

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 948**

51 Int. Cl.:

**C08L 71/00** (2006.01)

**C08K 5/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2012 PCT/EP2012/004320**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.04.2013 WO13056814**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2012 E 12791688 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2020 EP 2768903**

54 Título: **Composiciones de resinas de polioléter**

30 Prioridad:

**19.10.2011 EP 11075232**

**05.04.2012 EP 12002493**

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

**25.03.2021**

73 Titular/es:

**HEXION RESEARCH BELGIUM SA (100.0%)**

**Avenue Jean Monnet 1**

**1348 Ottignies-Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**HEYMANS, DENIS;**

**STEINBRECHER, CHRISTOPHE y**

**LE FEVERE DE TEN HOVE, CÉDRIC**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 813 948 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

Composiciones de resinas de polioléter

5 La presente invención se refiere a una composición de resinas de polioléter que comprende una mezcla de ésteres glicidílicos alcano carboxílicos  $\alpha,\alpha$ -ramificados derivados de oligómeros de buteno caracterizada por que la suma de las concentraciones de los isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55 %, preferiblemente inferior al 40 %, y lo más preferiblemente inferior al 30 % en peso de la composición total.

10 Más en particular, la invención se refiere a composiciones de resinas de polioléter que comprenden ácidos carboxílicos saturados terciarios alifáticos o ácidos alcano carboxílicos  $\alpha,\alpha$ -ramificados, que contienen 9 o 13 átomos de carbono y que proporcionan ésteres glicidílicos con un nivel de ramificación de los grupos alquilo que depende de la materia prima de olefina utilizada y/o el proceso de oligomerización de la misma, y que se define como a continuación.

15 El éster glicidílico derivado de propeno o que contiene 5 átomos de carbono en la cadena de alquilo se utiliza en la industria para introducir resinas modificadas mediante la reacción de un éster glicidílico con polioles. La patente 5.051.492 trata sobre el proceso para preparar dichas resinas modificadas usando una sal metálica para llevar a cabo la reacción de eterificación de un poliol y un éster de alquil glicidilo de una cadena de 10 carbonos. La patente  
20 WO2007/041633 introduce la modificación del éster glicidílico C5, que en cuanto al efecto proporciona una composición de recubrimiento con un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles. El mismo enfoque técnico se dio en la patente US 2007/0117938.

25 Generalmente se conoce, por ejemplo, de los documentos US 2.831.877, US 2.876.241, US 3.053.869, US 2.967.873 y US 3.061.621 que se pueden producir mezclas de ácidos alcanocarboxílicos  $\alpha,\alpha$ -ramificados, partiendo de monoolefinas, monóxido de carbono y agua, en presencia de un ácido fuerte.

30 Uno de los métodos más recientes ha sido desvelado en la patente EP 1033360A1. El problema de proporcionar mejores derivados suavizantes de ácidos  $\alpha,\alpha$ -ramificados, fabricados a partir de alquenos, monóxido de carbono y agua y un catalizador de níquel, allí se resolvía mediante un proceso, que en realidad comprendía:

(a) oligomerización de buteno;  
(b) separación de dímeros y/o trímeros de buteno del oligomerizado;  
(c) conversión de los dímeros y/o trímeros de buteno en ácidos carboxílicos;  
35 (d) conversión de los ácidos carboxílicos en los correspondientes ésteres vinílicos que muestran atractivas propiedades suavizantes cuando se mezclan con otros polímeros o si se usan como comonomeros en recubrimientos.

40 Si la alimentación de olefinas se basa en Raf. II o Raf III o cualquier mezcla rica en isómeros de n-buteno sobre las olefinas totales, la posterior mezcla de derivados de neo-ácidos (ácidos C9 o C13) proporcionará una mezcla en la que la concentración de isómeros bloqueados y altamente ramificados sea como máximo del 55 %, preferiblemente inferior al 40 % y lo más preferiblemente inferior al 30 %.

45 Los ésteres glicidílicos pueden obtenerse según la patente PCT/EP2010/003334 o la patente US6433217.

Hemos descubierto que la mezcla bien elegida de isómeros del éster glicidílico de las composiciones de mezcla de éster glicidílico de neo-ácido (ácidos C9 o C13) proporciona, por ejemplo, una buena nivelación de un recubrimiento, es una mezcla en la que la suma de la concentración de isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55 %, preferiblemente inferior al 40 %, y lo más preferiblemente inferior al 30 % en peso de la  
50 composición total.

Hemos descubierto además que una mezcla bien elegida de isómeros del éster glicidílico de, por ejemplo, ácidos neo-nonanoicos proporciona un comportamiento diferente e inesperado en combinación con algunos polímeros particulares tales como polioléteres.

55 Los isómeros se describen en la Tabla 1 y se ilustran en el Esquema 1.

Hemos encontrado que el rendimiento de las composiciones de éster glicidílico derivadas del ácido ramificado depende del nivel de ramificación de los grupos alquilo R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, por ejemplo, el ácido neo-nonanoico tiene 3, 4 o 60 5 grupos metilo. Los isómeros muy ramificados se definen como isómeros de neo-ácidos que tienen al menos 5 grupos metilo.

Los neo-ácidos, por ejemplo, los ácidos neo-nonanoicos (V9) con átomos de carbono secundarios o terciarios en la posición  $\beta$ , se definen como isómeros de bloque.

65 Las composiciones de mezcla de ésteres glicidílicos de ácidos neo-nonanoicos (C9) que proporcionan, por ejemplo,

una buena nivelación de un recubrimiento, es una mezcla en la que la suma de la concentración de los derivados de isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55 %, preferiblemente inferior al 40 %, y lo más preferiblemente inferior al 30 % en peso de la composición total.

5 Además, las composiciones anteriores de mezcla de ésteres glicídlicos de ácidos neo-nonanoicos comprenden éster glicídlico del ácido 2,2-dimetilheptanoico o éster glicídlico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico o ésteres glicídlicos de ácido 2-metil 2-etil 3-metilpentanoico.

10 Además, las composiciones anteriores de mezcla de ésteres glicídlicos de ácidos neo-nonanoicos comprenden ésteres glicídlicos de ácido 2-metil 2-etil 3-metil pentanoico (suma de estereoisómeros) inferior al 40 %, preferiblemente inferior al 30 % y lo más preferiblemente por debajo o igual al 25 % en peso de la composición total.

15 Además, las composiciones anteriores de mezcla de ésteres glicídlicos de ácidos neo-nonanoicos comprenden éster glicídlico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico por encima del 10 %, preferiblemente por encima del 30 % y lo más preferiblemente por encima del 45 % en peso de la composición total.

20 Las composiciones anteriores de la mezcla de éster glicídlico comprenden éster glicídlico del ácido 2,2-dimetilheptanoico y éster glicídlico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico y ésteres glicídlicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metilpentanoico (suma de estereoisómeros) por encima del 40 %, preferiblemente el 55 % y lo más preferiblemente el 65 % en peso de la composición total.

25 Una composición preferida comprende una mezcla de éster glicídlico del ácido 2,2-dimetilheptanoico del 1 al 15 % en peso y éster glicídlico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico del 40 al 70 % en peso y ésteres glicídlicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metil pentanoico (suma de estereoisómeros) del 8 al 32 % en peso de la composición total.

Una composición preferida adicional comprende una mezcla de éster glicídlico del ácido 2,2-dimetilheptanoico del 2 al 10 % en peso y éster glicídlico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico del 47 al 61 % en peso y ésteres glicídlicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metilpentanoico (suma de estereoisómeros) del 10 al 25 % en peso de la composición total.

30 Las composiciones de ésteres glicídlicos anteriores se pueden utilizar, por ejemplo, como diluyente reactivo o como monómero en composiciones aglutinantes para pinturas o adhesivos.

35 Las composiciones de ésteres glicídlicos se pueden utilizar como diluyente reactivo para formulaciones a base de epoxi, como se muestra en el folleto técnico de Momentive (Boletín de producto: Cardura E10P The Unique Reactive Diluent MSC-512).

Otros usos del éster glicídlico son las combinaciones con poliolésteres, polioles acrílicos o polioléteres. La combinación con polioléteres como los que se podrían utilizar en el recubrimiento de la industria del automóvil da lugar a un sistema de recubrimiento con una apariencia de recubrimiento atractiva.

40

#### Métodos utilizados

45 La distribución de isómeros del neo-ácido se puede determinar mediante cromatografía de gases, utilizando un detector de ionización de llama (FID). Se diluyen 0,5 ml de muestra en diclorometano de calidad analítica y se puede utilizar n-octanol como patrón interno. Las condiciones presentadas a continuación dan como resultado los tiempos de retención aproximados dados en la Tabla 1. En ese caso, el n-octanol tiene un tiempo de retención de aproximadamente 8,21 minutos.

El método GC tiene las siguientes configuraciones:

50

Columna: CP Wax 58 CB (FFAP), 50 m x 0,25 mm,  $df = 0,2 \mu\text{m}$   
 Programa de horno: 150 °C (1,5 min) - 3,5 °C/min - 250 °C (5 min) = 35 min  
 Portador de gas: Helio  
 Caudal: 2,0 ml/min constante  
 55 Caudal dividido: 150 ml/min  
 Relación de división: 1:75  
 Temperatura del inyector: 250 °C  
 Temperatura del detector: 325 °C  
 60 Volumen de inyección: 1  $\mu\text{l}$

CP Wax 58 CB es una columna de cromatografía de gases disponible en Agilent Technologies.

Los isómeros del ácido neo-nonanoico como ejemplo ilustrativo tienen la estructura  $(R^1R^2R^3)\text{-C-COOH}$  donde los tres grupos R son grupos alquilo lineales o ramificados que juntos tienen un total de 7 átomos de carbono.

65

Las estructuras y el tiempo de retención, utilizando el método anterior, de todos los isómeros neo-nonanoicos

posibles teóricos se dibujan en la Figura 1 y se enumeran en la Tabla 1.

El contenido de isómeros se calcula a partir del área relativa del pico del cromatograma obtenido asumiendo que los factores de respuesta de todos los isómeros son los mismos.

5

	R1	R2	R3	Grupos metilo	Bloqueo	Tiempo de Retención [Minutos]
V901	Metilo	Metilo	n-pentilo	3	No	8,90
V902	Metilo	Metilo	2-pentilo	4	Sí	9,18
V903	Metilo	Metilo	2-metil butilo	4	No	8,6
V904	Metilo	Metilo	3-metil butil dimetilo	1,1-4	No	8,08
V905	Metilo	Metilo	propil 1,2-dimetilo	5	Sí	10,21
V906	Metilo	Metilo	propilo 2,2-dimetil	5	Sí	9,57
V907	Metilo	Metilo	propilo	5	No	8,26
V908	Metilo	Metilo	3-pentilo	4	Sí	9,45
V909	Metilo	Etilo	n-butilo	3	No	9,28
V910 K1	Metilo	Etilo	s-butilo	4	Sí	9,74
V910 K2	Metilo	Etilo	s-butilo	4	Sí	9,84
V911	Metilo	Etilo	i-butilo	4	No	8,71
V912	Metilo	Etilo	t-butilo	5	Sí	9,64
V913	Metilo	n-propilo	n-propilo	3	No	8,96
V914	Metilo	n-propilo	i-propilo	4	Sí	9,30
V915	Metilo	i-propilo	i-propilo	5	Sí	9,74
V916	Etilo	Etilo	n-propilo	3	No	9,44
V917	Etilo	Etilo	i-propilo	4	Sí	10,00

**Tabla 1:** Estructura de todos los posibles isómeros neo-nonanoicos

La distribución de isómeros de los ésteres glicídicos de neo-ácido se puede determinar mediante cromatografía de gases, utilizando un detector de ionización de llama (FID). Se diluyen 0,5 ml de muestra en diclorometano de calidad analítica.

10

El método GC tiene las siguientes configuraciones:

Columna: CP Wax 58 CB (FFAP), 50 mx 0,2 mm, df = 0,52 µm  
 Horno: 175 °C (5 min) - 1 °C/min - 190 °C (0 min) - 10 °C/min - 275 °C (11,5 minutos)  
 Caudal: 2,0 ml/min, caudal constante  
 Portador de gas: helio  
 Relación de división: 1:75  
 Volumen de inyección: 1 µl  
 Inyector S/SL: 250 °C

15

20

CP Wax 58 CB es una columna de cromatografía de gases disponible en Agilent Technologies.

Los isómeros de ésteres glicídicos de ácido neo-nonanoico como ejemplo ilustrativo tienen la estructura (R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup>)-C-COO-CH<sub>2</sub>-CH(O)CH<sub>2</sub> donde los tres grupos R son grupos alquilo lineales o ramificados que tienen juntos un total de 7 átomos de carbono.

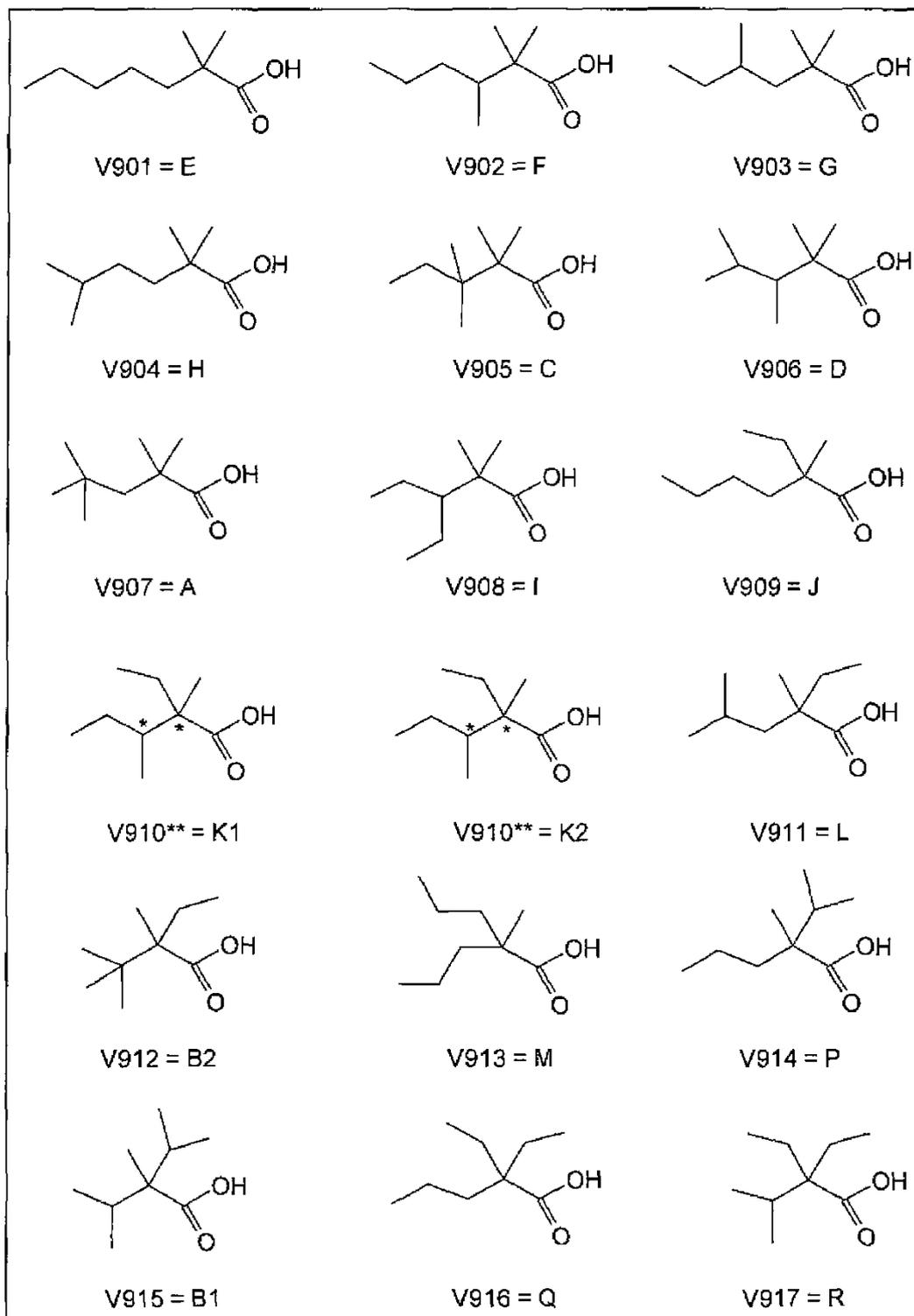
25

El contenido de isómeros se calcula a partir del área relativa del pico del cromatograma obtenido asumiendo que los factores de respuesta de todos los isómeros son los mismos.

30

El método GC-MS se puede utilizar para identificar los diversos isómeros siempre que el análisis lo realice un experto en análisis.

Esquema 1: Estructura de todos los posibles isómeros neo-nonanoicos



**Métodos para la caracterización de las resinas**

5

Los pesos moleculares de las resinas se miden con cromatografía de permeación en gel (Perkin Elmer/Water) en solución de THF usando patrones de poliestireno. La viscosidad de las resinas se mide con un viscosímetro Brookfield (LVDV-I) a la temperatura indicada. El contenido de sólidos se calcula con una función  $(Ww-Wd)/Ww \times 100 \%$ . En este caso Ww es el peso de una muestra húmeda, Wd es el peso de la muestra después de secarse en un horno a una temperatura de 110 °C durante 1 hora.

10

La Tg (temperatura de transición vítrea) se ha determinado con un DSC 7 de Perkin Elmer o con un aparato de TA

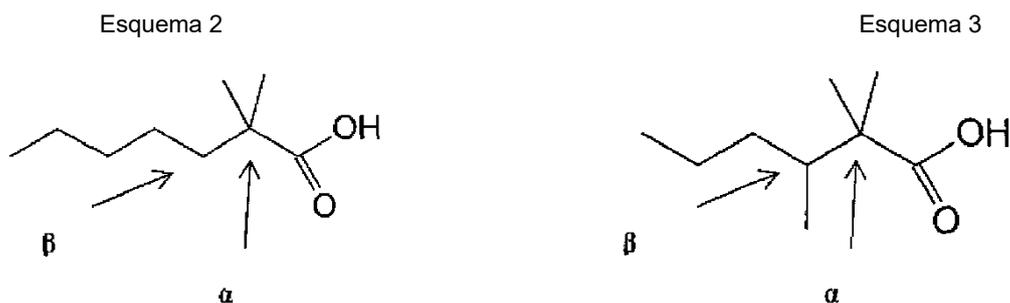
Instruments Thermal Analysis. Las velocidades de exploración fueron respectivamente de 20 y 10 °C/min. Solo se han comparado los datos obtenidos en las mismas condiciones experimentales. De lo contrario, se ha demostrado que la diferencia de temperatura que se produce a partir de la diferente velocidad de exploración no es significativa para los resultados comparados.

5

### Bloqueo de isómeros

Aunque el átomo de carbono en la posición alfa del ácido carboxílico es siempre un átomo de carbono terciario, el átomo o átomos de carbono en la posición  $\beta$  puede ser primario, secundario o terciario. Los ácidos neo-nonanoicos (V9) con átomos de carbono secundarios o terciarios en la posición  $\beta$  se definen como isómeros de bloqueo (bloqueados) (Esquemas 2 y 3).

10



15

Esquema 2: Ejemplo de una estructura V9 no bloqueada  
Esquema 3: Ejemplo de una estructura V9 bloqueada

El uso de las composiciones de ésteres glicidílicos, discutidas en el presente documento anteriormente, puede ser como monómero en composiciones aglutinantes para pinturas y adhesivos. Estos aglutinantes pueden basarse en una resina de polioléter que comprende la composición anterior de glicidilo.

20

Las resinas de polioléter de la invención se basan en una composición de resinas de poliéter hidroxilo funcionales (polioléteres) que comprenden una mezcla de ésteres glicidílicos alcano carboxílicos  $\alpha,\alpha$ -ramificados derivados de oligómeros de buteno caracterizados por que la suma de la concentración de los isómeros bloqueados y de los isómeros altamente ramificados es como máximo del 55 %, preferiblemente inferior al 40 % y lo más preferiblemente inferior al 30 % en peso de la composición total.

25

Una composición preferida es aquella en la que la mezcla de éster glicidílico se basa en una mezcla de ácido neo-nonanoico (C9) donde la suma de la concentración de los isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55 %, preferiblemente inferior al 40 % y lo más preferiblemente inferior al 30 % en peso de la composición total.

30

Además, la mezcla de éster glicidílico neo-nonanoico (C9) comprende éster glicidílico del ácido 2,2-dimetilheptanoico o éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico o éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etil 3-metil pentanoico.

35

Otra realización es aquella en la que la composición de la mezcla de ésteres glicidílicos comprende ésteres glicidílicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metilpentanoico (suma de estereoisómeros) inferior al 40 %, preferiblemente inferior al 30 % y lo más preferiblemente por debajo o igual al 25 % en peso en composición total.

40

Una realización adicional es aquella en la que la composición de la mezcla de éster glicidílico comprende éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico por encima del 10 %, preferiblemente por encima del 30 % y lo más preferiblemente por encima del 45 % en peso de la composición total.

45

Una realización adicional es aquella en la que la composición de la mezcla de éster glicidílico comprende éster glicidílico del ácido 2,2-dimetilheptanoico y éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico y ésteres glicidílicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metil pentanoico (suma de estereoisómeros) es superior al 40 %, preferiblemente al 55 % y lo más preferiblemente al 65 % en peso de la composición total.

50

Una realización adicional es aquella en la que la composición de la mezcla de éster glicidílico comprende éster glicidílico del ácido 2,2-dimetilheptanoico del 1 al 15 % en peso y éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico del 40 al 70 % en peso y ésteres glicidílicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metilpentanoico (suma de estereoisómeros) del 8 al 32 % en peso de la composición total.

Una realización adicional es aquella en la que la composición de la mezcla de éster glicídico comprende éster glicídico del ácido 2,2-dimetilheptanoico del 2 al 10 % en peso y éster glicídico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico del 47 al 61 % en peso y ésteres glicídicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metilpentanoico (suma de estereoisómeros) en un 10 a un 25 % en peso de la composición total.

El proceso para preparar las composiciones de la resina de poliéster se produce mediante la reacción de un poliol seleccionado entre, por ejemplo: trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tripentaeritritol, neo-pentilglicol, glicerina, etilenglicol, ciclohexano dimetilol, 1,4-manitol, xilitol, isosorbida, eritritol, sorbitol, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, 1,2-hexanodiol, 1,2-dihidroxiciclohexano, 3-etoxipropano-1,2-diol y 3-fenoxipropano-1,2-diol; neo-pentilglicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 3-metil-1,3-butanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-fenoxipropano-1,3-diol, 2-metil-2-fenilpropano-1,3-diol, 1,3-propilenglicol, 1,3-butilenglicol, 2-etil-1,3-octanodiol, 1,3-dihidroxiciclohexano, 1,4-butanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,4-dimetilolciclohexano, triclodecandimetanol, 2,2-dimetil-3-hidroxipropil-2,2-dimetil-3-hidroxiproponato (un producto de esterificación del ácido hidroxipiválico con neo-pentilglicol), 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (TMPD), mezcla de 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol (= Unoxol diol de Dow Chemicals), bisfenol A, bisfenol F, bis (4-hidroxihexil)-2,2-propano, bis (4-hidroxihexil) metano, 3,9-bis (1,1-dimetil-2-hidroxietil)-2,4,8,10-tetroxaspiro [5,5]-undecano, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerina, diglicerina, triglicerina, trimetilol-etano y tris (2-hidroxietil) isocianurato. Se puede utilizar poliol multifuncional puro o en mezclas de al menos dos de ellos.

Se puede utilizar poliol multifuncional puro o en mezclas de al menos dos de ellos, y la mezcla de éster glicídico como se define anteriormente.

Las resinas de poliéster de la invención preparadas según los procesos anteriores tendrán un peso molecular promedio en número (Mn) inferior a 4500 Dalton según el patrón de poliestireno y/o el índice de hidroxilo estará por encima de 120 mg KOH/g sólidos sobre sólidos.

La invención también se refiere a una composición aglutinante útil para recubrir una composición que comprende al menos cualquier resina de poliéster con función hidroxilo preparada anteriormente y que tiene un bajo contenido de COV.

Dichas composiciones aglutinantes son adecuadas para recubrir sustratos metálicos o plásticos.

### 35 Ejemplos

#### Productos químicos utilizados

- Cardura™ E10: disponible en Momentive Specialty Chemicals
- Éster glicídico neo-nonanoico de Momentive Specialty Chemicals
- GE9S: éster glicídico neo-nonanoico de la composición A (ver Tabla 2)
- GE9H: éster glicídico neo-nonanoico de la composición B (ver Tabla 2)
- Éster glicídico neo-nonanoico de la composición C (ver Tabla 2)
- Éster glicídico neo-nonanoico de la composición D (ver Tabla 2)
- Éster glicídico neo-nonanoico de la composición E (ver Tabla 2)

Éster glicídico del ácido V9XX (descrito en la Tabla 1)	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)
V901	6,5	0,1	3,7	0,1	8,9
V902	0,6	2,55	0,6	2,4	0,7
V903	1,1	0,7	0,3	1,0	2,0
V904	0,8	1	0,1	2,2	1,8
V905	0,2	13,1	0,5	4,1	0,1
V906	0,4	11,6	0,4	9,6	0,4
V907	0,2	15,4	0,1	36,4	0,6

Éster glicídico del ácido V9XX (descrito en la Tabla 1)	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)	E (%)
V908	0,1	0	0,1	0,0	0,1
V909	54,8	2,55	52,8	2,4	52,8
V910 K1	7,8	0	10,0	0,0	6,5
V910 K2	7,7	0,6	12,8	0,4	4,8
V911	2,4	1,2	0,7	2,0	4,2
V912	0,0	28,3	0,0	22,4	0,0
V913	6,8	0,1	6,4	0,1	6,5
V914	4,5	0	3,8	0,0	5,7
V915	0,6	22,3	0,6	16,8	0,4
V916	4,4	0,1	5,2	0,1	3,8
<b>V917</b>	<b>1,1</b>	<b>0,4</b>	<b>2,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,5</b>

**Tabla 2:** Composición del éster glicídico neo-nonanoico (según el método de cromatografía de gases descrito para ésteres glicídicos de neo-ácido)

- **GE5:** éster glicídico del ácido piválico obtenido por reacción del ácido con epiclorhidrina.
- **Etilenglicol** de Aldrich
- **Monopentaeritritol:** disponible en Sigma - Aldrich
- 5 - 3,3,5 trimetil ciclohexanol: disponible en Sigma - Aldrich
- Anhídrido maleico: disponible en Sigma - Aldrich
- **Anhídrido metilhexahidroftálico:** disponible en Sigma - Aldrich
- **Anhídrido hexahidroftálico:** disponible en Sigma - Aldrich
- **Dietil eterato de trifluoruro de boro (BF<sub>3</sub> · OEt<sub>2</sub>)** de Aldrich
- 10 - **Ácido acrílico:** disponible en Sigma - Aldrich
- **Ácido metacrílico:** disponible en Sigma - Aldrich
- **Hidroxietil metacrilato:** disponible en Sigma - Aldrich
- **Estireno:** disponible en Sigma - Aldrich
- **2-etilhexil acrilato:** disponible en Sigma - Aldrich
- 15 - **Metil metacrilato:** disponible en Sigma - Aldrich
- **Butil acrilato:** disponible en Sigma - Aldrich
- **Peróxido de di-t-amilo** es Luperox DTA de Arkema
- **Peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo:** disponible en Akzo Nobel
- **Xileno**
- 20 - **Acetato de n-butilo** de Aldrich
- **Diclorometano** de Biosolve
- **Diluyente: A:** es una mezcla de Xileno 50 % en peso, Tolueno 30 % en peso, ShellsolA 10 % en peso, 2-Etoxiacetato 10 % en peso. **Diluyente B:** es acetato de butilo
- **Agentes de curado, HDI:** trimer de 1,6-hexametilen diisocianato, Desmodur N3390 BA de Bayer Material Science
- 25 o Tolonate HDT LV2 de Perstorp
- **Agente nivelador:** 'BYK 10 % en peso' que es BYK-331 diluido al 10 % en acetato de butilo
- **Catalizador:** 'DBTDL 1 % en peso' que es dilaurato de dibutil estaño diluido al 1 % en peso en acetato de butilo
- **Catalizador:** 'DBTDL 10 % en peso' que es dilaurato de dibutil estaño diluido al 10 % en peso en acetato de butilo
- 30 **Ejemplo 01 comparativo**

Se cargaron los siguientes componentes en un recipiente de reacción: 2,5500 gramos de un éster glicídico neo-nonanoico de la composición D, 1,1571 gramos de diclorometano, 0,0137 gramos de dietileterato de trifluoruro de boro. La reacción tuvo lugar durante 3 días a temperatura ambiente y a continuación el disolvente se eliminó completamente por evaporación. El poliéter tenía un peso molecular (Mw) de 1900 Daltons y una Tg de -40,5 °C.

**Ejemplo 02**

5 Se cargaron los siguientes componentes en un recipiente de reacción: 2,5438 gramos de un éster glicídico neo-nonanoico de la composición C, 1,0150 gramos de diclorometano, 0,0128 gramos de dietileterato de trifluoruro de boro. La reacción tuvo lugar durante 3 días a temperatura ambiente y a continuación el disolvente se eliminó completamente por evaporación. El poliéter tenía un peso molecular (Mw) de 1500 Daltons y una Tg de -51,1 °C.

10 Observaciones: La Tg de la resina de poliéter modificada se ve afectada por la composición del éster glicídico neo-nonanoico (véanse los ejemplos 01, 02).

**Ejemplo 03**

15 Resina de poliéter

Los siguientes componentes se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro y un condensador: 134 gramos de di-trimetilol propano (DTMP), 900 gramos de glicidil neo-nonanoato, GE9S, 135,5 gramos de acetato de n-butilo (BAC) y 2,5 gramos de 2-octoato de estaño. La mezcla se calentó a su temperatura de reflujo de aproximadamente 180 °C durante aproximadamente 4 horas hasta que el neo-nonanoato de glicidilo se convirtió en un contenido de grupos epoxi de menos de 0,12 mg/g. Después de enfriar, el poliéter tenía un contenido de sólidos de aproximadamente el 88 %.

**Ejemplo 04 Comparativo**

25 Resina de poliéter

Los siguientes componentes se cargaron en un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro y condensador: 28,8 gramos de monopentaeritritol, 201,5 gramos de Cardura E10P, 19,4 gramos de acetato de n-butilo y 0,3552 gramos de 2-etilhexanoato de estaño (II). La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 180 °C durante aproximadamente 6 horas hasta que Cardura E10P se convirtió en un contenido de grupos epoxi de aproximadamente 25 mmol/kg. Después de enfriar, el poliéter tenía un contenido de sólidos de aproximadamente el 94 %.

**Ejemplo 05**

35 Resina de poliéter

Los siguientes componentes se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro y un condensador: 28,8 gramos de monopentaeritritol, 187,1 gramos de GE9S, 18,3 gramos de acetato de n-butilo y 0,3550 gramos de 2-etilhexanoato de estaño (II). La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 180 °C durante aproximadamente 5,5 horas hasta que el GE9S se convirtió en un contenido de grupos epoxi de aproximadamente 29 mmol/kg. Después de enfriar, el poliéter tenía un contenido de sólidos de aproximadamente el 95 %.

**Ejemplo 06 Comparativo**

Resina de poliéter

50 Los siguientes componentes se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro y un condensador: 28,8 gramos de monopentaeritritol, 189,4 gramos de GE9H, 18,5 gramos de acetato de n-butilo y 0,3572 gramos de 2-etilhexanoato de estaño (II). La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 180 °C durante aproximadamente 4 horas hasta que el GE9H se convirtió en un contenido de grupos epoxi de aproximadamente 27 mmol/kg. Después de enfriar, el poliéter tenía un contenido de sólidos de aproximadamente el 95 %.

**Formulación de las capas transparentes**

60 Se formula una capa transparente con uno de los poliéteres (de los ejemplos 04, 05 o 06, el agente de curado (HDI, Desmodur N3390), el diluyente (metil amil cetona), el agente nivelador (BYK-331) y el catalizador (dilaurato de dibutilestano, DBTDL) según las cantidades indicadas en la Tabla 3.

Ejemplo CEP	Aglutin. (ID)	Aglutin. (g)	HDI (g)	BYK 10 % en p (g)	DBTDL 1 % en p (g)	Diluyente (g)
<b>CEP-04</b>	Del Ejemplo 04	40,1	30,7	0,47	1,03	15,1
<b>CEP-05</b>	Del Ejemplo 05	40,0	40,0	33,0	0,48	1,07
<b>CEP-06</b>	Del Ejemplo 06	40,0	40,0	32,5	0,48	1,06

**Tabla 3:** Capas transparentes, formulaciones

**Caracterización de las capas transparentes**

- 5 Las formulaciones de capas transparentes (de la Tabla 3) se aplican con barniz de barras sobre panel Q desengrasado, opcionalmente sobre panel Q con capa base. Los paneles se secan a temperatura ambiente después de una estufa preliminar a 60 °C durante 30 min. Las capas transparentes se han caracterizado, entre otras cosas, midiendo el desarrollo de dureza Koenig (ver Tabla 4).

	CEP-04	CEP-05	CEP-06
<b>1º Dureza Koenig (paneles Q desengrasados) (s)</b>			
6 horas	8	10	11
24 horas	10	11	47
7 días	18	20	94
<b>2º Dureza Koenig (paneles Q con capa base) (s)</b>			
6 horas	7	8	7
24 horas	8	8	14
7 días	12	13	34

**Tabla 4:** Capas transparentes, propiedades de secado (curado)

10

**Ejemplo 07**

Resina de poliéster-éter

15

Los siguientes componentes se cargaron en un recipiente de reacción equipado con un agitador, un termómetro y un condensador: 456 g de GE9S, 134 g de ácido dimetilolpropiónico y 0,35 g de octoato estannoso.

## ES 2 813 948 T3

La mezcla se calentó a una temperatura de aproximadamente 110 °C durante aproximadamente 1 hora y a continuación se incrementó constantemente a 150 °C en 3 horas y a continuación se enfrió.

- 5 Este poliéster-éter se formuló a continuación en capas superiores de poliuretano 2K con alto contenido de sólidos y muy alto contenido de sólidos, ya sea como aglutinante único o como diluyente reactivo para un poliol acrílico.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resinas de polioléter (oligo o poli éter hidroxifuncional) obtenida por reacción de al menos un poliol que tiene al menos tres grupos hidroxilo y una mezcla de los ésteres glicidílicos alcanos carboxílicos  $\alpha,\alpha$ -ramificados que se derivan de oligómeros de buteno **caracterizada por que** la suma de la concentración de los isómeros bloqueados (con un átomo de carbono secundario o terciario en la posición  $\beta$ ) y de los isómeros altamente ramificados (que tienen al menos 5 grupos metilo) es como máximo del 55 %, preferiblemente inferior al 40 %, y lo más preferiblemente inferior al 30 % en peso de la composición total, y el % en peso se mide mediante cromatografía de gases usando el método descrito en la presente memoria descriptiva.
2. La composición de la reivindicación 1, **caracterizada por que** la mezcla de éster glicidílico se basa en una mezcla de ácido neo-nonanoico (C9) donde la suma de la concentración de los isómeros bloqueados y altamente ramificados es como máximo del 55 %, preferiblemente inferior al 40 % y lo más preferiblemente inferior al 30 % en peso de la composición total.
3. La composición de la reivindicación 2, **caracterizada por que** la mezcla de éster glicidílico comprende éster glicidílico del ácido 2,2-dimetil heptanoico o éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etil hexanoico o ésteres glicidílicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metil pentanoico.
4. La composición de la reivindicación 2, **caracterizada por que** la mezcla de ésteres glicidílicos comprende ésteres glicidílicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metilpentanoico (suma de estereoisómeros) inferior al 40 %, preferiblemente inferior al 30 % y lo más preferiblemente inferior o igual al 25 % en peso en composición total.
5. La composición de la reivindicación 2, **caracterizada por que** la mezcla de éster glicidílico comprende éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etil hexanoico por encima del 10 %, preferiblemente por encima del 30 % y lo más preferiblemente por encima del 45 % en peso de la composición total.
6. La composición de la reivindicación 2, **caracterizada por que** la mezcla de éster glicidílico comprende éster glicidílico del ácido 2,2-dimetilheptanoico y ésteres glicidílicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metil pentanoico (suma de estereoisómeros) y éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico y está por encima del 40 %, preferiblemente del 55 % y lo más preferiblemente del 65 % en peso de la composición total.
7. La composición de la reivindicación 2, **caracterizada por que** la mezcla de éster glicidílico comprende éster glicidílico del ácido 2,2-dimetilheptanoico del 1 al 15 % en peso y éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico del 40 al 70 % en peso y ésteres glicidílicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metilpentanoico (suma de estereoisómeros) del 8 al 32 % en peso de la composición total.
8. La composición de la reivindicación 2, **caracterizada por que** la mezcla de éster glicidílico comprende éster glicidílico del ácido 2,2-dimetilheptanoico del 2 al 10 % en peso y éster glicidílico del ácido 2-metil 2-etilhexanoico del 47 al 61 % en peso y ésteres glicidílicos del ácido 2-metil 2-etil 3-metilpentanoico (suma de estereoisómeros) en un 10 a un 25 % en peso de la composición total.
9. El proceso para preparar las composiciones de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la resina de polioléter se obtiene por reacción de al menos un poliol que tiene al menos tres grupos hidroxilo y una mezcla de los ésteres glicidílicos alcanos carboxílicos  $\alpha,\alpha$ -ramificados.
10. La composición de la reivindicación 9 **caracterizada por que** el peso molecular promedio en número (Mn) es inferior a 4500 Dalton, medido por cromatografía de permeación en gel, utilizando el patrón de poliestireno y el método descrito en la presente memoria descriptiva y/o el índice de hidroxilo es superior a 120 mg de KOH/g de sólidos sobre sólidos.
11. Una composición aglutinante útil para la aplicación de recubrimientos con un bajo COV y que comprende al menos cualquier resina de polioléter de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Un sustrato de metal o de plástico recubierto con el aglutinante de la reivindicación 11.