62	44	22	55	14	17
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	47	45	48	47	42	48
Corrosión, inicio de oxidación 60 °C	°C	71	72	75	74	68	74
1 % de NaOH, 60 °C	°C	38	40	40	38	38	42
Pancreatina, 60 °C	°C	30	30	30	30	30	30

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L16	L17	L18	L'19	R11	R12
Pez, 60 °C	°C	36	34	32	34	30	30
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	138	137	138	131	118	116
Erichsen 140 °C (1 d)	mm	9	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (1 d)	nota	0	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	92	91	92	91	86	92
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (1 d)	GU 20 °	9	7	8	9	4	4
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	69	47	57	55	8	8
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	140	141	139	135	124	120
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	0	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	92	91	91	91	86	92
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	8	7	7	8	3	3
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	52	47	35	46	10	16
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	45	47	46	48	41	46
Corrosión, inicio de oxidación 140 °C (5 d)	°C	71	72	71	75	71	75
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	39	43	39	41	37	41
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	34	40	38	34	30	30
Pez, 140 °C (5 d)	°C	38	38	40	40	30	30

5 Los ejemplos de laca L16-L'19 son en casi todas las propiedades significativamente mejores que las referencias. El poliesterol no de acuerdo con la invención B2 es en particular en el secado y desarrollo de la dureza de péndulo a temperatura ambiente peor que los poliesteroles de acuerdo con la invención B1, B3, B4.

Serie de ensayos 6:

Estudio de los poliesteroles de acuerdo con la invención B1, B3, B4 y del poliesterol no de acuerdo con la invención B2 (lacas L20-L23) con un catalizador de cinc en un sistema de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000.

10 Tabla 12: Composición de masas de revestimiento a base de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000 y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 h a 60 °C o bien 20 minutos a 140 °C, con a continuación 24 h a TA

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L20	L21	L22	L'23	R13
Joncryl® 507 [g]	80 %	45,0	45,0	45,0	45,0	60,0
Poliesterol B1b [g]	68,9 %	17,42				
Poliesterol B3b [g]	65 %		18,46			
Poliesterol B4b [g]	73,5 %			16,33		
Poliesterol B2b [g]	75 %				16,0	
Borchi Kat 22 [g]	10 %	0,48	0,41	0,31	0,62	0,48
Acetato de butilo [g]		35,0	34,2	33,6	31,5	29,0

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L20	L21	L22	L'23	R13
Basonat® HI 2000[g]	100 %	27,15	23,44	23,67	26,44	21,87
Tiempo de derrame	s	19,8	20,0	19,9	19,7	19,8
Proporción no volátil	%	60,1	58,8	60,2	62,4	62,8
Aspecto		claro	claro	claro	claro	claro
Tiempo de gelificación	h:min	7:31	7:37	7:28	8:19	12:43
Secado al polvo	min	150	115	130	290	540
secado con arena	h	3,5	3	3	5	7,5
Secado completo	h	6,75	6,5	6,25	10	14
Dureza de péndulo 5 h TA	golpes	3	4	4	2	---
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	69	67	63	36	20
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	119	117	106	115	84
Ensayo con acetona 5 h TA	carreras dobles	15	14	13	10	5
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	80	90	90	70	100
Brillo 60 °C	GU 20 °	92	91	92	91	94
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 60 °C	GU 20 °	8	5	7	8	3
Reflujo 60 °C	GU 20 °	69	47	21	58	11
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	48	46	44	43	47
Corrosión, inicio de oxidación, 60 °C	°C	70	72	69	69	75
1 % de NaOH, 60 °C	°C	38	37	37	38	41
Pancreatina, 60 °C	°C	34	37	30	30	30
Pez, 60 °C	°C	34	32	30	30	30
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	141	139	137	134	114
Erichsen 140 °C (1 d)	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (1 d)	nota	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	84	84	99	83	94
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (1 d)	GU 20 °	9	7	8	5	3
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	62	45	48	46	13
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	142	145	142	141	118
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	84	85	85	83	94
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	10	7	8	5	4
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	67	53	39	51	28

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L20	L21	L22	L'23	R13
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	47	47	45	43	47
Corrosión, inicio de oxidación (5 d)	°C	70	71	69	69	75
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	40	42	39	41	41
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	34	34	30	30	32
Pez, 140 °C (5 d)	°C	42	40	36	34	30

5 Para una laca de referencia con un 100 % de Joncryl® 507 (60 g) debía usarse sorprendentemente una cantidad de catalizador claramente más alta para ajustar un tiempo de gelificación (objetivo 8 h) comparable. Con 1,92 g de Borch Kat 22 (al 10 %) que corresponden a 4000 ppm con respecto a poliol de manera solida se obtuvo sin embargo solo un tiempo de gelificación de 9:01 h.

10 Por tanto se realizaron estudios de aplicación técnica con la laca de referencia con 1000 ppm de DBTL con respecto a poliol de manera sólida. La NfA de los poliesteroles de acuerdo con la invención es ligeramente peor. El comportamiento de curado, el desarrollo de la dureza de péndulo y dureza final de las lacas a base de los poliesteroles de acuerdo con la invención son claramente mejores que los de la laca de referencia. La densidad de reticulación (ensayo con acetona) tras 5 h es para los poliesteroles de acuerdo con la invención más alta, tras 24 h ligeramente más baja. La resistencia al rayado de los poliesteroles de acuerdo con la invención es significativamente mejor que la de la referencia. Las estabilidades con los poliésteres de acuerdo con la invención B1b y B3b son en total claramente mejores que las de la referencia, las de los poliesteroles B2b y B4b ligeramente peores. En total son las lacas de acuerdo con la invención claramente mejores que la referencia. El poliesterol no de acuerdo con la
15 invención B2 es en el secado, desarrollo de la dureza de péndulo y la mayor parte de las estabilidades peor que los poliesteroles de acuerdo con la invención B1, B3, B4.

Serie de ensayos 7:

20 Ensayo de los poliesteroles de acuerdo con la invención B1b (lacas L24-L27) con 100 ppm de catálisis con DBTL con respecto a poliol de manera sólida en un sistema de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000 con distintas relaciones de poli(acrilato)poliol con respecto a poliesterol.

Tabla 13: Composición de masas de revestimiento a base de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000 y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 h a 60 °C o bien 20 minutos a 140 °C, con una continuación acondicionado durante 24 h durante un día a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire, tras el curado a 140 °C con las estabilidades acondicionamiento durante cinco días

Cantidad [g]/ensayo	NfA	R14	L24	L25	L26	L27
Joncryl® 507 [g]	80 %	60	45	51	54	57
Poliesterol B1b [g]	68,9 %		17,42	10,45	6,97	3,48
DBTL [g]	1 %	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Acetato de butilo [g]		30,0	35,5	33,5	32,5	31
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	21,87	27,15	25,04	23,98	22,93
Joncryl® 507 / B1 b sólido/sólido	%	100:0	75:25	85:15	90:10	95:5
Tiempo de derrame	s	20,2	20,1	20,0	19,8	19,9
Proporción no volátil	%	62,2	59,9	60,6	61,0	61,7
Aspecto		claro	claro	claro	claro	claro
Tiempo de gelificación	h:min	6:29	15:43	21:36	26:54	34:03

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	R14	L24	L25	L26	L27
Secado al polvo	min	>500	350	>500	>500	>500
Secado con arena	h	20,25	8	11,5	14,5	19,25
Secado completo	h	>24	12,75	17,5	20,5	21,5
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	---	2	---	---	---
dureza de péndulo 24 h TA	golpes	3	56	25	10	3
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	106	130	123	116	110
Ensayo con acetona 5 h TA	carreras dobles	3	2	4	4	3
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	50	100	90	80	40
Erichsen 60 °C	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular 60 °C	nota	0	0	0	0	0
Brillo 60 °C	GU 20 °	90	92	92	93	92
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 60 °C	GU 20 °	3	6	5	4	4
Reflujo 60 °C	GU 20 °	18	56	36	34	20
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	43	45	46	45	45
Corrosión, inicio de oxidación, 60 °C	°C	75	73	75	73	75
1 % de NaOH, 60 °C	°C	38	39	39	39	39
Pancreatina, 60 °C	°C	30	36	36	32	30
Pez, 60 °C	°C	30	38	34	30	30
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	110	138	133	126	112
Erichsen 140 °C (1 d)	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (1 d)	nota	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	91	91	92	92	90
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (1 d)	GU 20 °	2	5	4	3	2
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	5	45	29	25	9
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	115	141	138	133	122
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	0	0	0	0	0

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	R14	L24	L25	L26	L27
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	91	91	91	92	91
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	3	9	7	4	3
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	21	78	58	33	19
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	46	46	45	47	46
Corrosión, inicio de oxidación, 140 °C (5 d)	°C	75	75	75	75	75
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	39	41	38	39	39
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	30	36	30	30	32
Pez, 140 °C (5 d)	°C	30	40	34	34	30

Las lacas con poliésterol B1b muestran en comparación con el sistema al 100 % de Joncryl® 507 en casi todas las propiedades mejores valores. Cuanto más poliéster, mejor es el secado, dureza final, reflujo de la estabilidad frente al rayado, y estabilidad frente a productos químicos.

5 **Serie de ensayos 8:**

Compatibilidades con poliacrilato (ensayo de desarrollo para determinar la claridad):

10 Los poliésteroles de acuerdo con la invención son en la mayoría de los casos muy compatibles con poliacrilatos, por ejemplo con Joncryl® 507, Joncryl® 909, Joncryl® 910, y Macrynal® SM 510n. En casos particulares puede producirse con cantidad de poliésterol creciente una incompatibilidad con el poliacrilato. Los poliésteroles no de acuerdo con la invención V1-V3 y B2 muestran a este respecto incompatibilidades más que los de acuerdo con la invención. En caso de poliacrilatos críticos son ventajosas mezclas 3:1 en comparación con mezclas 1:1 en cuanto a la compatibilidad.

Tabla 14: Prueba de mezclas de poliésterol / poliacrilato para determinar la claridad

Poliéster	Poliacrilato	Mezcla 3:1 forma de suministro / forma de suministro	Mezcla 1:1 forma de suministro/forma de suministro
B1b	Joncryl® 934	T0	T1
B3b	Joncryl® 934	T0	T1
B4b	Joncryl® 934	T0	T0
B5	Joncryl® 934	T0	n.d.
B6	Joncryl® 934	T0	n.d.
B2b	Joncryl® 934	T2	T2
V1	Joncryl® 934	T3	T3
V2	Joncryl® 934	T0	T1
V3	Joncryl® 934	T3	T3
B1b	Macrynal® SM 510n	T0	T0

(continuación)

Poliéster	Poliacrilato	Mezcla 3:1 forma de suministro / forma de suministro	Mezcla 1:1 forma de suministro/forma de suministro
B3b	Macrynal® SM 510n	T0	T0
B4b	Macrynal® SM 510n	T0	T0
B2b	Macrynal® SM 510n	T0	T0
V1	Macrynal® SM 510n	T0	T0
V2	Macrynal® SM 510n	T0	T0
V3	Macrynal® SM 510n	T3	T3
n.d. = no determinado. T0 lo mejor, T5 lo peor (véase anteriormente)			

Serie de ensayos 9:

5 Estudio del poliésterol de acuerdo con la invención B1b (lacas L28-L33) con 100 ppm de catálisis con DBTL con respecto a polioliol de manera sólida en un sistema de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000 con cantidad subestequiométrica de poliisocianato.

10 En general pueden obtenerse con lacas con un exceso estequiométrico del 5-10 % de poliisocianato mejores propiedades de laca que con planteamientos estequiométricos y subestequiométricos, en particular por ejemplo en caso de estabilidad frente a ácidos y resistencia al rayado. La relación estequiométrica de poliisocianato / polioliol en % se denomina índice. En caso de una reacción estequiométrica asciende éste a 100.

15 Dado que los poliésteroles de acuerdo con la invención tienen índices de hidroxilo más altos que el poliácrlato, se eleva en caso de uso estequiométrico de poliisocianato con respecto a polioliol la proporción absoluta de poliisocianato. Para excluir que esto tenga de por sí un efecto positivo, se realizaron planteamientos en los que se sustituyó poliácrlato por una cantidad equivalente en peso de poliésterol (con respecto al sólido). A este respecto permanecía igual la cantidad de poliisocianato y el índice se volvió más bajo de 100.

A pesar de los índices bajos atípicos para lacas pudieron encontrarse mejoras de las propiedades de laca en comparación con la laca no de acuerdo con la invención a base de poliisocianato / poliácrlato.

20 Tabla 15: Composición de masas de revestimiento a base de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000 y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 h a 60 °C o bien 20 minutos a 140 °C, con a continuación acondicionamiento durante 24 h a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire, tras el curado a 140 °C durante cinco días

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L28	L29	L30	L31	L32	L33	R15
Índice		100	81	100	87	100	91	100
Joncryl® 507 [g]	80 %	45	45	51	51	54	54	60
Poliésterol B1b [g]	68,9 %	17,42	17,42	10,45	10,45	6,97	6,97	---
DBTL [g]	1%	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Acetato de butilo [g]		35,5	33,0	33,5	32,0	32,5	31,0	30,0
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	27,15	21,87	25,04	21,87	23,98	21,87	21,87
Joncryl® 507:B1b sólido/sólido	%	75:25	75:25	85:15	85:15	90:10	90:10	100:0
Tiempo de derrame	s	20,1	20,2	20,0	20,0	19,8	19,9	20,2
Proporción no volátil	%	59,9	59,3	60,6	60,3	61,0	61,1	62,2

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L28	L29	L30	L31	L32	L33	R15
Aspecto		claro						
Tiempo de gelificación	h:min	15:43	14:49	21:36	20:30	26:54	25:59	6:29
Secado al polvo	min	350	300	>500	>500	>500	>500	>500
Secado con arena	h	8,0	7,25	11,5	10,75	14,5	13,5	20,25
Secado completo	h	12,75	11,75	17,5	16,5	20,5	21,5	>24
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	2	3	---	---	---	---	---
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	56	57	25	25	10	10	3
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	130	114	123	110	116	108	106
Ensayo con acetona 5 h TA	carreras dobles	2	4	4	3	4	3	3
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	100	100	90	100	80	80	50
Erichsen 60 °C	mm	9	9	9	9	9	9	9
Corte reticular 60 °C	nota	0	0	0	0	0	0	0
Brillo 60 °C	GU 20 °	92	92	92	91	93	92	90
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 60 °C	GU 20 °	6	5	5	4	4	5	3
Reflujo 60 °C	GU 20 °	56	24	36	29	34	34	18
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	45	44	46	46	45	46	43
Corrosión, inicio de oxidación, 60 °C	°C	73	73	75	75	73	72	75
1 % de NaOH, 60 °C	°C	39	38	39	38	39	40	38
Pancreatina, 60 °C	°C	36	30	36	30	32	30	30
Pez, 60 °C	°C	38	32	34	32	30	30	30
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	138	138	133	130	126	126	110
Erichsen 140 °C (1 d)	mm	9	9	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (1 d)	nota	0	0	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	91	91	92	90	92	94	91
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (1 d)	GU 20 °	5	3	4	4	3	3	2
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	45	15	29	10	25	15	5
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	141	136	138	135	133	131	115
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9	9	9	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	0	0	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	91	92	91	94	92	93	91

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L28	L29	L30	L31	L32	L33	R15
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	9	4	7	7	4	6	3
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	78	29	58	55	33	58	21
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	46	43	45	45	47	46	46
Corrosión, inicio de oxidación (5 d)	°C	75	75	75	75	75	75	75
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	41	37	38	38	39	39	39
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	36	30	30	30	30	30	30
Pez, 140 °C (5 d)	°C	40	36	34	34	34	34	30

Las muestras con poliesterol B1b muestran en comparación con el sistema al 100 % de Joncryl® 507 en casi todas las propiedades mejores valores, en el tiempo de gelificación, curado, desarrollo de la dureza de péndulo, dureza final y resistencia al rayado. En las estabilidades frente a productos químicos son éstas en general mejores, o en algunos ensayos en parte mejores, en parte peores.

5

Las muestras con índice más alto de 100 (L28, L30, L32) son en general en las propiedades mejores que las correspondientes muestras con bajo índice (L29, L31; L33). Únicamente el secado con arena/completo y el desarrollo de la dureza de péndulo a temperatura ambiente son con índices más bajos tendencialmente más rápidos.

10 **Serie de ensayos 10:**

Comparación de los poliesteroles de acuerdo con la invención con Joncryl® 507 como poliacrilato con en cada caso 100 ppm de DBTL con respecto a polioli de manera sólida en el sistema base de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000.

Tabla 16: Composición de masas de revestimiento y sus resultados de aplicación técnica. L = laca de acuerdo con la invención. R = referencia no de acuerdo con la invención. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 horas a 60 °C o bien durante 20 minutos a 140 °C, con a continuación acondicionamiento durante 24 h a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire, tras el curado a 140 °C durante cinco días

15

Cantidad [g]	NfA	L29	L30	R5
Joncryl® 507 [g]	80,0 %	45	45	60,0
B9 [g]	70,0 %	16,28		
B10 [g]	75,0 %		16,00	
DBTL	1 %	0,48	0,48	0,48
Acetato de butilo		35,5	34,0	30,0
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	25,74	22,73	21,9
Tiempo de derrame	s	20,2	19,8	20,2
Proporción no volátil	%	60,0	59,8	62,2
Aspecto		claro	claro	claro
Tiempo de gelificación	h:min	18:36	16:58	6:00
Secado al polvo	min	>500	320	>500
Secado con arena	h	10	7	20

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]	NfA	L29	L30	R5
Secado completo	h	17,5	13,75	>24
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	---	---	---
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	25	49	3
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	129	109	101
Ensayo con acetona 5 h TA	carreras dobles	3	3	3
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	100	100	80
Erichsen 60 °C	mm	9	9	9
Corte reticular 60 °C	nota	0	0	0
Brillo 60 °C	GU 20 °	91	90	93
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 60 °C	GU 20 °	6	3	4
Reflujo 60 °C	GU 20 °	48	17	8
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	48	45	48
Corrosión, inicio de oxidación, 60 °C	°C	73	75	74
1 % de NaOH, 60 °C	°C	42	40	42
Pancreatina, 60 °C	°C	38	30	30
Pez, 60 °C*	°C	40*	30	30
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	133	133	109
Erichsen 140 °C (1 d)	mm	9	9	9
Corte reticular 140 °C (1 d)	nota	0	0	0
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	90	90	90
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (1 d)	GU 20 °	8	4	5
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	58	29	9
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	138	136	114
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9	9	9
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	0	0	0
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	89	89	93
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	10	6	2
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	56	27	7
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	46	48	45
Corrosión, inicio de oxidación (5 d)	°C	72	74	75
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	42	45	37
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	34	36	30
Pez, 140 °C* (5 d)	°C	42*	38*	30

(continuación)

Cantidad [g]	NfA	L29	L30	R5
*: fuente B de pez				

Las lacas de acuerdo con la invención son en casi todas las propiedades de laca mejores que la referencia no de acuerdo con la invención.

Serie de ensayos 11:

- 5 Comparación de los poliesteres de acuerdo con la invención B1, B3, B4 y del poliesterol no de acuerdo con la invención B2, con Joncryl® 592 como comparación con en cada caso 100 ppm de DBTL con respecto a poliol de manera sólida en el sistema base de Joncryl® 592 / Basonat® HI 2000.

10 Tabla 17: Composición de masas de revestimiento y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 horas a 60 °C o bien durante 20 minutos a 140 °C, con a continuación acondicionamiento durante 24 h a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire, tras el curado a 140 °C con las estabilidades durante cinco días

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L31	L32	L33	L'34	R16
Joncryl® 592 [g]	80,0 %	48,65	48,65	48,65	48,65	64,86
Poliesterol B1b [g]	68,9 %	17,42				
Poliesterol B3b [g]	65,0 %		18,46			
Poliesterol B4b [g]	73,5 %			16,33		
Poliesterol B2b [g]	75,0 %				16,00	
DBTL [g]	1 %	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Acetato de butilo [g]		38,5	38,0	36,5	34,5	34,0
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	27,97	24,26	24,49	27,26	22,97
Tiempo de derrame	s	20,0	19,9	19,8	20,2	20,2
Proporción no volátil	%	57,1	55,7	57,3	59,3	58,0
Aspecto		claro	claro	claro	claro	claro
Tiempo de gelificación	h:min	16:06	12:50	16:00	07:29	07:31
Secado al polvo	min	70	30	40	250	95
Secado con arena	h	5,0	2,5	3,75	8,5	12,5
Secado completo	h	11,0	9,0	10,25	14,75	>24
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	9	11	10	3	2
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	95	87	86	46	26
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	144	140	136	142	141
Ensayo con acetona 5 h TA	carreras dobles	3	3	4	3	3
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	100	100	100	90	30
Erichsen 60 °C	mm	9	9	9	9	9
Corte reticular 60 °C	nota	0	0	0	0	0

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	L31	L32	L33	L'34	R16
Brillo 60 °C	GU 20 °	92	94	92	93	93
Ensayo de rayado 50 carreras dobles	GU 20 °	10	8	8	9	9
Reflujo 60 °C	GU 20 °	56	54	44	67	56
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	49	49	51	45	48
Corrosión, inicio de oxidación	°C	73	73	73	72	70
1 % de NaOH, 60 °C	°C	43	38	38	39	42
Pancreatina, 60 °C	°C	46	38	36	42	44
Pez, 60 °C	°C	75	75	60	48	50
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	143	142	145	142	143
Erichsen 140 °C (1 d)	mm	8,8	8,4	9,0	9,0	8,7
Corte reticular 140 °C (1 d)	nota	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	93	93	91	93	94
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (1 d)	GU 20 °	9	9	8	7	4
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	21	15	63	41	22
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	143	144	145	142	145
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9	8,6	9	8,5	8,8
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	0	0	0	0	0
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	92	93	92	93	92
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	10	13	10	10	9
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	24	26	43	61	66
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	52	52	54	49	47
Corrosión, inicio de oxidación (5 d)	°C	72	73	73	72	69
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	54	52	52	46	43
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	42	40	52	40	44
Pez, 140 °C (5 d)	°C	70	74	58	54	44

5 Los poliesteroles de acuerdo con la invención B1, B3, B4 y de poliesterol no de acuerdo con la invención B2 muestran en comparación con el sistema al 100 % de Joncyl® 592 mejores valores en el secado (en la mayoría de los casos a pesar de los tiempos de gelificación más largos), desarrollo de la dureza de péndulo, desarrollo de densidad de reticulación (ensayo con acetona), y las estabildades en total por los cuatro ensayos (excepto B2b a 60 °C). B1 es en las estabildades de lejos la mejor, seguida de B3, entonces B2, y entonces B4. Los valores de pez con B1, B3, B4 son en parte exorbitantemente buenos. Las durezas finales son comparables. Las estabildades frente al rayado en su totalidad de B4b son mejores con curado a 60 °C, las de B1b y B3b a 60 °C y las de B4b a 140 °C son comparables con las de la referencia, por lo demás son los valores de los poliesteroles B1-B3 en la resistencia al rayado peores que los de la referencia. El poliesterol no de acuerdo con la invención B2 es en secado, desarrollo de la dureza de péndulo a temperatura ambiente y tendencialmente en las estabildades peor que los poliesteroles de acuerdo con la invención B1, B3, B4. En la suma de las propiedades son los poliesteroles de acuerdo con la invención claramente mejores que la referencia y que B2.

15

ES 2 680 633 T3

Serie de ensayos 12:

Comparación de los poliésteres de acuerdo con la invención B1, B3 y B4 con Joncryl® 507 como poliácilato con en cada caso 100 ppm de DBTL con respecto a poliol de manera sólida en el sistema base de Joncryl® 507 / Basonat® HI 2000 en una laca de cubierta amarilla a base de una pasta de pigmentos Laropal®. La concentración de pigmentos con respecto al sólido total asciende al 19-20 %.

5

Tabla 18: Composición de masas de revestimiento y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 horas a 60 °C o bien durante 20 minutos a 140 °C, con a continuación acondicionamiento durante 24 h a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire, tras el curado a 140 °C durante cinco días

Cantidad [g]/ensayo	NfA	R17	L35	L36	L37
Joncryl® 507	80,0 %	60	45	45	45
B1 [g]	68,9 %		17,42		
B3 [g]	65,0 %			18,46	
B4 [g]	73,5 %				16,33
MSSP Yellow 1995 [g]	78,8 %	18,89	20,84	20,4	19,91
MSSP White 0022 [g]	82,0 %	9,45	10,42	10,20	9,96
DBTL [g]	1 %	0,48	0,48	0,48	0,48
Acetato de butilo [g]	0 %	31	35	35	34
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	21,87	27,15	23,44	23,67
Tiempo de derrame	s	20,2	20,1	20,3	20,1
Proporción no volátil	%	65,3	64,1	62,7	64,0
Tiempo de gelificación	h:min	5:35	18:46	15:18	20:09
Secado al polvo	min	420	220	145	180
Secado con arena	h	7,75	7	5	6,5
Secado completo	h	14,5	11,75	10,75	11,5
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	---	2	3	2
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	14	30	29	28
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	52	63	56	51
Ensayo con acetona 5 h TA	carreras dobles	4	5	6	5
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	100	100	100	100
Erichsen 60 °C	mm	9	9	9	9
Corte reticular 60 °C	nota	1	1	0,5	0,5
Enturbiamiento 60 °C		22	20	19	19
Brillo 60 °C	GU 20 °	90	91	93	90
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 60 °C	GU 20 °	4	10	12	6
Reflujo 60 °C	GU 20 °	9	25	16	11
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	46	46	47	44
Corrosión con H ₂ SO ₄ , inicio de oxidación, 60 °C	°C	75	75	75	75

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	R17	L35	L36	L37
1 % de NaOH, 60 °C	°C	42	45	48	43
Pancreatina, 60 °C	°C	30	30	32	30
Pez, 60 °C*	°C	30	40	40	34
Ensayo de flexión alrededor de un mandril 60 °C	mm	0	0	0	0
Impacto (4 lb) 60 °C	en * lb	160	128	108	140
Impacto inverso (4 lb) 60 °C	en * lb	160	92	116	108
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	100	122	119	115
Erichsen 140 °C (1 d)	mm	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (1 d)	nota	0,5	1	0,5	0,5
Enturbiamiento 140 °C (1 d)		33	33	29	30
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	87	89	90	89
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 140 °C (1 d)	GU 20 °	2	17	27	14
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	5	27	40	16
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	104	125	120	120
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9	9	9	9
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	0,5	0,5	1	1
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	86	89	89	89
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 140 °C (5 d)	GU 20 °	6	14	10	8
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	11	30	21	22
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	45	48	45	47
Corrosión con H ₂ SO ₄ , inicio de oxidación, 140 °C (5 d)	°C	75	75	75	75
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	42	49	46	45
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	30	36	34	30
Pez, 140 °C* (5 d)	°C	30*	44*	38*	36*
* fuente B de pez					

Las lacas de acuerdo con la invención son en casi todas las propiedades de laca mejores que la referencia no de acuerdo con la invención.

5 Serie de ensayos 13:

Comparación de los poliesteroles de acuerdo con la invención B1, B3 y B4 con Macrynal® SM 510n/60LG como poliacrilato con en cada caso 100 ppm de DBTL con respecto a poliol de manera sólida en el sistema base de Macrynal® SM 510n / Basonat® HI 2000, en una laca de cubierta amarilla a base de una pasta de pigmentos Laropal®. La concentración de pigmentos con respecto al sólido total asciende al 23 %.

ES 2 680 633 T3

Tabla 19: composición de masas de revestimiento y sus resultados de aplicación técnica. El curado se realizó a temperatura ambiente, durante 15 horas a 60 °C o bien durante 20 minutos a 140 °C, con a continuación acondicionamiento durante 24 h a 23 ± 2 °C y el 50 ± 10 % de humedad del aire, tras el curado a 140 °C durante cinco días

Cantidad [g]/ensayo	NfA	Ref. R18	B1 L38	B4 L39	B3 L40
Macrynal® SM 510n/LG [g]	60,0 %	64	50	50	50
B1 [g]	68,9 %		14,51		
B4 [g]	73,5 %			13,61	
B3 [g]	65,0 %				15,38
MSSP Yellow 1995 [g]	78,8 %	19,86	21,34	20,37	21,05
MSSP White 0022 [g]	82,0 %	9,93	10,67	10,18	10,52
DBTL [g]	1 %	0,384	0,40	0,40	0,40
Acetato de butilo [g]	0 %	36	39,5	37,5	40
Basonat® HI 2000 [g]	100 %	18,75	23,6	20,7	20,51
Tiempo de derrame	s	20,1	20,3	19,8	20,0
Proporción no volátil	%	54,4	55,7	55,7	54,3
Tiempo de gelificación	h:min	18:00	14:45	15:31	12:26
Secado al polvo	min	35	35	35	30
Secado con arena	h	3,5	2	2	1
Secado completo	h	12,75	10,5	10,25	8,25
Dureza de péndulo 7 h TA	golpes	8	8	7	8
Dureza de péndulo 24 h TA	golpes	25	38	30	33
P. 7 d TA + 15 h 60 °C	golpes	82	83	70	71
Ensayo con acetona 5 h TA	carreras dobles	5	7	8	19
Ensayo con acetona 24 h TA	carreras dobles	100	100	100	100
Erichsen 60 °C	mm	8,8	9	8,9	8,8
Corte reticular 60 °C	nota	5	5	5	5
Enturbiamiento 60 °C		19	19	20	21
Brillo 60 °C	GU 20 °	92	95	100	102
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 60 °C	GU 20 °	12	27	26	31
Reflujo 60 °C	GU 20 °	25	41	36	42
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 60 °C	°C	46	47	47	44
Corrosión con H ₂ SO ₄ , inicio de oxidación, 60 °C	°C	75	75	75	75
1 % de NaOH, 60 °C	°C	38	50	47	44
Pancreatina, 60 °C	°C	40	42	38	34
Pez, 60 °C*	°C	50*	72*	58*	48*

ES 2 680 633 T3

(continuación)

Cantidad [g]/ensayo	NfA	Ref. R18	B1 L38	B4 L39	B3 L40
Ensayo de flexión alrededor de un mandril 60 °C	mm	180	180	180	180
Impacto (4 lb) 60 °C	en * lb	32	24	40	24
Impacto inverso (4 lb) 60 °C	en * lb	24	28	28	32
Dureza de péndulo 140 °C (1 d)	golpes	126	128	130	128
Erichsen 140 °C (1 d)	mm	8,9	9,0	8,8	8,6
Corte reticular 140 °C (1 d)	nota	5	5	5	5
Enturbiamiento 140 °C (1 d)		30	35	33	36
Brillo 140 °C (1 d)	GU 20 °	91	92	97	102
Ensayo de rayado 50 carreras dobles 140 °C (1 d)	GU 20 °	18	18	24	28
Reflujo 140 °C (1 d)	GU 20 °	31	24	37	38
Dureza de péndulo 140 °C (5 d)	golpes	130	130	132	131
Erichsen 140 °C (5 d)	mm	9,0	8,7	9,0	8,7
Corte reticular 140 °C (5 d)	nota	5	5	5	5
Brillo 140 °C (5 d)	GU 20 °	92	94	97	102
Ensayo de rayado 50 carreras dobles (5 d)	GU 20 °	15	16	23	30
Reflujo 140 °C (5 d)	GU 20 °	29	24	32	42
Corrosión con H ₂ SO ₄ , 140 °C (5 d)	°C	50	52	51	50
Corrosión con H ₂ SO ₄ , inicio de oxidación, 140 °C (5 d)	°C	75	75	75	75
1 % de NaOH, 140 °C (5 d)	°C	52	61	57	61
Pancreatina, 140 °C (5 d)	°C	36	40	40	38
Pez, 140 °C* (5 d)	°C	50*	75*	60*	72*
* fuente B de pez					

Las lacas de acuerdo con la invención son en las propiedades de laca en los casos predominantes mejores que la referencia no de acuerdo con la invención. En particular la estabilidad frente a solución de hidróxido de sodio y frente a pez es en parte muy buena.

5

REIVINDICACIONES

1. Masas de revestimiento de poliuretano de dos componentes para sistemas a base de disolventes, que contienen como componentes estructurales
- 5 (A) al menos un poliisocianato, que puede obtenerse mediante reacción al menos de un isocianato monomérico,
(B) al menos un poli(met)acrilatopoliol que contiene grupos hidroxilo y
(C) al menos un poliesterpoliol ramificado, que puede obtenerse mediante policondensación de
- anhídrido hexahidroftálico,
 - trimetilolpropano,
 - opcionalmente al menos de otro di- o tri-ácido o sus derivados y
 - 10 - opcionalmente al menos de otros dioles o trioles **caracterizados porque**
 - el índice de acidez del poliesterpoliol asciende a más de 30 mg de KOH/g con respecto al sólido,
 - los grupos ácido e hidroxilo del poliesterpoliol se usan en una relación de mezcla molar de 1:1 a 1:1,95, preferentemente de 1:1,1 a 1:1,8 y
 - 15 - en el poliesterpoliol se usa menos del 20 %, preferentemente menos del 10 % de diácido libre y/o de triácido libre de manera estequiométrica con respecto al anhídrido hexahidroftálico,
 - en el poliesterol se usa menos del 20 %, preferentemente menos del 10 %, de manera especialmente preferente ningún tetra-alcohol de manera estequiométrica con respecto al anhídrido hexahidroftálico y
- (D) al menos un disolvente orgánico.
- 20 2. Masa de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el poliisocianato (A) se selecciona del grupo que está constituido por isocianuratos, iminooxadiazindionas, biurets, uretdionas, uretanos y alofanatos.
- 25 3. Masa de revestimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** el isocianato monomérico se selecciona del grupo que está constituido por 1,6-hexametilendiisocianato, 1,3-bis(isocianatometil)ciclo-hexano, isoforondiisocianato y 4,4'- o 2,4'-di(isocianatociclohexil)metano, preferentemente 1,6-hexametilendiisocianato o isoforondiisocianato.
- 30 4. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poli(met)acrilatopoliol (B) presenta un peso molecular M_n (promedio en número) de 500 a 50.000 D, preferentemente de 500-5.000 D, de manera especialmente preferente de 800-2000 D.
- 35 5. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poli(met)acrilatopoliol y el poliesterpoliol ramificado se usan en una relación en peso de 1,5:1 a 99:1, preferentemente de 2,3:1 a 20:1 con respecto al sólido.
6. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poli(met)acrilatopoliol (B) presenta un índice de acidez inferior a 30, preferentemente inferior a 20 mg de KOH/g.
- 35 7. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) presenta una suma de índice de acidez e índice de OH de acuerdo con la norma DIN 53240, parte 2 de hasta 600 mg de KOH/g, preferentemente de 250-400.
- 40 8. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) se prepara a partir de anhídrido hexahidroftálico y trimetilolpropano en una relación de mezcla molar de grupos ácido con respecto a grupos hidroxilo de 1,1 a 1,6.
- 45 9. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) se prepara a partir de anhídrido hexahidroftálico, trimetilolpropano y neopentilglicol en una relación de mezcla molar de los grupos ácido con respecto a los grupos hidroxilo de 1:1,1 a 1:1,6 y una relación de mezcla molar de los grupos hidroxilo de trimetilolpropano con respecto a los grupos hidroxilo de neopentilglicol superior a 1:1, preferentemente de 1,7:1 a 1,3:1; o porque el poliesterpoliol (C) se prepara a partir de anhídrido hexahidroftálico, trimetilolpropano, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol y opcionalmente adipato de dimetilo en una relación de mezcla molar de los grupos ácido con respecto a los grupos hidroxilo de 1:1 a 1:1,4 y una relación de mezcla molar de los grupos ácido de anhídrido hexahidroftálico con respecto a grupos hidroxilo de trimetilolpropano de 1:0,9 a 1:1,4 y una relación de mezcla molar de los grupos hidroxilo de trimetilolpropano con respecto a grupos hidroxilo de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol superior a 3:1 y de manera estequiométrica inferior a 0,2 partes de adipato de dimetilo con respecto
- 50 al anhídrido hexahidroftálico.
10. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) además del anhídrido hexahidroftálico no se prepara usando ningún otro diácido o su derivado.
11. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) está libre de estaño y/o se prepara de manera no catalizada o con un catalizador que contiene

cinc, titanio, zirconio, bismuto u otro catalizador que no contiene estaño, preferentemente un catalizador que contiene titanio.

12. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) se preparó en ausencia de disolvente.
- 5 13. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) presenta índices de hidroxilo de 130 a 280 mg de KOH/g con respecto al sólido.
14. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) presenta índices de acidez de hasta 110 mg, preferentemente de 70 a 100 mg de KOH/g con respecto al sólido.
- 10 15. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) presenta un peso molecular promediado en número Mn de 500 a 4000, preferentemente de 700 a 2000 g/mol y/o una polidispersidad inferior o igual a 5, preferentemente inferior a 3,5.
16. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) presenta una temperatura de transición vítrea de -20 °C a 50 °C, preferentemente de -15 °C a 50 °C.
- 15 17. Masa de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el poliesterpoliol (C) se prepara en un proceso de una sola etapa.
18. Procedimiento para el revestimiento de sustratos, **caracterizado porque** se mezclan entre sí la composición de poliisocianato (A) y aglutinantes (B) y (C), tal como se define en una de las reivindicaciones anteriores, en una relación molar de grupos isocianato en (A) con respecto a grupos reactivos frente a isocianato en (B) y (C) de 1:1,3 a 1,3:1, en donde opcionalmente pueden introducirse mediante mezclado otros componentes típicos de laca adicionales, y a continuación se aplican sobre el sustrato.
- 20 19. Uso de masas de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17 para el revestimiento de partes de edificio, revestimientos sobre vehículos (grandes) y aviones y aplicaciones industriales, vehículos industriales en los sectores agrícola y de la construcción, los denominados ACE (*agricultural, construction and earthmoving equipment*), aerogeneradores, lacados decorativos, puentes, edificios, torres eléctricas, tanques, contenedores, tuberías, centrales eléctricas, instalaciones químicas, barcos, grúas, postes, paredes de tablestacas, griferías, tubos, accesorios de tubo, bridas, acoplamientos, naves, tejados y acero de construcción, muebles, ventanas, puertas, parquet, revestimiento de latas, revestimiento de serpentines, para revestimientos de suelo, plantas de aparcamiento, en lacas de automóvil como OEM y aplicación de refinado.
- 25 30 20. Uso de masas de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 17 para el revestimiento de madera, madera chapada, papel, cartulina, cartón, material textil, lámina, cuero, material no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, tal como ladrillos de forma de cemento y placas de fibrocemento, plásticos o metales, que pueden estar en cada caso opcionalmente revestidos previamente o bien tratados previamente; o para su uso en lacas transparentes, lacas básicas, lacas de cubierta, imprimaciones o cargas.
- 35