

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 741**

51 Int. Cl.:

<b>C08F 290/00</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/62</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/08</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/79</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/42</b>	(2006.01)	<b>C09D 133/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/66</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/28</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/76</b>	(2006.01)	<b>B05D 3/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/75</b>	(2006.01)	<b>C08G 18/83</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/72</b>	(2006.01)	<b>C08F 283/00</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/32</b>	(2006.01)	<b>C09D 175/06</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/67</b>	(2006.01)	<b>C09D 151/08</b>	(2006.01)
<b>C09D 5/00</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2013 PCT/EP2015/066986**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16016117**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.07.2015 E 15738715 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 3174909**

54 Título: **Dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo**

30 Prioridad:

**31.07.2014 EP 14179407**

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

**06.11.2018**

73 Titular/es:

**ALLNEX AUSTRIA GMBH (100.0%)  
Bundesstrasse 175  
8402 Werndorf, AT**

72 Inventor/es:

**ARZT, ANTON y  
KUTTLER, ULRIKE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 688 741 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

Dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo que se preparan por polimerización, iniciada por radicales libres, de monómeros etilénicamente insaturados y prepolímeros de poliuretano que contienen grupos ácido y grupos hidroxilo, también se refiere a un método para su preparación, y a su uso particularmente como aglutinante de revestimiento en revestimientos multicapa.

**Antecedentes de la invención**

10 Se conocen las dispersiones de híbridos de poliuretano - polímero de vinilo producidas por copolimerización iniciada por radicales de monómeros etilénicamente insaturados y macromonómeros de poliuretano, es decir, del documento de patente EP 0 522 420 A2. Estas dispersiones se han usado en una variedad de aplicaciones, incluida la preparación de revestimientos base en revestimientos multicapa utilizados para pinturas de automóviles. En dichas aplicaciones multicapa, una propiedad clave de las capas de revestimiento es su adhesión entre revestimientos, en este caso, entre la capa superficial de imprimación, y el revestimiento base, y la capa de revestimiento base y el revestimiento transparente que es la capa de revestimiento más superior. Otra propiedad que es importante para el revestimiento base es su resistencia al agua y a la humedad, que necesita una mejora constante. El documento de patente US 6 632 915 B describe dispersiones híbridas acuosas de poliuretano y polímero de vinilo como revestimientos base en sistemas de pintura multirevestimiento que se preparan a partir de un poliuretano insaturado que contiene grupos iónicos que se basa en un poliéster modificado con ácido graso, ácido dimetilolpropiónico, diisocianato de isoforona y un aducto reactivo de isocianato de un isocianato insaturado y dietanolamina, y una mezcla de monómeros de acrilato, sin otros grupos funcionales que puedan reaccionar con NCO, que se injertan mediante polimerización por radicales sobre dicho poliuretano insaturado.

**Compendio de la invención**

25 Se ha descubierto en los experimentos subyacentes a esta invención que una dispersión híbrida acuosa de poliuretano - polímero de vinilo producida por polimerización, iniciada por radicales libres, de una mezcla de monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos hidroxilo, en presencia de isocianatos multifuncionales y prepolímeros de poliuretano que contienen grupos ácido y grupos hidroxilo cuyos prepolímeros se basan en poliuretanos producidos a partir de poliésteres hidrofóbicamente modificados, dan lugar a composiciones de revestimiento de capa base mejoradas.

30 Por lo tanto, la invención se refiere a dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo que comprenden un híbrido de poliuretano - polímero de vinilo **UV**, y agua, en donde se dispersa el híbrido de poliuretano - polímero de vinilo **UV**. Los bloques de construcción del material híbrido de poliuretano - polímero de vinilo disperso en agua comprenden

- poliésteres hidroxifuncionales hidrofóbicamente modificados **A**,
- 35 - ácidos **B** que tienen otros grupos que reaccionan con isocianatos en la formación de uretanos, ureas o tiouretanos,
- opcionalmente, compuestos hidroxifuncionales oligoméricos o poliméricos **C** que pueden ser poliésteres, policarbonatos, poliéteres, poliamidas, polidienos y polienos, y que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula,
- opcionalmente, compuestos hidroxilo monoméricos **D** que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula,
- opcionalmente, compuestos **E** que tienen al menos un grupo amino primario o secundario, y al menos un grupo hidroxilo por molécula,
- 40 - opcionalmente, compuestos **F** que tienen dos o más grupos amino primarios o secundarios por molécula y sin grupos hidroxilo,
- compuestos **G** que tienen un solo grupo hidroxilo y uno o más grupos amino terciarios,
- monómeros olefinicamente insaturados **H** que comprenden monómeros **H2** que tienen una insaturación etilénica polimerizable y un grupo funcional adicional que reacciona con un grupo isocianato bajo formación de enlace, y monómeros olefinicamente insaturados **H1** que tienen al menos una insaturación etilénica polimerizable y ningún otro grupo funcional que reacciona con un grupo isocianato, e
- 45 - isocianatos multifuncionales **I** que tienen al menos dos grupos isocianato por molécula.

50 Los poliésteres hidrofóbicamente modificados **A** tienen cadenas laterales con una longitud de cadena de preferiblemente de cuatro a veinte átomos de carbono, y se obtienen preferiblemente por reacción de un poliéster **A'** que tiene grupos hidroxilo y ácido residuales, por reacción de los grupos ácido con un compuesto monofuncional **A4**

que tiene una funcionalidad epóxido o aziridina, y un residuo alquilo lineal o ramificado de al menos cuatro átomos de carbono, en cuya reacción al menos el 90% de los grupos ácido restantes se convierten en grupos éster o amida cuyos grupos unen las cadenas laterales a la cadena principal de poliéster.

- 5 Se ha descubierto que las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo que tienen tales poliésteres hidrófobamente modificados **A** como bloques de construcción producen películas de revestimiento con adhesión de capa intermedia mejorada, y resistencia incrementada al agua y a la humedad.

#### Descripción detallada de las realizaciones preferidas

- 10 Los poliésteres hidrófobamente modificados **A** se producen preferiblemente a partir de poliésteres **A'** basados en dioles alifáticos **A1** y diácidos alifáticos y/o aromáticos **A2**, o en monohidroxiamonoácidos **A3**, que tienen un grupo hidroxilo y un grupo ácido por molécula, o mezclas de estos materiales de partida. Pequeñas cantidades, como hasta 10% de la cantidad de sustancia de compuestos dihidroxilados, o hasta 10% de la cantidad de sustancia de diácidos, o hasta 10% de la cantidad de sustancia de los monohidroxiamonoácidos, pueden ser reemplazadas por compuestos funcionales superiores del mismo tipo, es decir, por trioles **A11**, triácidos **A21**, o hidroxiácidos **A31** que tienen más de un grupo hidroxilo o ácido funcional. En la primera etapa de la síntesis de los poliésteres **A**, la mezcla de compuestos hidroxifuncionales y ácidofuncionales **A1**, **A2**, **A3** y, opcionalmente, **A11**, **A21**, y **A31** se esterifica a temperatura elevada de hasta 250°C, bajo eliminación del agua formada en la reacción de policondensación, y opcionalmente, en presencia de un catalizador de esterificación. La estequiometría se elige preferiblemente de modo que el índice de hidroxilo del poliéster resultante **A'** sea de al menos 20 mg/g, y hasta 100 mg/g. Se obtiene un índice de acidez bajo, preferiblemente, no superior a 5 mg/g. El poliéster **A'** formado en esta reacción se trata a continuación a una temperatura preferiblemente de 150°C a 220°C con un compuesto **A4** que puede ser un compuesto de monoepóxido o un compuesto de monoaziridina que reacciona con los grupos ácido del poliéster **A'** bajo adición y formación de un éster o un grupo amida, y de un grupo hidroxilo o amino por apertura del anillo de oxirano o aziridina. Los poliésteres **A** que se forman por reacción de los poliésteres **A'** con el compuesto **A4** tienen preferiblemente un índice de ácido restante de 0,1 mg/g o menos. Su índice de hidroxilo es preferiblemente de al menos 22 mg/g, y también preferiblemente, no más de 105 mg/g.

El índice de acidez o valor ácido  $w_{Ac}$  se define, de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114 (DIN 53 402), como la relación de esa masa  $m_{KOH}$  de hidróxido de potasio que se necesita para neutralizar la muestra bajo examen, y la masa  $m_B$  de esta muestra, o la masa de los sólidos en la muestra en el caso de una disolución o dispersión; su unidad habitual es "mg/g". Este valor se determina en los ejemplos de acuerdo con esta norma.

- 30 El índice de hidroxilo o valor de hidroxilo  $w_{OH}$  se define de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4629 (DIN 53 240) como la relación de la masa de hidróxido de potasio  $m_{KOH}$  que tiene el mismo número de grupos hidroxilo que la muestra, y la masa  $m_B$  de esa muestra (masa de sólidos en la muestra para disoluciones o dispersiones); la unidad habitual es "mg/g". Este valor se determina en los ejemplos de acuerdo con esta norma. Los compuestos **A1** preferidos son compuestos dihidroxilados alifáticos lineales, ramificados y cíclicos que tienen preferiblemente de dos a doce átomos de carbono. Son preferidos 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2- y 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 2-metil-2,4-pentanodiol, 1,4-bis-hidroximetilciclohexano, y los denominados alcoholes grasos bifuncionales que son alfa-, omega-dihidroxiciclohexanos con de seis a veinticinco átomos de carbono, particularmente 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,18-octadecanodiol, 1,21-heneicosanodiol, y 1,25-pentacosanodiol, y también éteralcoholes basados en carbohidratos tal como los 1,4:3,6-dianhidrohexitales isosorbida, isomannida, e isoidida. Los alcoholes de cadena más larga entre estos también pueden contribuir a un aumento de la hidrofobicidad, y a una mayor tenacidad de las capas de revestimiento producidas a partir de híbridos de poliuretano - polímero de vinilo preparados con los mismos.

- 45 Los compuestos **A2** preferidos son ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de tres a doce átomos de carbono, tales como ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido octanodioico, y también ácidos grasos diméricos que tienen hasta cuarenta átomos de carbono, y también ácidos dicarboxílicos aromáticos tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico, y ácidos naftaleno dicarboxílicos.

Los compuestos **A3** preferidos son ácido hidroxibenzoico, ácido láctico, ácido gamma-hidroxibutírico, ácido delta-hidroxicaproyico y ácido epsilon-hidroxicaproyico.

- 50 Los compuestos **A11** preferidos son glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritritol, ditrimetiloletano, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, eritritol, treitol, y manitol. Los compuestos **A21** preferidos son ácido trimelítico, ácido trimésico, ácido carballílico, y ácido aconítico. Los compuestos **A31** preferidos son ácido cítrico, ácido tartárico, ácido alfa-, beta y gamma-resorcíclico, (ácido 3,5-dihidroxibenzoico, ácido 2,4-dihidroxibenzoico, y ácido 2,6-dihidroxibenzoico) y ácido gentísico (ácido 2,5-dihidroxibenzoico).

- 55 Los compuestos **A4** preferidos son glicidol (2,3-epoxi-1-propanol), y éteres y ésteres del mismo tales como acetato de glicidilo, propionato de glicidilo, butirato de glicidilo, pivalato de glicidilo, 2-etilhexanoato de glicidilo, 2,2-dimetiloctanoato de glicidilo, mezclas comerciales del éster de glicidol con una mezcla de ácidos decanoicos alfa ramificados isoméricos, lauril glicidil éter y estearil glicidil éter. Otros monoepóxidos útiles son los alquenos epoxidados, tales como 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxidodecano y 1,2-epoxioctadecano, y las alquilaziridinas que

tienen preferiblemente de seis a doce átomos de carbono tales como la hexilaziridina, la heptilaziridina, nonilaziridina, y dodecilaziridina.

5 Los ácidos **B** que tienen otros grupos que reaccionan con isocianatos en la formación de uretanos, ureas o tiouretanos tienen preferiblemente al menos un grupo hidroxilo, amino o tiol, y un grupo ácido que es preferiblemente un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido sulfónico, y se seleccionan más preferiblemente del grupo que consiste en ácido 2,2-(bis-hidroximetil)-acético, ácido 2,2-(bishidroximetil)-propiónico, ácido 2,2-(bishidroximetil)-butírico y ácido 2-aminoetanosulfónico.

10 Los compuestos oligoméricos o poliméricos con funcionalidad hidroxil **C** que se usan opcionalmente pueden ser poliésteres, policarbonatos, poliéteres, poliamidas, polidienos y polienos, y que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula incluyen polihidroxipoliéteres de la fórmula



en la que R es hidrógeno o un radical alquilo inferior, opcionalmente con varios sustituyentes, n es un número de 2 a 6 y m es un número de 10 a 120.

15 Ejemplos son poli(oxitetrametilen)glicoles, poli(oxietilen)glicoles y poli(oxipropilen)glicoles. Los polihidroxipoliéteres preferidos son poli(oxipropilen)glicoles que tienen una masa en moles en el intervalo de 400 g/mol a 5.000 g/mol.

Los polihidroxipoliésteres se preparan por esterificación de ácidos policarboxílicos orgánicos o sus anhídridos con polioles orgánicos. Los ácidos policarboxílicos y los polioles pueden ser ácidos policarboxílicos y polioles alifáticos o aromáticos.

20 Los polioles utilizados para la preparación incluyen los mencionados en **A1**, y también, en una fracción de masa de no más del 10%, en base a la masa de los polioles utilizados en los polihidroxipoliésteres, trishidroxialquilalcanos, tales como, por ejemplo, trimetilolpropano, y tetrakisidroxialquilalcanos, tales como, por ejemplo, pentaeritritol.

25 El componente ácido de los poliésteres consiste principalmente en ácidos policarboxílicos de baja masa en moles o sus anhídridos que tienen de dos a dieciocho átomos de carbono en la molécula. Los ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido succínico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido glutárico, ácido hexacloroheptanodicarboxílico, ácido alquil- y alqueniilsuccínico, por ejemplo, ácido n-octeniilsuccínico y ácido n- e iso-dodeceniilsuccínico, ácido tetracloroftálico, ácido trimelítico y ácido piromelítico. En lugar de estos ácidos, también se pueden utilizar sus anhídridos, donde estos existan. Los ácidos grasos diméricos y triméricos también se pueden emplear como ácidos policarboxílicos.

30 Los términos polihidroxipoliéter y polihidroxipoliéster deben entenderse también como aquellos productos de este tipo que contienen monómeros que tienen grupos carboxilo, ácido fosfónico o ácido sulfónico.

Los polihidroxipoliésteres que se derivan de lactonas se pueden usar además en la invención. Estos productos se obtienen, por ejemplo, por reacción de una lactona con un poliol. Dichos productos se describen en la patente de EE. UU. 3.169.945.

35 Los polilactonapolioles que se obtienen mediante esta reacción se distinguen por la presencia de un grupo hidroxilo terminal y por contenidos recurrentes de poliéster que se derivan de la lactona.

40 La lactona usada como material de partida puede ser cualquier lactona deseada o cualquier combinación deseada de lactonas, y esta lactona debe contener al menos cuatro átomos de carbono en el anillo, por ejemplo, de cinco a ocho átomos de carbono, y dos átomos de hidrógeno deben estar unidos directamente al átomo de carbono unido al grupo oxígeno del anillo.

Las lactonas preferidas son las caprolactonas. La lactona más preferida es la épsiloncaprolactona no sustituida. Esta lactona es particularmente preferida, ya que está disponible en grandes cantidades y produce revestimientos que tienen excelentes propiedades. Además, se pueden usar varias otras lactonas individualmente o en combinación.

45 Los ejemplos de polioles alifáticos que son adecuados para la reacción con la lactona son etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, dimetilolciclohexano, trimetilolpropano y pentaeritritol.

50 Los posibles compuestos de partida son además policarbonatopolioles y policarbonatodiolos. Estos policarbonatos OH-funcionales se pueden preparar por la reacción de polioles, tales como 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, di-etilenglicol, trietilen glicol, 1,4-bishidroximetilciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, neopentilglicol, trimetilolpropano o pentaeritritol, con dicarbonatos, tales como carbonato de dimetilo, dietilo o difenilo, o fosgeno. También se pueden emplear mezclas de dichos polioles. También son posibles mezclas de polihidroxipoliéteres, polihidroxipoliésteres y polihidroxipolicarbonatos.

Otros compuestos hidroxifuncionales oligoméricos o poliméricos son poliamidas, polidienos y polienos en los que el oligómero o cadena polimérica es una poliamida, un polieno o un polidieno, y existen al menos dos grupos hidroxilo,

preferiblemente terminales, por molécula. Particularmente preferidos son los compuestos dihidroxilados basados en polibutadieno, o en polibutadieno hidrogenado. Estos compuestos también contribuyen a la hidrofobicidad y tenacidad de la capa de revestimiento producida a partir de un híbrido de poliuretano - polímero de vinilo que comprende estos bloques de construcción.

5 Los compuestos hidroxilados monoméricos **D** que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula, que se usan opcionalmente, son dioles alifáticos que pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y tienen de dos a cuarenta átomos de carbono. Los compuestos **D** preferidos son 1,2-etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2- y 1,4-butanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol (neopentilglicol), 2-metil-2,4-pentanodiol, 1,4-bis-hidroximetilciclohexano, y los denominados alcoholes grasos bifuncionales que son alfa-, omega-dihidroxiciclohexanos con de seis a veinticinco átomos de carbono, particularmente 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, 1,13-tridecanodiol, 1,18-octadecanodiol, 1,21-heneicosanodiol, y 1,25-pentacosanodiol, y también éteralcoholes basados en carbohidratos tales como isosorbida, isomannida e isoidida. Los alcoholes de cadena más larga entre estos también pueden contribuir a un aumento de la hidrofobicidad, y a una mayor tenacidad de las capas de revestimiento producidas a partir de híbridos de poliuretano - polímero de vinilo preparados con los mismos.

15 Es posible usar uno o ambos compuestos **C** y **D**.

Los compuestos **E** que se usan opcionalmente tienen un grupo amino primario o secundario, y al menos un grupo hidroxilo por molécula, tal como 2-aminoetanol, y pueden tener preferiblemente grupos amino secundarios y dos grupos hidroxilo. Los compuestos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en monohidroximonoaminas 2-aminoetanol, 2-metilaminoetanol y 3-aminopropanol, las dihidroximonoaminas 2-amino-1,3-propanodiol, dietanolamina y 1,1'-iminodi-2-propanol (diisopropanolamina). Estos compuestos se usan opcionalmente, y reaccionan con un grupo isocianato preferiblemente para formar una urea, y pueden introducir grupos hidroxilo adicionales en el polímero formado.

20 Los compuestos **F** que tienen dos o más grupos amino por molécula, y no grupos hidroxilo, son diaminas alifáticas lineales o ramificadas que tienen de dos a diez átomos de carbono y al menos dos grupos amino primarios, tales como 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano y 2-metil-1,5-diaminopentano. Estos compuestos se usan opcionalmente, y proporcionan una extensión de la cadena bajo la formación de grupos urea mediante la reacción con compuestos con funcionalidad de isocianato formados durante la síntesis.

Se prefiere usar al menos uno de los compuestos **E** y **F**.

30 Los compuestos **G** que tienen no más de un grupo hidroxilo, y al menos un grupo amino terciario, son preferiblemente alifáticos, lineales, ramificados o cíclicos, y tienen de cuatro a doce carbonos átomos; los compuestos preferidos son N-N-dimetilaminoetanol, 1-dimetilamino-2-propanol, 1-dimetilamino-3-propanol, y también N-(2-hidroxietil)piperazina. Estos compuestos se usan como agentes neutralizantes.

35 Los compuestos olefinicamente insaturados **H** comprenden monómeros **H2** que son monómeros con función hidroxilo **H2** que tienen una insaturación olefínica que son polimerizables por radicales, y también monómeros olefinicamente insaturados **OH** que son copolimerizables por radicales y no tienen grupos funcionales en sus moléculas que puedan reaccionar con un grupo isocianato. Los monómeros **H2** tienen preferiblemente al menos un grupo hidroxilo, más preferiblemente uno o dos grupos hidroxilo, y lo más preferiblemente dos grupos hidroxilo, y son preferiblemente ésteres parciales de alcoholes polihídricos que tienen al menos dos grupos hidroxilo, y ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, y sus homólogos tales como ácido vinilacético, ácido crotónico y ácido isocrotónico. Los monómeros **H2** preferidos son (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, mono(met)acrilato de glicerol, mono(met)acrilato de trimetilolpropano, en donde "(met)acrilato" significa "acrilato o metacrilato". Los monómeros **HI** preferidos son ésteres de ácido (met)acrílico con monoalcoholes alifáticos lineales, ramificados o cíclicos que tienen de uno a doce átomos de carbono en el grupo alquilo, particularmente (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, y (met)acrilato de isobornilo, y también monómeros de vinilo copolimerizables tales como estireno, viniltolueno, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. También es posible reemplazar hasta 10% de la masa de los monómeros monoinsaturados por monómeros que tienen dos o más grupos olefinicamente insaturados, tales como di(met)acrilato de hexanodiol o tri(met)acrilato de trimetilolpropano.

40 Los isocianatos multifuncionales **I** que tienen al menos dos grupos isocianato por molécula son isocianatos aromáticos o alifáticos o mixtos alifáticos-aromáticos, y preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en trimetilen diisocianato, tetrametilen diisocianato, pentametilen diisocianato, hexametilen diisocianato (HDI), propilen diisocianato, etiltilen diisocianato, 2,3-dimetiltilen diisocianato, 1-metiltrimetilen diisocianato, ciclopentilen 1,3-diisocianato, ciclohexilen 1,4-diisocianato, ciclohexilen 1,2-diisocianato, fenilen 1,3-diisocianato, fenilen 1,4-diisocianato, toluilen 2,4-diisocianato, toluilen 2,6-diisocianato, bifenilen 4,4'-diisocianato, bis(4-isocianatofenil)metano (MDI), naftilen 1,5-diisocianato, naftilen 1, 4-diisocianato, 1-isocianatometil-5-isocianato-1,3,3-tri-metilciclohexano (IPDI), bis-(4-isocianatociclohexil)metano (H12-MDI), 4,4'-diisocianato-difenil-éter, 2,3-bis-(8-isocianatooctil)-4-octil-5-hexilciclohexano, trimetilhexametilen diisocianatos, tetrametilxililen diisocianatos, uretdionas de los diisocianatos anteriores, isocianuratos de los diisocianatos anteriores y alofanatos de los diisocianatos anteriores. También se pueden emplear mezclas de dichos di o poliisocianatos.

También se pueden usar mezclas de dos o más de los compuestos mencionados, para todos los compuestos anteriormente enumerados.

Las cantidades de estos aductos, o materiales de partida para el híbrido de poliuretano-polímero de vinilo **UV** se eligen de modo que se cumplan preferiblemente las siguientes condiciones:

- 5 a) la fracción másica  $w(A) = m(A) / m(UV)$  del poliéster hidrofóticamente modificado **A** en el híbrido de poliuretano-polímero de vinilo **UV**, en donde  $m(A)$  es la masa del poliéster **A**, y  $m(UV)$  es la masa del híbrido de poliuretano-polímero de vinilo **UV**, es de 20% a 60% (de 20 g/ [100 g] a 60 g/ [1,00 g]), de forma particularmente preferible de 25% a 55%,
- 10 b) la relación de la cantidad de sustancia del modificador hidrófobo **A4** en el poliéster **A** con respecto a la cantidad de sustancia de grupos ácido residuales en el poliéster **A'** es de 1,1 mol/mol a 1,7 mol/mol, particularmente preferiblemente de 1,2 mol/mol a 1,6 mol/mol, y especialmente preferido, de 1,25 mol/mol a 1,5 mol/mol,
- c) la fracción másica  $w(H) = m(H) / m(UV)$  de monómeros olefinicamente insaturados **H** en el híbrido de poliuretano - polímero de vinilo **UV** es del 10% al 60%, de forma particularmente preferida del 25% al 50%.
- 15 d) la temperatura de transición vítrea  $T_g$  de la parte de polímero de vinilo es inferior a, o igual a, 20°C, y particularmente preferible, inferior a, o igual a, 0°C, si la fracción másica  $w(H)$  como se definió antes es de 35% o más, condición que es particularmente favorable para lograr un bajo grado de formación de ampollas,
- e) la fracción másica  $w(H2) = m(H2) / [m(H1) + m(H2)]$  de monómeros hidroxifuncionales **H2** en los monómeros olefinicamente insaturados **H** es de 5% a 35%, particularmente preferible de 7% a 30%.

20 En una realización particularmente preferida, se cumplen al menos dos de estas condiciones, a saber, a) y b); a) y c); a) y d); a) y e); b) y c); b) y d); b) y e); c) y d); c) y e); y d) y e). Más preferiblemente, al menos tres de estas condiciones se cumplen, a saber, a), b) y c); a), b) y d); a), b) y e); a), c) y d); a), d) y e); b), c) y d); b), c) y e); b), d), y e), y c), d) y e). Todavía más preferiblemente, se cumplen cuatro de estas condiciones, a saber, a), b), c) y d); a), b), c) y e); y b), c), d) y e). Lo más preferido es que se cumplan todas las condiciones a), b), c), d) y e).

25 Cuando se indican fracciones másicas de aductos en el polímero de adición **UV**, los aductos hidroxifuncionales siempre se citan en su forma de hidroxilo, que tienen grupos terminales -OH, y los aductos aminofuncionales siempre se citan en su forma de amina que tienen grupos terminales > NH o -NH<sub>2</sub>, etc. Del mismo modo, los isocianatos se citan en su forma de isocianato-funcional que tiene grupos terminales -N=C=O, y los monómeros olefinicamente insaturados se citan en su forma olefinicamente insaturada.

30 Los poliésteres **A'** se forman en un procedimiento de poliesterificación en el que una mezcla de dioles alifáticos **A1** y diácidos alifáticos y/o aromáticos **A2**, opcionalmente en presencia de hidroxiaácidos **A3**, y además opcionalmente, en presencia de uno o más de compuestos hidroxil **A11** que tienen más de dos grupos hidroxilo, compuestos ácidos **A21** que tienen más de dos grupos ácido, preferiblemente grupos carboxilo, e hidroxiaácidos **A31** que tienen más de un grupo hidroxilo o más de un grupo ácido, o al menos dos grupos hidroxilo y al menos dos grupos ácido, se esterifica a temperatura elevada de hasta 250°C, con eliminación del agua formada en la reacción de policondensación.

35 En una segunda etapa, el poliéster **A'** formado en la primera etapa que tiene grupos hidroxilo y ácido residuales se trata a una temperatura preferiblemente de 150°C a 220°C con un compuesto monofuncional **A4** seleccionado del grupo que consiste en un compuesto monoepóxido y un compuesto de monoaziridina por lo que preferiblemente al menos 90% de los grupos ácido del poliéster **A'** se consumen bajo adición y formación de un éster o un grupo amida, y de un grupo hidroxilo o amino por apertura del anillo de oxirano o aziridina. Los poliésteres hidrófobamente modificados **A** se obtienen con un índice de acidez de 0,1 mg/g o menos.

40 Los poliésteres hidrófobamente modificados **A** se mezclan a continuación con ácidos **B** que tienen otros grupos que reaccionan con isocianatos en la formación de uretanos, ureas o tiouretanos, opcionalmente, compuestos hidroxifuncionales oligoméricos o poliméricos **C** que pueden ser poliésteres, policarbonatos, poliéteres, poliamidas, polidienos y polienos, y que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula, y además opcionalmente, compuestos hidroxil monoméricos **D** que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula. El uso de compuestos **C** es opcional, así como el uso de compuestos **D**, donde es posible usar sólo **C**, sólo **D**, tanto **C** como **D**, o ninguno de los dos.

45 La mezcla de **A**, **B**, **C** (si se usa) y **D** (si se usa) se calienta luego con agitación preferiblemente hasta al menos 60°C, para formar una disolución homogénea, y a continuación se hace reaccionar mediante la adición de una cantidad subestequiométrica del isocianato multifuncional **I** preferiblemente durante un tiempo de veinte minutos a ciento veinte minutos, dependiendo del tamaño del lote, y manteniendo la temperatura de reacción en un intervalo de 60°C a 150°C. Se forma un material intermedio también denominado "prepolímero" que tiene grupos funcionales hidroxilo. Por "subestequiométrica", se entiende que la cantidad de sustancia de grupos isocianato en la cantidad de isocianato multifuncional **I** añadida es menor que la suma de las cantidades de sustancia de grupos reactivos con isocianato, en este caso, grupos hidroxilo, de los compuestos **A**, **B**, **C**, y **D** presentes en esta reacción. Al final de esta etapa de la

50

55 reacción, no hay más grupos isocianato sin reaccionar presentes en la mezcla de reacción.

A este prepolímero, se agrega luego una disolución que comprende al menos un monómero olefinicamente insaturado **H1** que no tiene ningún otro grupo funcional que no sea uno o más grupos vinilo o polimerizables olefinicamente insaturados, y al menos un monómero olefinicamente insaturado **H2** que tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo vinilo o polimerizable olefinicamente insaturado, opcionalmente, también se agrega un antioxidante o un captador de radicales que es preferiblemente un fenol estéricamente impedido, tal como un fenol que tiene sustituyentes voluminosos, preferiblemente grupos terc-butilo, en las posiciones 2 y 6, y un sustituyente alquilo en la posición 4, opcionalmente además, un disolvente S que es inerte en la reacción, y se homogenizan la disolución y el prepolímero. A esta mezcla homogénea se añade más isocianato multifuncional I, esta vez en exceso estequiométrico, de modo que la cantidad de sustancia de los grupos isocianato  $n(\text{NCO})$  supere la suma  $n(\text{OH}, \Sigma)$  de las cantidades de sustancia de los grupos reactivos con isocianato, en este caso, grupos hidroxilo, en al menos 2%, en otras palabras,  $n(\text{NCO}) / n(\text{OH}, \Sigma) \geq 1,02$  mol/mol. A continuación, se agrega una mezcla que comprende los compuestos **E** (si se usa), **F** (si se usa), y **G**, así como agua, y la mezcla resultante se homogeniza bien durante preferiblemente de treinta a noventa minutos antes de agregar una disolución acuosa de un iniciador de radicales, preferiblemente un hidroperóxido de alquilo, se homogeniza de nuevo, y luego, preferiblemente, se agrega una disolución acuosa de un agente reductor, preferiblemente ácido ascórbico. La reacción de polimerización se continúa durante preferiblemente de una hora a cuatro horas, después de lo cual, se enfría hasta la temperatura ambiente y se filtra la dispersión resultante del híbrido de poliuretano-polímero de vinilo **UV**.

Es posible variar el grado de polimerización del híbrido de poliuretano-polímero de vinilo resultante, ajustando la estequiometría de la parte de poliuretano y también seleccionando la cantidad de iniciador radical y agente reductor, y también variando la relación de la masa  $m(\text{U})$  de la parte de poliuretano (procedente de los compuestos **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, e **I**), con respecto a la masa  $m(\text{H})$  del polímero de vinilo procedente de los compuestos H.

Las dispersiones del híbrido de poliuretano-polímero de vinilo **UV** de acuerdo con la invención son adecuadas para diversos usos, por ejemplo, para la preparación de sistemas de revestimiento, entre otros para revestimiento de madera, como aglutinantes para adhesivos diluibles en agua o como resinas para tintas de impresión.

Se pueden combinar y son, en general, compatibles con otras dispersiones acuosas y disoluciones de plásticos, por ejemplo, polímeros acrílicos y/o metacrílicos, poliuretano, resinas de poliurea, resinas de poliéster y resinas epoxi, termoplásticos basados en acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, poliviniléter, policloropreno y poliacrilonitrilo y copolímeros de etileno/butadieno/estireno. También se pueden combinar con sustancias que tienen una acción espesante y se basan en poliácridatos o poliuretanos que contienen grupos carboxilo, hidroxietilcelulosa, alcoholes polivinílicos y agentes tixotrópicos inorgánicos, tales como bentonita, silicatos de sodio-magnesio y silicatos de sodio-magnesio-flúor-litio.

Las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la invención se pueden aplicar a los sustratos más diversos, por ejemplo, cerámica, madera, vidrio, hormigón y preferiblemente plásticos, tales como policarbonato, poliestireno, policloruro de vinilo, poliéster, poli(met)acrilatos, polímeros de acrilonitrilo/butadieno/estireno y similares, y preferiblemente a metal, tales como hierro, cobre, aluminio, acero, latón, bronce, estaño, cinc, titanio, magnesio y similares. Se adhieren a los diversos sustratos sin imprimaciones o capas intermedias potenciadoras de la adhesión.

Las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la invención son adecuadas, por ejemplo, para la producción de revestimientos que previenen la corrosión y/o revestimientos intermedios para los más diversos campos de uso, en particular, para la producción de pinturas de base metálicas y sólidas en revestimientos multicapa de pintura para los campos de la pintura de automóviles y plásticos, y para la producción de pinturas de imprimación para el campo de la pintura de plásticos.

Debido a los cortos tiempos de lavado de las pinturas de base basadas en las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la invención, la capa pigmentada de pintura base se puede sobrebarnizar con un barniz transparente sin una etapa de horneado (procedimiento húmedo sobre húmedo) y los revestimientos se pueden luego hornear o someter a un secado forzado. Las pinturas base preparadas con las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la invención, producen películas de pintura de la misma calidad en gran parte independientemente de la temperatura del horneado o secado, de modo que se pueden emplear ambas como pintura de reparación para vehículos de motor y como pintura de horneado para pinturas de serie en vehículos de motor. En ambos casos, las películas de pintura dan como resultado una buena adhesión al revestimiento original y una buena resistencia al agua de condensación.

Los agentes reticulantes habituales en la industria de pinturas, tales como, por ejemplo, reticulantes aminoplásticos emulsionables o solubles en agua tales como urea, urea cíclica, resinas de melamina o benzoguanamina, poliisocianatos o prepolímeros que tienen grupos isocianato terminales, poliaziridinas y poliisocianatos bloqueados solubles en agua o dispersables en agua, se pueden añadir durante la formulación de pinturas diluibles en agua, usando las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la invención. Los sistemas de revestimiento acuosos pueden contener todos los pigmentos y colorantes inorgánicos u orgánicos que son conocidos y son habituales en la tecnología de pinturas, así como agentes humectantes, supresores de espuma, agentes de control de fluidez, estabilizantes, catalizadores, cargas, plastificantes y disolventes. La composición de revestimiento se completa para formar una pintura añadiendo los aditivos habituales, tales como espesantes, modificadores de

fluidez, agentes humectantes, fotoestabilizadores, y pigmentos, particularmente pigmentos en copos metálicos. La pintura obtenida se aplica a un sustrato, y se endurece por reticulación de la pintura para formar una película de revestimiento sobre el sustrato, calentando el sustrato revestido a una temperatura preferiblemente de 50°C a 180°C.

- 5 Las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la invención también se pueden usar directamente para pegar cualquier sustrato deseado. Para conseguir propiedades adhesivas específicas, las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la invención se pueden mezclar con otras dispersiones o disoluciones de plástico (véase más arriba). También se pueden añadir agentes reticulantes, tales como, por ejemplo, poliisocianatos o prepolímeros que tienen grupos isocianato terminales o resinas de melamina o benzoguanamina solubles en agua o emulsionables, para mejorar la resistencia al calor y al pelado.
- 10 Los adhesivos basados en las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la invención pueden contener los aditivos habituales en la tecnología de adhesivos, tales como plastificantes, disolventes, auxiliares de unión de películas, cargas y resinas sintéticas y naturales. Son específicamente adecuados para la producción de encolados de sustratos en la industria de vehículos a motor, por ejemplo, pegado de acabados interiores, y en la industria del calzado, por ejemplo, para pegar la suela del zapato y la caña del zapato. Los adhesivos basados en las
- 15 dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la invención se preparan y procesan mediante los métodos habituales de tecnología de adhesivos usados para dispersiones acuosas y adhesivos en disolución.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los ejemplos descritos a continuación.

### Ejemplos

En la memoria descriptiva y los ejemplos, se usan los siguientes símbolos:

20 ***M*** masa en moles, unidad SI: g/mol

***n*** cantidad de sustancia, unidad SI: mol

$\eta$  viscosidad dinámica mol, unidad SI: Pa·s, determinada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3219, a 23°C y una velocidad de cizallamiento de 100 s<sup>-1</sup> (si no se establece de manera diferente)

25 ***w<sub>B</sub>*** fracción en masa de la sustancia B en una mezcla M, mezcla que puede ser una disolución, unidad SI: kg/kg, o cualquier múltiplo de la misma, tal como cg/g = 10 g / kg = g / (100 g) = %, definido como  $w_B = m_B / m_M$ , en donde ***m<sub>B</sub>*** es la masa de la sustancia B, y ***m<sub>M</sub>*** es la masa de la mezcla o disolución, esta cantidad también se denomina "fuerza" cuando se usa para ácidos o bases diluidos en medio acuoso

***w<sub>S</sub>*** fracción en masa de materia no volátil, determinada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3251 en una muestra de 1 g, secada a 105°C durante una hora

30 ***w<sub>OH</sub>*** índice de hidroxilo o valor de hidroxilo, relación de la masa ***m<sub>KOH</sub>*** que tiene la misma cantidad de sustancia de grupos hidroxilo, -OH, como la muestra B, y la masa ***m<sub>B</sub>*** de la muestra B, determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4629, la unidad habitual es "mg/g"

35 ***w<sub>H</sub>*** índice de acidez o valor de ácido, relación de la masa ***m<sub>KOH</sub>*** que se necesita para neutralizar una muestra B que tiene grupos de hidrógeno ácido H, y la masa ***m<sub>B</sub>*** de la muestra B, determinada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2114, la unidad habitual es "mg/g"

***w(H)*** fracción en masa del polímero derivado de los monómeros **H1** y **H2** en la resina híbrida poliuretano - polímero de vinilo, calculada como  $w(H) = m(H) / [m(U) + m(H)]$ , en donde ***m(U)*** es la masa de la parte de poliuretano

40 ***pH*** el logaritmo decimal negativo del valor numérico de la concentración en moles de iones hidrógeno, H<sup>+</sup>, en mol /L, definido como  $pH = - \lg [c(H^+) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})]$ , determinado de acuerdo con la norma DIN ISO 976 en una muestra diluida en medio acuoso que tiene una fracción másica de sólidos del 10%

***T<sub>g</sub>*** temperatura de transición vítrea, medida mediante calorimetría diferencial de barrido en régimen dinámico con una velocidad de calentamiento de 10 K/min (en estos ejemplos, medida en polímeros de los monómeros **H1** y **H2** en la relación como se usa en el ejemplo, teniendo el polímero un grado de polimerización que es suficientemente alto para que la ***T<sub>g</sub>*** ya no dependa del grado de polimerización)

### 45 Preparación del poliéster A' (ejemplo comparativo)

Se cargó una mezcla de 47 g de 1, 6-hexanodiol (***M*** = 118,18 g/mol, ***n*** = 0,398 mol), 33,5 g de ácido adípico (***M*** = 146,14 g/mol; ***n*** = 0,229 mol) y 22 g de ácido isoftálico (***M*** = 166,13 g/mol; ***n*** = 0,132 mol) y se calentó a 220°C. La cantidad de sustancia de los grupos funcionales en la mezcla reactante fue: ***n(OH)*** = 0,795 mol; ***n(COOH)*** = 0,458 mol + 0,265 mol = 0,723 mol. El agua formada en la reacción se separó por destilación con ayuda de 8 g de xileno añadido como formador de azeótropo. Después de haber alcanzado la cantidad teórica de agua (14 g) y un índice de acidez como se determina en una muestra de menos de 3 mg/g, el xileno residual se separó por destilación, y el poliéster se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente (23°C), índice de hidroxilo: 45 mg/g; índice de acidez: 2.8 mg/g.

### Preparación del poliéster A

Se hicieron reaccionar 89,4 g de poliéster A' con 1,4 g del glicidil éster del ácido neodecanoico (@Cardura E 10P, comercializado por Momentive Specialty Chemicals Inc.) a una temperatura entre 180°C y 200°C durante aproximadamente una hora hasta que el índice de acidez como se determinó en una muestra estuvo por debajo de 0.1 mg/g, índice de hidroxilo: 45 mg/g; índice de acidez: 0,08 mg/g.

#### Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

Se calentaron 863 g de poliéster A' a 130°C junto con 79 g de ácido dimetilpropiónico (DMPA) y la mezcla se mantuvo a esta temperatura hasta que se formó una disolución homogénea. A continuación, se dosificaron 150 g de diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) durante un período de treinta a cuarenta y cinco minutos, mientras se continuaba la agitación a 130°C hasta que no pudieron detectarse más grupos de isocianato libres.

Después de enfriar a 70°C, se añadió rápidamente una disolución que consistía en 360 g de acrilato de 2-etilhexilo, 36 g de monometacrilato de glicerol, 18 g de 1, 4-butilenglicol y 0,66 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) y se homogenizó la mezcla. Se añadieron 244 g de TMXDI durante un período de quince minutos, y los componentes se hicieron reaccionar a 75°C hasta que la fracción másica de grupos isocianato libres en la mezcla de reacción actual fue del 1,2%. Inmediatamente después de alcanzar esta fracción másica de grupos isocianato libres, se añadieron 49 g de dietanolamina, y la mezcla de reacción se mantuvo a la temperatura resultante y se agitó durante sesenta minutos. Después de la adición de 38 g de N, N-dimetiletanolamina, la mezcla se homogenizó durante diez minutos. A continuación, se añadieron 3.012 g de agua que tenía una temperatura de 75°C a la disolución del prepólímero, mientras se agitaba intensamente. Después de enfriar la mezcla a 75°C, la mezcla se agitó durante una hora más. Se añadieron 2,4 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo que tenía una fracción en masa de soluto del 70%, y la mezcla resultante se homogenizó durante cinco minutos a 75°C. Luego, se añadió una mezcla de 25 g de agua y 3,5 g de ácido ascórbico durante un período de entre treinta y cuarenta y cinco minutos. La temperatura se mantuvo entre 75°C y 80°C durante dos horas más. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente (23°C), la dispersión resultante se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de poro de 25 µm. La dispersión así obtenida tuvo los siguientes resultados característicos:  $w_s = 36,4\%$ ;  $pH = 7,9$ ;  $\eta = 69 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;  $T_g = -56^\circ\text{C}$ ;  $w(H) = 22\%$ .

#### Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Se calentaron 950 g de poliéster A' a 130°C junto con 111 g de ácido dimetilpropiónico (DMPA), y la mezcla se mantuvo a esta temperatura bajo agitación hasta que se obtuvo una disolución homogénea. A continuación, se dosificaron 206 g de diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) durante un período de entre treinta a cuarenta y cinco minutos, mientras se continuaba la agitación a 130°C hasta que no se detectaron más grupos de isocianato libres. Después de enfriar a 70°C, se añadió rápidamente una disolución que consistía en 246 g de acrilato de 2-etilhexilo, 610 g de metacrilato de metilo, 88 g de monometacrilato de glicerol, 2,47 g de 1, 4-butilenglicol y 2,3 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) y se homogenizó la mezcla. A continuación, se agregaron 301 g de TMXDI durante un período de quince minutos, y los componentes se hicieron reaccionar luego a 75°C hasta que la fracción másica de los grupos isocianato libres en la mezcla de reacción actual fue del 0,98%. Inmediatamente después de alcanzar esta concentración de grupos isocianato libres, se añadió una mezcla que tenía una temperatura de 70°C a 75 °C, compuesta de 25,8 g de 1,5-diamin-2-metilpentano, 56 g de N,N-dimetiletanolamina y 4.315 g de agua y se agitó intensamente a 75°C durante sesenta minutos. A continuación, se añadieron 5,5 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo que tenía una fracción en masa de soluto del 70%, y la mezcla resultante se homogenizó durante cinco minutos a una temperatura comprendida entre 70°C y 75 °C. Después de la homogeneización, se añadió una mezcla de 130 g de agua y 7,6 g de ácido ascórbico durante un período de treinta a cuarenta y cinco minutos. La temperatura se mantuvo luego entre 75°C y 80°C durante dos horas más. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente (23 °C), la dispersión se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de poro de 25 µm. La dispersión así obtenida tuvo las siguientes propiedades características: fracción másica de materia no volátil  $w_s = 36,1\%$ ;  $pH = 7,7$ ;  $\eta = 230 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;  $T_g = 42^\circ\text{C}$ ;  $w(H) = 37\%$ .

#### Ejemplo 3

Se calentaron 950 g de poliéster A a 130°C junto con 98 g de ácido dimetilpropiónico (DMPA) y la mezcla se mantuvo a esta temperatura hasta que se obtuvo una disolución homogénea. Luego, se dosificaron 190 g de diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) durante un período de treinta a cuarenta y cinco minutos, mientras se continuaba la agitación a 130°C hasta que no pudieron detectarse grupos isocianato libres. Después de enfriar a 70°C, se añadió rápidamente una disolución que consistía en 625 g de acrilato de 2-etilhexilo, 368,6 g de metacrilato de metilo, 88 g de monometacrilato de glicerol y 2,3 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) y se homogenizó la mezcla resultante. Después se añadió una mezcla de 124 g de TMXDI y 143 g de 5-isocianato-1-(isocianatometil)-1,3,3-trimetilciclohexano (IPDI) durante un período de quince minutos, y la mezcla se sometió a reacción a 75°C hasta que la fracción másica de los grupos isocianato libres en la mezcla de reacción actual fue del 0,88%. Inmediatamente después de alcanzar esta concentración de grupos isocianato libres, se añadió una mezcla que tenía una temperatura de 70°C a 75°C, compuesta de 23,8 g de 2-metil-1,5-pentanodiamina, 58,6 g de N,N-dimetiletanolamina y 4.335 g de agua y se agitó intensamente a 75°C durante sesenta minutos. Después, se añadieron 6,28 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo que tenía una fracción en masa de soluto del 70% y la mezcla resultante se homogenizó

durante cinco minutos a una temperatura comprendida entre 70°C y 75°C. Después de la homogeneización, se añadió una mezcla de 190 g de agua y 8,7 g de ácido ascórbico durante un período de treinta a cuarenta y cinco minutos. La temperatura se mantuvo entre 75°C y 80°C durante dos horas más. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente (23°C), la dispersión se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de poro de 25 µm. La dispersión así obtenida

5 tuvo las siguientes características:  $w_s = 35,8\%$ ;  $pH = 8,4$ ;  $\eta = 310 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;  $T_g = -10^\circ\text{C}$ ;  $w(H) = 41\%$ .

#### Ejemplo 4

Se calentaron 950 g de poliéster A a 130°C junto con 98 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y la mezcla se mantuvo a esta temperatura hasta que se obtuvo una disolución homogénea. A continuación, se dosificaron 190 g de diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) durante un período de treinta a cuarenta y cinco minutos, mientras se

10 continuaba la agitación a 130°C hasta que no se detectaron grupos isocianato libres.

Después de enfriar a 70°C, se añadió rápidamente una disolución que consistía en 709 g de acrilato de 2-etilhexilo, 419 g de metacrilato de metilo, 24,8 g de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 88 g de monometacrilato de glicerol, 60 g de 1,4-butanodiol y 2,3 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) y se homogenizó la mezcla. Se añadieron 469 g de TMXDI durante un período de quince minutos y los componentes se hicieron reaccionar a 75°C hasta que la fracción másica de los grupos isocianato libres en la mezcla de reacción fue del 1,04%. Inmediatamente después de alcanzar esta concentración de grupos isocianato libres, se añadió una mezcla que tenía una temperatura de 70°C a 75 °C, compuesta de 16,4 g de 2-metil-1,5-pentanodiamina, 29,3 g de dietanolamina, 58,5 g de N,N-dimetiletanolamina y 5.097 g de agua y se agitó intensamente a 75°C durante sesenta minutos. Después, se añadieron 7,21 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo que tenía una fracción másica de soluto del 70%, y la mezcla resultante se homogenizó durante cinco minutos a una temperatura comprendida entre 70°C y 75°C. Después de la homogeneización, se añadió una mezcla de 230 g de agua y 10 g de ácido ascórbico durante un período de treinta a cuarenta y cinco minutos. La temperatura se mantuvo luego entre 75°C y 80°C durante dos horas más. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente (23°C), la dispersión se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de poro de 25 µm. La dispersión así obtenida tuvo las siguientes características:  $w_s = 35,8\%$  (1 h, 125°C, 1 g);  $pH = 8,4$ ;  $\eta = 310 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;  $T_g = -10^\circ\text{C}$ ;  $w(H) = 40\%$ .

25

#### Ejemplo 5

Se calentaron 950 g de poliéster A a 130°C junto con 98 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y la mezcla se mantuvo a esta temperatura hasta que se formó una disolución homogénea. Luego, se dosificaron 190 g de tetrametilxililendiisoxiato (TMXDI) durante un período de treinta a cuarenta y cinco minutos, mientras se continuaba la agitación a 130°C hasta que no se pudieron detectar más grupos isocianato libres. Después de enfriar a 70°C, se

30 añadió rápidamente una disolución que consistía en 182 g de acrilato de 2-etilhexilo, 757 g de metacrilato de metilo, 21 g de diacrilato de 1,6-hexanodiol, 88 g de monometacrilato de glicerol, y 2,3 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) y se homogenizó la mezcla. Se añadió una mezcla de 124 g de TMXDI y 143 g de IPDI durante un período de quince minutos, y los componentes se hicieron reaccionar a 75°C hasta que la fracción másica de grupos isocianato libres en la mezcla de reacción actual fue del 0,9%. Inmediatamente después de alcanzar esta fracción másica de grupos isocianato libres, se añadió una mezcla que tenía una temperatura de 70°C a 75 °C, compuesta de 12 g de 2-metil-1,5-pentanodiamina, 20,9 g de dietanolamina, 58,5 g de dimetiletanolamina y 4.320 g de agua, y se agitó intensamente a 75°C durante una hora. Posteriormente, se añadieron 6,1 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo que tenía una fracción en masa de soluto del 70% y se homogeneizaron durante cinco minutos a una temperatura comprendida entre 70°C y 75 °C. Después de la homogeneización, se añadió una mezcla de 190 g de agua y 8,4 g de ácido ascórbico durante un período de treinta a cuarenta y cinco minutos. La temperatura se mantuvo luego entre 75°C y 80°C durante dos horas más. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente (23°C), la dispersión se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de poro de 25 µm. La dispersión así obtenida tuvo las siguientes cifras clave:  $w_s = 35,6\%$ ;  $pH = 7,9$ ;  $\eta = 120 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;  $T_g = 60^\circ\text{C}$ ;  $w(H) = 40\%$ .

35

40

#### Ejemplo 6

Se calentaron 950 g de poliéster A a 130°C junto con 98 g de ácido dimetilolpropiónico (DMPA) y la mezcla se mantuvo a esta temperatura hasta que se formó una disolución homogénea. Luego, se dosificaron 190 g de tetrametilxililendiisoxiato (TMXDI) durante un período de treinta a cuarenta y cinco minutos, mientras se continuaba la agitación a 130°C hasta que no se pudieron detectar más grupos isocianato libres.

45

Después de enfriar a 70°C, se añadió rápidamente una disolución que consistía en 61,1 g de acrilato de 2-etilhexilo, 254 g de metacrilato de metilo, 88 g de monometacrilato de glicerol, y 2,3 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) y se homogenizó la mezcla. Se añadieron 280,5 g de TMXDI durante un período de quince minutos, y los componentes se hicieron reaccionar a 75°C hasta que la fracción másica de grupos isocianato libres en la mezcla de reacción actual fue del 1,2%. Inmediatamente después de alcanzar esta fracción másica de grupos isocianato libres, se añadió una mezcla que tenía una temperatura de entre 70°C y 75 °C, compuesta de 23,5 g de 2-metil-1,5-pentanodiamina, 58,5 g de dimetiletanolamina, y 3.288 g de agua y se agitó intensamente a 75°C durante una hora. Después, se añadieron 2,34 g de una disolución acuosa de hidroperóxido de terc-butilo que tenía una fracción en masa de soluto del 70% y se homogeneizaron durante cinco minutos a una temperatura comprendida entre 70°C y 75°C. Después de la homogeneización, se añadió una mezcla de 100 g de agua y 3,24 g de ácido ascórbico durante un período de treinta

50

55

a cuarenta y cinco minutos. La temperatura se mantuvo entre 75°C y 80°C durante dos horas más. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente (23°C), la dispersión se filtró a través de un filtro que tenía un tamaño de poro de 25 µm. La dispersión así obtenida tuvo las siguientes cifras clave:  $w_s = 35,2\%$ ;  $pH = 8,1$ ;  $\eta = 230 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ;  $T_g = 60^\circ\text{C}$ ;  $w(H) = 20\%$ .

- 5 Los ensayos de aplicación se llevaron a cabo utilizando láminas de acero revestidas con un revestimiento multicapa usual tal como es utilizado en carrocerías de automóviles por la industria automotriz. Las siguientes pinturas fueron preparadas para ello:

#### Ejemplo 7 - Resina CED

- 10 Se cargaron secuencialmente en una caldera de resina 2.572 g de una resina epoxi basada en bisfenol A, que tenía una masa en moles media en número de 380 g/mol, 440 g de un diol de policaprolactona que tenía una masa en moles media en número de 550 g/mol, 661 g de bisfenol A y 1.734 g de metoxipropanol, y se calentaron bajo agitación a 43°C. La mezcla se agitó durante otros treinta minutos, y luego se enfrió a 41°C. A esta temperatura, se añadieron 221 g de dietanolamina y luego, 194 g de dimetilaminopropilamina, después de lo cual la temperatura se elevó a un máximo de 125°C bajo enfriamiento. Después de continuar la reacción durante dos horas más bajo agitación a 125°C, se midió la viscosidad dinámica de una muestra extraída y diluida a una fracción másica del 40% con metoxipropanol, medida a 23°C y una velocidad de cizallamiento de 25 s<sup>-1</sup> fue de 765 mPa·s. La masa de reacción se enfrió luego hasta 120°C.

#### Ejemplo 8 - Agente de curado CED

- 20 En una etapa separada, se hicieron reaccionar 105 g de dietanolamina y 102 g de carbonato de propileno para formar un aducto a 120°C durante tres horas.

- 25 Se cargaron bajo exclusión de humedad en una caldera de resina 687,5 g de MDI. A 25°C, se añadieron lentamente 445,5 g de monobutil éter de dietilenglicol bajo enfriamiento suave, manteniendo la temperatura a un máximo de 40°C. La fracción másica de los grupos isocianato, calculada como  $-N=C=O$ , masa en moles 42,02 g/mol, fue del 9,9%. A una temperatura de 40°C, se añadieron 207 g del aducto preparado en la primera etapa junto con 0,4 g de dilaurato de dibutilestano. Debido a la reacción exotérmica, la temperatura subió a 80°C, que se mantuvo como límite superior por enfriamiento. La reacción se continuó bajo agitación durante tres horas a esa temperatura. A continuación, se añadieron 5 g de etanol y 61,8 g de metoxipropanol a 80°C, y se continuó la agitación durante una hora más. Luego, se añadieron 60 g de agua, y la mezcla se homogenizó mientras se bajaba la temperatura hasta la temperatura ambiente (23°C).

#### 30 Ejemplo 9 - Emulsión de resina CED

- 35 Se cargaron 5.822 g de la disolución de resina del Ejemplo 7 en un recipiente de reacción, y se calentaron a 120°C bajo agitación. Se separaron 1.426 g de metoxipropanol por destilación a esa temperatura a presión reducida. Luego, el líquido restante se enfrió hasta 95°C y se añadieron 107 g de agua desionizada, reduciendo así la temperatura hasta 80°C. A continuación, se añadieron 2.408 g del agente de curado del Ejemplo 8, y la mezcla se homogenizó a 80°C durante una hora.

- 40 En una etapa separada, se preparó una disolución de catalizador ácido disolviendo 107 g de trióxido de bismuto en 298,3 g de una disolución acuosa de ácido metanosulfónico con una fracción másica de soluto del 70%, y se diluyó después de la disolución completa añadiendo 7.913 g de agua desionizada. La mezcla homogeneizada de resina y agente de curado se añadió posteriormente a esta disolución de catalizador en treinta minutos bajo agitación intensa, con lo que la mezcla alcanzó una temperatura de 40°C. La mezcla se agitó durante dos horas más a esta temperatura, y luego se diluyó mediante la adición de 2.058 g de agua desionizada a una fracción másica de sólidos del 37%.

#### Ejemplo 10 - Resina de molienda

- 45 Se cargaron 258 g de 2-etilhexilamina en una caldera de resina provista de un agitador, un termómetro y unas instalaciones de destilación y se calentaron hasta 80°C. A esta temperatura, se añadieron 380 g de una resina epoxi preparada a partir de polipropilenglicol y epiclorohidrina, que tenían un contenido específico de grupos epóxido de 5,26 mol/kg, uniformemente durante una hora con la temperatura subiendo hasta 120°C. La reacción se continuó a 120°C durante una hora más. A continuación, se añadieron 1.175 g de 2-butoxietanol, y la temperatura se redujo hasta 70°C, tras lo cual se añadieron 1.900 g de una resina epoxídica a base de bisfenol A y epiclorohidrina con un contenido específico de grupos epóxido de 2,11 mol/kg. La mezcla se calentó hasta 120°C y se dejó reaccionar durante noventa minutos. El material intermedio así obtenido tenía una fracción másica de unidades de polioxialquileo ( $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) del 11%, y una fracción másica de grupos alquilo que tenían más de tres átomos de carbono, del 9%.

- 55 Este material intermedio se llevó hasta una temperatura de 100°C, y se añadieron 204 g de 3-(N,N-dimetil)-aminopropilamina-1, y la mezcla se hizo reaccionar a 100°C durante una hora. A continuación, se añadieron 314 g de 2-butoxietanol, junto con 66 g de paraformaldehído que tenía una fracción másica de formaldehído del 91%. La temperatura se elevó hasta 140°C, y 36 g de agua formada en la reacción se destilaron azeotrópicamente usando metilisobutilcetona como vehículo. Cuando se separó el agua, la cetona se eliminó mediante destilación a presión

reducida, y el resto se diluyó hasta una fracción másica de sólidos del 55% mediante la adición de 774 g de 2-butoxietanol.

#### **Ejemplo 11 - Pasta de pigmento**

5 Se añadieron los siguientes materiales a un recipiente de mezclado en el orden indicado: 207,9 g de agua desionizada, 16,9 g de ácido acético acuoso (30 g de ácido acético en 100 g de la disolución diluida en medio acuoso), 18,7 g de 2-butoxietanol, 268 g de la disolución de resina de molienda del Ejemplo 10, 10,2 g de una disolución de fuerza al 50% de 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,6-diol en 2-butoxietanol (@Surfynol 104 BC, Air Products Nederland BV), 7,3 g de un pigmento de negro de carbono (@Printex 201, Evonik Industries) y 479,2 g de un pigmento blanco de dióxido de titanio (@Kronos RN 59, Kronos Titan GmbH). La mezcla se dispersó en un disolvente durante quince minutos, y luego se molió en un molino de bolas durante una hora.

#### **Ejemplo 12 - Preparación de la composición de revestimiento CED**

Las composiciones de revestimiento CED se prepararon a partir de la emulsión del Ejemplo 9, la pasta de pigmento del Ejemplo 11 y agua, de acuerdo con la siguiente receta:

3.392 g de Emulsión de Resina CED (Ejemplo 9)  
 15 5.982 g de agua desionizada  
 626 g de pasta de pigmento (Ejemplo 11)

Los ingredientes se mezclaron en el orden que se muestra bajo agitación y se homogeneizaron durante treinta minutos a 23 °C.

#### **Ejemplo 13 - Preparación de la composición de revestimiento de imprimación / capa intermedia selladora**

20 La composición de revestimiento de imprimación/capa intermedia selladora 13b usada se preparó a partir de una pasta de pigmento gris 13ba que se completó mediante la adición de una mezcla 13bb que consistía en el producto de condensación del Ejemplo 13ac que se había ajustado a una fracción másica de sólidos del 42% por adición de desionizada agua, la dispersión acuosa del Ejemplo 13ad y un reticulante de melamina altamente metoximetilado.

#### **Ejemplo 13aa - Poliuretano ácido funcional**

25 En una primera reacción, se preparó un poliuretano ácido funcional 13aa cargando, en una caldera de resina, una mezcla de 810 g de ácido dimetilolpropiónico en una mezcla de 946 g de dimetiléter de etilenglicol y 526 g de metilisobutilcetona y calentando esta mezcla a 100°C hasta su completa disolución. A esta temperatura, se añadió durante cuatro horas una mezcla de 870 g de diisocianato de toluileno ("TDI") y 528 g de un TDI semiprotectado que es un producto de reacción de un mol de TDI con un mol de etilenglicol monoetil éter, manteniendo la temperatura constante a 100°C. La mezcla de reacción se agitó a esta temperatura durante una hora con el fin de completar el consumo de todos los grupos isocianato. La fracción en masa de sólidos fue del 60%. Este poliuretano con funcionalidad ácida 13aa tenía un índice de acidez de 140 mg/g y un índice de Staudinger de 9,3 cm<sup>3</sup>/g, medido en disoluciones en N,N-dimetilformamida (DMF) a 20°C.

35 El TDI semiprotectado se preparó por separado mediante la adición de 300 g de etilenglicol monoetiléter a 580 g de TDI en dos horas a 30°C y la posterior reacción durante dos horas más, tiempo después de lo cual se obtuvo una fracción másica final de grupos isocianato en el aducto de 16,5%.

#### **Ejemplo 13ab - Poliéster hidroxifuncional**

40 En una etapa separada, se preparó un poliéster 13ab con funcionalidad hidroxilo mezclando en una caldera de resina, 190 g de tripropilenglicol, 625 g de neopentilglicol, 140 g de ácido linoleico isomerizado, 415 g de ácido isoftálico, y 290 g de anhídrido del ácido trimelítico, y esterificación a 230°C hasta que el índice de acidez de la mezcla de reacción haya disminuido a 4 mg/g. El tiempo de flujo de salida de una disolución al 50% en 2-n-butoxietanol de la resina formada, medido de acuerdo con la norma DIN 53211 a 20°C, fue de 165 s. El valor del índice Staudinger del poliéster hidroxifuncional 13ab, medido en N,N-dimetilformamida a 20°C, fue de 10,5 cm<sup>3</sup>/g.

#### **Ejemplo 13ac - Producto de condensación 13ac del poliuretano con funcionalidad ácido del Ejemplo 13aa y el poliéster con funcionalidad hidroxil del Ejemplo 13ab**

45 Se mezclaron 300 g del poliuretano con funcionalidad ácido del ejemplo 13aa y 700 g del poliéster con funcionalidad hidroxil del Ejemplo 13ab en un recipiente de reacción provisto de agitador, termómetro, entrada de nitrógeno y aparato de destilación, y se calentaron bajo agitación hasta 155°C. Los disolventes se eliminaron bajo una atmósfera de nitrógeno por destilación a presión reducida para mantener un flujo constante de disolvente separado en el condensador. El progreso de la reacción se controló extrayendo muestras y analizando el índice de acidez y la viscosidad. La reacción se detuvo cuando se alcanzó un índice de acidez de 36 mg/g y un índice de Staudinger de 16,2 cm<sup>3</sup>/g, y el producto de condensación se enfrió luego hasta la temperatura ambiente (23°C) y se descargó. Este

producto de condensación denominado 13ac fue completamente diluible en agua después de la neutralización con dimetiletanolamina, sin sedimentación ni separación de fases.

#### Ejemplo 13ad - Poliéster modificado

5 Una caldera de resina provista de agitador y condensador de reflujo se cargó con 192 g de tri-propilenglicol y 104 g de neopentilglicol, la carga se calentó con agitación a 110°C. Luego, se añadieron 192 g de anhídrido trimelítico y la mezcla se calentó en dos horas a 170°C. La mezcla de reacción se mantuvo a esa temperatura hasta que el índice de acidez fue de 87 mg/g. Después de enfriar hasta 150°C, se añadieron 40 g de una mezcla comercial de ésteres de glicidilo de ácidos decanoicos ramificados en alfa (@Cardura E 10, Momentive Specialty Chemicals, Inc.) y 14 g de ácido graso de aceite de linaza. Esta mezcla luego se calentó hasta 180°C en una hora, y se mantuvo a esa temperatura hasta que se alcanzó un índice de acidez de 55 mg/g. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió y se diluyó mediante la adición de metoxipropanol a una fracción másica de sólidos del 70%. A 100 g de esta disolución, se añadieron 7 g de dimetil etanolamina, y 68 g de agua desionizada y se homogeneizaron con un agitador mecánico durante quince minutos a 600 min<sup>-1</sup>. Se obtuvo una dispersión acuosa con una fracción másica de sólidos del 40%.

#### 15 Ejemplo 13b - Preparación de la composición pigmentada de revestimiento de imprimación / capa intermedia selladora

Se preparó una composición de revestimiento pigmentada de imprimación y capa intermedia selladora de acuerdo con la siguiente receta: a 21,10 g del producto de condensación del Ejemplo 13ac, que se había ajustado a una fracción másica de sólidos del 42% mediante la adición de agua desionizada, se añadió en la secuencia indicada, 3,35 g de agua desionizada, 12,65 g de un pigmento de dióxido de titanio de tipo rutilo (superficie tratada con compuestos de Al y Zr, @Kronos 2190, Kronos Titan GmbH), 12,65 g de pigmento de sulfato de bario precipitado (Blanc fixe F, Sachtleben GmbH), y 0,05 g de negro de carbono (@Printex U, Evonik Carbon Black GmbH), y luego se homogenizó con un agitador mecánico a 1.200 min<sup>-1</sup> durante 15 minutos. Esta premezcla se transfirió a un molino de bolas y se molió a una temperatura no superior a 50°C. Después de un tiempo de molienda de cuarenta y cinco minutos, se alcanzó el tamaño de partícula requerido de 10 µm, se detuvo la trituración y la pasta referida como 13ba así formada se separó de las bolas.

Se preparó una mezcla 13bb cargando 9,00 g del producto de condensación del Ejemplo 13ac que se había ajustado a una fracción másica de sólidos del 42% mediante la adición de agua desionizada, y añadiendo en esta secuencia, 27,20 g de la dispersión acuosa del Ejemplo 13ad, 1,75 g de un reticulante de melamina altamente metoximetilado con una relación en moles de grupos metoxi a grupos metileno a restos derivados de melamina de 5,0 mol : 5,8 mol : 1 mol (Cymel® 303, Allnex USA Inc.), y 12 g de agua desionizada.

Esta mezcla 13bb se añadió a la pasta 13ba a temperatura ambiente (23°C) y se homogenizó con un agitador mecánico a 1.200 min<sup>-1</sup> durante 15 minutos para obtener la composición de revestimiento pigmentada de imprimación y capa intermedia selladora 13b. La viscosidad dinámica de esta composición de revestimiento 13b fue de 300 mPa·s (medida a una velocidad de cizallamiento de 25 s<sup>-1</sup>), y su valor pH fue de 8,0.

#### 35 Ejemplo 14 - Preparación de composiciones de revestimiento de capa base

Las composiciones de revestimiento de capa base se prepararon a partir de las dispersiones híbridas de poliuretano - polímero de vinilo de los ejemplos 1 a 6, de acuerdo con la siguiente receta en la Tabla 1:

**Tabla 1 Composiciones de capa base (masa de constituyentes en g)**

Dispersión híbrida de poliuretano - polímero de vinilo ( $w_s = 36\%$ )	351,2	Parte A
Cymel® 327	15,6	Parte A
DMEA 10% en agua	14,4	Parte A
H <sub>2</sub> O desionizada	115,2	Parte A
Rheovis® AS 1130 (10% de fuerza en agua)	87,4	Parte B
H <sub>2</sub> O desionizada	227,9	Parte B
Copos de aluminio (Hydrolan® 2154)	93,6	Parte C
Additol® XL 250	6	Parte C
Butilglicol	69,2	Parte C
Isobutanol	19,5	Parte D

5 Se preparó una composición de capa base de acuerdo con la siguiente receta: se cargó la dispersión híbrida de poliuretano - polímero de vinilo (Ejemplo 1 a Ejemplo 6), se añadieron en la secuencia indicada, un reticulador de imino melamina altamente metilado (Cymel® 327, Allnex USA Inc.), dimetiletanolamina (una disolución al 10% en agua desionizada) y agua desionizada (Parte A) a esta carga y luego se homogeneizó con un agitador mecánico a 900 min<sup>-1</sup>. Después de quince minutos de agitación, se añadieron una disolución de fuerza al 10% de un espesante de copolímero acrílico en agua desionizada (Rheovis® AS 1130, BASF SE) y más agua desionizada (Parte B) y se homogeneizaron durante otros diez minutos a 900 min<sup>-1</sup>. La suspensión de copos de aluminio (Parte C) se preparó en una etapa separada, cargando los copos de aluminio (copos de aluminio encapsulados en sílice, Hydrolan® 2154, Eckart GmbH), añadiendo el agente humectante aniónico (Additol XL® 250, Allnex Austria GmbH) y butilglicol (etilén glicol monobutil éter) y homogenizando con un agitador mecánico a 600 min<sup>-1</sup> durante treinta minutos. La Parte C homogenizada se añadió luego con agitación a 900 min<sup>-1</sup> a la Parte A y B premezclada, y se homogenizó durante otros veinte minutos. En la última etapa, se añadió isobutanol (Parte D) y la mezcla se homogenizó durante otros cinco minutos a 900 min<sup>-1</sup>.

15 Las composiciones de revestimiento de capa base preparadas como se describe se dejaron reposar durante doce horas a temperatura ambiente (23°C). Después de este tiempo, el valor pH se ajustó a 8,3 mediante una disolución de fuerza al 10% de dimetiletanolamina en agua desionizada, y la viscosidad de las pinturas se ajustó a 300 mPa·s (medida a una velocidad de cizallamiento de 25 s<sup>-1</sup>), agregando agua desionizada. Su composición se detalla en la Tabla 2.

**Tabla 2 Composiciones de pintura de capa base (masas de constituyentes en g)**

Constituyente	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Dispersión del Ejemplo 1 (comp)	347,3	--	--	--	--	--
Dispersión del Ejemplo 2 (comp)	--	350,2	--	--	--	--
Dispersión del Ejemplo 3	--	--	353,2	--	--	--
Dispersión del Ejemplo 4	--	--	--	353,2	--	--
Dispersión del Ejemplo 5	--	--	--	--	355,1	--
Dispersión del Ejemplo 6	--	--	--	--	--	359,2
Cymel® 327	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6	15,6
DMEA 10% en agua	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4
H <sub>2</sub> O desionizada	115,2	115,2	115,2	115,2	115,2	115,2
Rheovis® AS 1130 (10% de fuerza en agua)	87,4	87,4	87,4	87,4	87,4	87,4
H <sub>2</sub> O desionizada	227,9	227,9	227,9	227,9	227,9	227,9
Copos de aluminio (Hydrolan® 2154)	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6	93,6
Additol® XL 250	6	6	6	6	6	6
Butilglicol	69,2	69,2	69,2	69,2	69,2	69,2
Isobutanol	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5

20

**Ejemplo 15 - Preparación de la composición de revestimiento de capa transparente**

Ejemplo 15a - polímero acrílico hidroxifuncional

Se preparó un copolímero acrílico de acuerdo con la siguiente receta:

25 En un reactor provisto de un agitador, en una entrada de gas inerte, un sistema de calentamiento y enfriamiento y un embudo de adición, se cargó el éster de glicidilo del ácido neodecanoico y se calentó a 175°C. En seis horas, se añadió continuamente una mezcla de monómero e iniciador que consistía en 74,8 g de ácido acrílico, 229,3 g de metacrilato de hidroxietilo, 178,3 g de metacrilato de terc-butilo, 62,7 g de metacrilato de metilo y 222,4 g de estireno, junto con 19,8 g de peróxido de di-terc-amilo, y se formó un polímero. La mezcla de reacción se agitó durante dos horas más, cuando se observó más del 95% de conversión. El copolímero se diluyó mediante la adición de acetato de butilo a una fracción másica de sólidos del 75%, la disolución se filtró después de enfriar hasta la temperatura ambiente

30

para retirar los sólidos suspendidos, y la fracción másica de sólidos se ajustó luego al 70% mediante la adición de más acetato de butilo.

Ejemplo 15b - Preparación de la composición de revestimiento de capa transparente

Se prepararon dos premezclas de acuerdo con las siguientes recetas:

5 Parte A:

825 g de la disolución de polímero acrílico hidroxifuncional del Ejemplo 15a

51 g de acetato de butilo

51 g de xileno

51 g de acetato de metoxipropilo

10 5 g de un estabilizante a la luz de amina impedida (mezcla de bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato y 1-(metil)-8-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato, comercializado como Tinuvin® 292 por BASF SE) 15 g de un estabilizante a la luz de tipo benzotriazol (mezcla de ácido  $\beta$ -[3-(2-H-benzotriazol-2-il)-4-hidroxi-5-terc.butilfenil]-propiónico poli[etilenglicol] 300-éster y ácido bis { $\beta$ -[3-(2-H-benzo-triazol-2-il)-4-hidroxi-5-terc.butilfenil]-propiónico}-poli(etilenglicol)300-éster comercializado como Tinuvin® 1130, BASF SE)

15 2 g de un agente nivelador basado en una silicona modificada (Additol® VXL 4930, Allnex Austria GmbH)

Parte B:

322 g de trímero HDI disuelto en butilacetato, fracción másica de soluto 90% (Desmodur® N 3390 BA, tipo isocianurato, CAS n° : 28182-81-2, comercializado por Bayer Material Science AG)

97 g de acetato de butilo

20 40 g de xileno

24 g de disolvente Nafta 150/180 (mezcla de hidrocarburos aromáticos con un intervalo de ebullición de 150°C a 180°C)

Los componentes de la Parte A se cargaron en el orden mencionado y se homogeneizaron con un agitador mecánico durante 15 minutos a 23°C a 900 min<sup>-1</sup>.

25 En una etapa separada, la disolución de HDI trimérico, y los disolventes se mezclaron y se añadieron con agitación a 900 min<sup>-1</sup> a la Parte A premezclada. Después de diez minutos de homogeneización, la viscosidad de la capa transparente se ajustó a 130 mPa·s (medida a una velocidad de cizallamiento de 25 s<sup>-1</sup>), mediante la adición de una mezcla en una relación másica de 60/40 de acetato de butilo y disolvente nafta 150/180. Esta composición de revestimiento de capa transparente lista para usar debe aplicarse dentro de noventa minutos.

30 **Ejemplo 16 - Preparación de revestimientos multicapa**

Se preparó un revestimiento multicapa a partir de la composición de revestimiento CED del Ejemplo 12, la composición de revestimiento de imprimación y capa intermedia selladora del Ejemplo 13b, las composiciones de capa base del Ejemplo 14 (pinturas L1 a L6), y la composición de revestimiento de capa transparente del Ejemplo 15 de acuerdo con el siguiente procedimiento :

35 **Preparación de los paneles de prueba:**

Se revistieron 12 paneles de acero fosfatado con cinc (®Gardobond 26S 6800 OC de Chemetall) con la pintura CED de acuerdo con el Ejemplo 12 en las siguientes condiciones:

temperatura del baño de CED: 30°C

tiempo de deposición: 2 min

40 voltaje: 300 V

45 Todos los paneles revestidos se dejaron evaporar a temperatura ambiente durante treinta minutos y luego se hornearon durante veinte minutos a 180°C. El espesor de la película seca de la capa CED fue de 22  $\mu$ m para todos los paneles. En la siguiente etapa, la composición de revestimiento de imprimación y capa intermedia selladora del Ejemplo 13b se aplicó a los 12 paneles (espesor de película seca 30  $\mu$ m), y después de una etapa de evaporación instantánea (diez minutos a 23°C) se hornearon durante veinte minutos a 165°C. En una tercera etapa, los 12 paneles se revistieron con las composiciones de capa base del Ejemplo 14 (pinturas L1 a L6, con 2 paneles cada una para

todas las pinturas L1 a L6). Las capas de revestimiento base (10 µm de espesor de película seca) se dejaron evaporar durante diez minutos a 23°C y luego se hornearon durante diez minutos a 80°C. Finalmente, todos los paneles se revistieron con la composición de capa transparente del Ejemplo 15 (50 µm de espesor de película seca) y se hornearon durante veinte minutos a 140°C.

5 **Tabla 3 Descripción general detallada de la preparación de panel**

Panel	CED	Horneado	Imprimación capa intermedia	Horneado	Capa base	Horneado	Capa transparente	Horneado
P1	Ej. 12	20 min; 180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L1	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P1a	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L1	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P2	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L2	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P2a	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L2	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P3	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L3	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P3a	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L3	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P4	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L4	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P4a	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L4	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P5	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L5	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P5a	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L5	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P6	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L6	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C
P6a	Ej. 12	20 min;180°C	Ej. 13b	20 min;165°C	L5	10 min;80°C	Ej. 15b	20 min;140°C

10 Los paneles 1 a 6 (P1, P2, .... P6) se expusieron a un ensayo de impacto por piedra de acuerdo con la norma DIN EN ISO 20567-1 (2 x 500 g de trozos de piedra, transportados con una presión de aire de 0,2 MPa = 2 bar) , y los paneles 1a a 6a (P1a, P2a, .... P6a) se usaron para realizar un ensayo de resistencia a la humedad de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 (atmósfera de condensación con humedad constante, duración del ensayo 240 horas). Después del tiempo de ensayo, los paneles se dejaron regenerar durante una hora a 23°C y una humedad relativa del 65% antes de que los paneles se evaluaran de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-2 (designación de cantidad y tamaño de defectos, y de intensidad de cambios uniformes en la apariencia - Parte 2: Evaluación del grado de formación de ampollas).

15 Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4.

**Tabla 4 Resultados de ensayo**

Panel	Puntuación en ensayo de impacto por piedra	Grado de formación de ampollas
P1	2-3	
P1a		3 (S3)

## ES 2 688 741 T3

P2	3-4	
P2a		4 (S3)
P3	1	
P3a		Sin ampollas
P4	1-2	
P4a		Sin ampollas
P5	2	
P5a		2 (S2)
P6	1-2	
P6a		2 (S2)

Esta comparación muestra que tanto el ensayo de impacto por piedra (que indica adhesión de la capa intermedia) como la resistencia a la humedad se mejoran notablemente mediante el uso de un poliéster hidrófobamente modificado como base para la dispersión híbrida de poliuretano - polímero de vinilo utilizada en la preparación de la capa de revestimiento base. Esto no podría haber sido esperado por una persona experta en la técnica.

5

## REIVINDICACIONES

1. Dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo que comprenden, como bloques de construcción, poliésteres hidroxifuncionales hidrofóticamente modificados **A**, ácidos **B** que tienen otros grupos que reaccionan con isocianatos bajo la formación de uretanos, ureas o tiouretanos, opcionalmente, compuestos hidroxifuncionales oligoméricos o poliméricos **C** que pueden ser poliésteres, policarbonatos, poliéteres, poliamidas, polidienos y polienos, y que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula, opcionalmente, compuestos hidroxilo monoméricos **D** que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula, opcionalmente, compuestos **E** que tienen al menos un grupo amino primario o secundario, y al menos un grupo hidroxilo por molécula, opcionalmente, compuestos **F** que tienen dos o más grupos amino primarios o secundarios por molécula y sin grupos hidroxilo, compuestos **G** que tienen un solo grupo hidroxilo y uno o más grupos amino terciarios, monómeros olefínicamente insaturados **H2** que tienen una insaturación etilénica polimerizable y un grupo funcional adicional que reacciona con un grupo isocianato bajo formación de enlace, monómeros olefínicamente insaturados **H1** que tienen al menos una insaturación etilénica polimerizable y ningún otro grupo funcional que reacciona con un grupo isocianato, e isocianatos multifuncionales **I** que tienen al menos dos grupos isocianato por molécula, en donde los poliésteres hidrofóticamente modificados **A** se obtienen a partir de un poliéster **A'** que tiene grupos hidroxilo y ácido residuales, por reacción de los grupos ácido del mismo con un compuesto monofuncional **A4** que tiene una funcionalidad epóxido o aziridina, y un residuo alquilo lineal o ramificado de al menos cuatro átomos de carbono, en cuya reacción al menos el 90% de los grupos ácido restantes del poliéster **A'** se convierten en grupos éster o amida.
2. Las dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los poliésteres hidrofóticamente modificados **A** tienen cadenas laterales con una longitud de cadena de cuatro a veinte átomos de carbono.
3. Las dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los poliésteres hidrofóticamente modificados **A** tienen un índice de acidez de 0,1 mg/g o menos.
4. Las dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la reivindicación 2, en donde las cadenas laterales de los poliésteres hidrofóticamente modificados **A** están unidas al poliéster por grupos éster o amida.
5. Un procedimiento para la preparación de las dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde
- en la etapa a), se forma un poliéster **A'** que tiene grupos hidroxilo y ácido residuales en un procedimiento de poliesterificación en donde una mezcla de dioles alifáticos **A1** y diácidos alifáticos y/o aromáticos **A2**, opcionalmente en presencia de hidroxiaácidos **A3**, y además opcionalmente, en presencia de uno o más de compuestos hidroxilo **A11** que tienen más de dos grupos hidroxilo, compuestos ácidos **A21** que tienen más de dos grupos ácido, preferiblemente grupos carboxilo, e hidroxiaácidos **A31** que tienen más de un grupo hidroxilo o más de un grupo ácido, o al menos dos grupos hidroxilo y al menos dos grupos ácido, se esterifica a temperatura elevada de hasta 250°C, con eliminación del agua formada en la reacción de policondensación,
- en la etapa b), los poliésteres hidrofóticamente modificados **A** se obtienen por reacción de un poliéster **A'** que tiene grupos hidroxilo y ácido residuales, por reacción de los grupos ácido del poliéster **A'** con un compuesto mono-funcional **A4** que tiene una funcionalidad epóxido o aziridina, y un residuo alquilo lineal o ramificado de al menos cuatro átomos de carbono, en cuya reacción al menos el 90% de los grupos ácido restantes se convierten en grupos éster o amida.
- en la etapa c), los poliésteres hidrofóticamente modificados **A** se mezclan con
- ácidos **B** que tienen otros grupos que reaccionan con isocianatos en la formación de uretanos, ureas, o tiouretanos,
  - opcionalmente, compuestos hidroxifuncionales oligoméricos o poliméricos **C** que pueden ser poliésteres, policarbonatos, poliéteres, poliamidas, polidienos y polienos, y que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula,
  - opcionalmente, compuestos hidroxilo monoméricos **D** que tienen al menos dos grupos hidroxilo por molécula,
- en donde ninguno, cualquiera, o ambos de **C** y **D** se añaden a la mezcla,
- en la etapa d), calentar la mezcla obtenida bajo agitación a al menos 60°C, para formar una disolución homogénea, y luego agregar en la etapa d) una cantidad subestequiométrica del isocianato multifuncional **I** preferiblemente durante un tiempo de veinte minutos a ciento veinte minutos, y mantener la temperatura de reacción en un intervalo de 60°C a 150°C, para formar un prepolímero, y en donde la cantidad de sustancia de grupos isocianato en la cantidad de isocianato multifuncional **I** añadida es menor que la suma de las cantidades de sustancia de grupos hidroxilo reactivos con isocianato, de los compuestos **A**, **B**, **C**, y **D** presentes en esta reacción, de modo que no estén presentes más grupos isocianato sin reaccionar en la mezcla de reacción, y
- en la etapa e), añadir a este prepolímero, una disolución que comprende al menos un monómero olefínicamente insaturado **H1** que no tiene ningún otro grupo funcional que no sea uno o más grupos vinilo o polimerizables

olefínicamente insaturados, y al menos un monómero olefínicamente insaturado **H2** que tiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo vinilo o polimerizable olefínicamente insaturado,

- opcionalmente, añadir un antioxidante o un captador de radicales que es preferiblemente un fenol estéricamente impedido, y

5 - opcionalmente, un disolvente **S** que es inerte en la reacción,

homogeneizar la disolución y el prepolímero, y

10 - en la etapa f), añadir a esta mezcla homogénea, más isocianato multifuncional **I** en exceso estequiométrico, de modo que la relación de la cantidad de sustancia de los grupos isocianato  $n(\text{NCO})$  con respecto a la suma  $n(\text{OH}, \Sigma)$  de las cantidades de sustancia de los grupos reactivos con isocianato, en este caso, grupos hidroxilo, que están presentes en la mezcla de reacción, sea de  $n(\text{NCO}) / n(\text{OH}, \Sigma) \geq 1,02$  mol/mol,

en la etapa g), añadir a la misma una mezcla que comprende compuestos **G**, agua, opcionalmente, compuestos **E**, opcionalmente, compuestos **F**,

y homogeneizar bien la mezcla resultante, y

- añadir, en la etapa h), una disolución acuosa de un iniciador radical,

15 y

- en la etapa i), polimerizar la mezcla de reacción para obtener una dispersión

que finalmente se enfría hasta la temperatura ambiente y se filtra.

20 6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde en la etapa a), una mezcla de dioles alifáticos **A1** y diácidos alifáticos y/o aromáticos **A2**, se esterifica a temperatura elevada de hasta 250°C, bajo eliminación del agua formada en la reacción de policondensación y en la etapa b), el poliéster **A'** formado en la primera etapa se trata a una temperatura de 150°C a 220°C con un compuesto monofuncional **A4** seleccionado del grupo que consiste en un compuesto monoepóxido y un compuesto de monoaziridina por lo que los grupos ácido del poliéster **A'** se consumen bajo adición y formación de un éster o un grupo amida, y de un grupo hidroxilo o amino por apertura del anillo de oxirano o aziridina.

25 7. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 5 o 6, en donde los monómeros **H2** hidroxifuncionales tienen dos grupos hidroxilo y son ésteres parciales de alcoholes polihídricos que tienen al menos dos grupos hidroxilo, y ácidos carboxílicos olefínicamente insaturados seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, y sus homólogos.

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde se usan compuestos **E** y/o compuestos **F**.

30 9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde se usan los compuestos **E**, y en donde estos se seleccionan del grupo que consiste en las monohidroximonoaminas, 2-aminoetanol, 2-metilaminoetanol, y 3-aminopropanol, las dihidroximonoaminas, 2-amino-1,3-propanodiol, dietanolamina y 1,1'-iminodi-2-propanol.

10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde se usan compuestos **C** y/o compuestos **D**.

35 11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en donde se usa un hidroperóxido como iniciador radical, y que se combina con un agente reductor.

40 12. Un método de uso de las dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o preparadas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, para la preparación de una composición de revestimiento, que comprende las etapas de proporcionar las dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o preparadas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, y añadir a las mismas un reticulante aminoplástico, y homogeneizar la mezcla resultante.

45 13. Un método de uso de las dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o preparadas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, para la preparación de una composición de revestimiento, que comprende las etapas de proporcionar las dispersiones híbridas acuosas de poliuretano - polímero de vinilo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, o preparadas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 5 a 11, y añadir a las mismas un reticulante aminoplástico, homogeneizar la mezcla resultante, aplicar la composición de revestimiento a un sustrato, y reticular la composición de revestimiento para formar un revestimiento, calentando el sustrato revestido a una temperatura de 50°C a 180°C.