

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 171**

51 Int. Cl.:

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/77 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2007 E 07856914 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 2091988**

54 Título: **Producto de revestimiento con alta resistencia al rayado y estabilidad a la intemperie**

30 Prioridad:

19.12.2006 DE 102006059951

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

18.06.2013

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
GLASURITSTRASSE 1
48165 MÜNSTER, DE**

72 Inventor/es:

**GROENEWOLT, MATTHIJS;
POPPE, ANDREAS;
KLEIN, GÜNTER;
NIEMEIER, MANUELA;
WESTHOFF, ELKE;
STÜBBE, WILFRIED y
HESENER, SIMONE**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 408 171 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

Producto de revestimiento con alta resistencia al rayado y estabilidad a la intemperie.

5 La presente invención se refiere a productos de revestimiento endurecibles térmicamente basados en disolventes apróticos que contienen polioles y poliisocianatos con grupos silano hidrolizables, que producen revestimientos con alta resistencia al rayado y al mismo tiempo alto brillo y alta estabilidad a la intemperie.

10 En el documento WO-A-01/98393 se describen productos de revestimiento de 2 componentes que contienen un poliol como componente aglutinante y un poliisocianato como componente reticulante parcialmente funcionalizado con grupos alcoxisililo. Estos productos de revestimiento se utilizan como imprimaciones y se optimizan para su adhesión a sustratos metálicos, en particular de aluminio. Sobre estos productos de revestimiento se pueden aplicar estructuras de laca base-laca transparente en el marco de un lacado en serie OEM o un lacado de reparación. Los productos de revestimiento conforme al documento WO-A-01/98393 no están optimizados en cuanto a la resistencia al rayado y a la intemperie.

15 En el documento EP-A-0 994 117 se describen mezclas endurecibles con humedad que contienen un componente poliol y un componente poliisocianato que puede haber sido sometido a reacción parcial con una monoalcoxisilil-alquilamina, preferiblemente transformada en un aspartato. Si bien los revestimientos producidos con estas mezclas presentan una determinada dureza, sólo son limitadamente adecuados para aplicaciones OEM en lo que respecta a la estabilidad a la intemperie y en particular en cuanto a su resistencia al rayado.

20 En el documento US-A-2006/0217472 se describen productos de revestimiento que pueden contener un acrilato hidroxil funcional, un componente poliol de bajo peso molecular, un poliisocianato y un componente alcoxisililo amino funcional, preferentemente bis-alcoxisililamina. Estos productos de revestimiento se utilizan como lacas transparentes en estructuras de laca base-laca transparente y producen revestimientos resistentes al rayado. Sin embargo, estos revestimientos presentan una estabilidad de almacenamiento muy limitada y los revestimientos resultantes presentan baja estabilidad a la intemperie, en particular frente a la radiación UV en el ciclo humedad-sequedad.

25 En el documento WO 2006/042585 se describen lacas transparentes adecuadas para el lacado en serie OEM y que contienen, como componente aglutinante principal, poliisocianatos cuyos grupos isocianato han sido sometidos a reacción, preferentemente en más de un 90 mol%, con bis-alcoxisililaminas. Estas lacas transparentes presentan una excelente resistencia al rayado y al mismo tiempo alta resistencia a las sustancias químicas y a la intemperie. Sin embargo, sigue siendo necesario mejorar aún más la estabilidad a la intemperie, en particular contra la formación de grietas en caso de radiación UV en el ciclo de humedad-sequedad, manteniendo el alto nivel de resistencia al rayado.

30 En el documento EP-A-1 273 640 se describen productos de revestimiento de 2 componentes consistentes en un componente poliol y un componente reticulante que incluye poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, y donde entre un 0,1 y un 95 mol% de los grupos isocianato presentes originalmente libres se ha sometido a reacción con bis-alcoxisililamina. Estos productos de revestimiento se pueden utilizar para el lacado en serie OEM y, una vez endurecidos de forma definitiva, presentan una buena resistencia al rayado y al mismo tiempo buena resistencia frente a factores ambientales. Sin embargo, estos productos de revestimiento muestran una tendencia especialmente fuerte a una reticulación posterior, lo que tiene como consecuencia una resistencia al rayado insuficiente de los revestimientos directamente después del endurecimiento térmico final. Del mismo modo, la fuerte reticulación posterior también influye negativamente en la estabilidad a la intemperie, ya que existe alto riesgo de grietas de tensión.

40 En la solicitud de patente alemana DE 102007013242 se describen productos de revestimiento que incluyen compuestos con silano modificados con agentes tensioactivos. Estos productos de revestimiento conducen a revestimientos que, una vez endurecidos de forma definitiva, debido al enriquecimiento de los compuestos que contienen silano modificados con agentes tensioactivos antes del endurecimiento térmico, presentan, en la zona de revestimiento cercana a la superficie, una mayor densidad de átomos de Si en la red Si-O-Si que en el resto del revestimiento. En cambio, los revestimientos según la invención precisamente no presentan este enriquecimiento de la red de Si-O-Si en la superficie, sino que las zonas de la red de Si-O-Si del revestimiento según la invención endurecido de forma definitiva están distribuidas estadísticamente.

50 El objetivo de la presente invención es proponer productos de revestimiento, en particular para la capa de laca transparente en lacados en serie OEM y en lacados de reparación de automóviles, que condujeran a una red altamente estable a la intemperie, inhibiendo en la mayor medida posible la formación no deseada de agrupamientos lábiles frente a la hidrólisis y el ambiente, con el fin de asegurar una alta resistencia a los ácidos. Además, los productos de revestimiento debían producir revestimientos que, directamente después del endurecimiento térmico, ya presentarían una alta resistencia al rayado y en particular que mantuvieran un alto brillo después de ser sometidos a rayado. Por otro lado también tenía que ser posible producir los revestimientos y lacados, en especial los lacados transparentes, con espesores de capa > 40 µm sin que se produjeran grietas de tensión. Esta es una condición previa esencial para la utilización de los revestimientos y lacados, en particular los lacados transparentes, en el campo especialmente exigente desde el punto de vista tecnológico y estético del lacado en serie de automóviles (OEM).

En particular se debían proponer lacados transparentes con alta resistencia, principalmente contra la formación de grietas, en caso de exposición a la intemperie con radiación UV en el ciclo de humedad-sequedad, en combinación con una excelente resistencia al rayado.

5 Además, la producción de los nuevos productos de revestimiento debía ser sencilla y excelentemente reproducible y los productos de revestimiento no debían plantear ningún problema ecológico durante la aplicación de la laca.

Teniendo en cuenta los objetivos planteados arriba indicados, se proporcionan productos de revestimiento basados en disolventes apróticos, que incluyen

(a) al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo (A),

(b) al menos un compuesto con grupos isocianato libres y/o bloqueados (B),

10 (c) al menos un catalizador (D) para la reticulación de grupos silano, donde

(i) uno o más componentes del producto de revestimiento comprende grupos silano hidrolizables y

(ii) pudiendo endurecerse el producto de revestimiento de forma definitiva para obtener un revestimiento que presenta zonas de una red de Si-O-Si distribuidas estadísticamente,

caracterizados porque

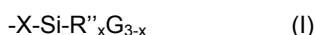
15 I. el revestimiento endurecido definitivamente obtenido a partir del producto de revestimiento presenta un índice de post-reticulación (PCI) inferior a 2,

20 - definiéndose el índice de post-reticulación (PCI) como el cociente entre el módulo de almacenamiento $E'(200)$ del revestimiento endurecido definitivamente a 200°C y el valor mínimo del módulo de almacenamiento $E'(\text{mín})$ del revestimiento endurecido definitivamente, medido a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea T_g ,

- midiéndose los módulos de almacenamiento $E'(200)$ y $E'(\text{mín})$ y la temperatura de transición vítrea T_g en películas no soportadas con un espesor de capa de $40 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ por análisis térmico dinámico-mecánico (=DMTA) a una velocidad de calentamiento de 2 K/min y una frecuencia de 1 Hz, y

25 - donde las medidas DMTA se llevan a cabo en películas no soportadas con un espesor de capa de $40 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$ que habían sido endurecidas durante 20 minutos a una temperatura de objeto de 140°C y después del endurecimiento almacenadas durante 8 días a 25°C, antes de las mediciones DMTA,

II. el poliisocianato (B) presenta, al menos en parte, una o más unidades estructurales iguales o diferentes de fórmula (I)



donde

30 G = grupos hidrolizables idénticos o diferentes, en particular G = grupo alcoxi (OR'),
X = un grupo orgánico, en particular alquileo o cicloalquileo, de 1 a 20 átomos de carbono, lineal y/o ramificado, de forma totalmente preferente X = un grupo alquileo de 1 a 4 átomos de carbono,

35 R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono con grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R'' = un grupo alquilo, en particular de 1 a 6 átomos de C,

x = 0 a 2, preferentemente 0 a 1, de forma especialmente preferente x = 0,

III. el catalizador (D) contiene fósforo

y

40 IV. el producto de revestimiento contiene entre un 0,1 y un 10% en peso, con respecto a los componentes no volátiles del revestimiento, de catalizador (D).

A la vista del estado actual de la técnica, resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que los objetivos en que se basaba la presente invención se pudieran resolver con ayuda del producto de revestimiento según la invención.

Los componentes según la invención se pueden producir de forma especialmente sencilla y excelentemente reproducible y no plantean ningún problema toxicológico o ecológico significativo durante la aplicación de la laca.

Los productos de revestimiento según la invención proporcionan nuevos revestimientos y lacados, en especial lacados transparentes, que presentan una alta resistencia al rayado y que, a diferencia de los sistemas resistentes al rayado altamente reticulados usuales, son resistentes a los ácidos. Además, también es posible producir los revestimientos y lacados según la invención, en especial los lacados transparentes, con espesores de capa > 40 μm sin que aparezcan grietas de tensión. Gracias a ello, los revestimientos y lacados según la invención, en particular los lacados transparentes, pueden ser utilizados en el campo especialmente exigente desde el punto de vista tecnológico y estético del lacado en serie de automóviles (OEM). En este contexto se caracterizan por una resistencia especialmente alta a los trenes de lavado y al rayado. En particular, los revestimientos ya presentan la alta resistencia al rayado directamente después del endurecimiento definitivo, de modo que los revestimientos se pueden manipular sin problemas directamente después de dicho endurecimiento definitivo. Además, los revestimientos según la invención presentan una excelente resistencia a la formación de grietas en caso de radiación UV y alternancia de humedad-sequedad en el ensayo CAM180 (según DIN EN ISO 11341 febrero de 1998 y DIN EN ISO 4892-2 noviembre de 2000) en combinación con una alta resistencia al rayado.

Índice de post-reticulación (PCI)

- 15 Una característica esencial de la invención para obtener los revestimientos con la alta resistencia al rayado exigida (también directamente después del endurecimiento térmico) y al mismo tiempo buena estabilidad a la intemperie es que los productos de revestimiento se endurecen del modo más completo posible bajo las condiciones de endurecimiento empleadas, es decir, que después del endurecimiento del revestimiento sólo muestran una baja reticulación posterior. Esta baja reticulación posterior se expresa mediante el índice de post-reticulación (PCI).
- 20 El índice de post-reticulación (PCI) se define como el cociente entre el módulo de almacenamiento $E'(200)$ del revestimiento endurecido definitivamente, medido a 200°C, y el valor mínimo del módulo de almacenamiento $E'(\text{mín})$ del revestimiento endurecido definitivamente, medido a una temperatura directamente superior a la temperatura de transición vítrea T_g medida, es decir, $E'(\text{mín})$ es el valor mínimo del módulo de almacenamiento obtenido en la medida DMTA cuando la temperatura de medida es mayor que la T_g e inferior a 200°C.
- 25 Por el concepto "revestimiento endurecido definitivamente" se entiende un revestimiento que se endurece durante 20 minutos a una temperatura de objeto de 140°C y que, después del endurecimiento, se almacena durante 8 días a 25°C antes de realizar las mediciones DMTA. Evidentemente, los productos de revestimiento según la invención también se pueden endurecer bajo otras condiciones diferentes en función del uso previsto. Además, los productos de revestimiento según la invención evidentemente también se pueden almacenar durante menos de 8 días después del endurecimiento definitivo y antes de medir los módulos de almacenamiento. Naturalmente, en general el índice de post-reticulación en caso de un almacenamiento más corto, por ejemplo sólo 1 día a 25°C, será algo mayor que en caso de un almacenamiento de 8 días a 25°C. Sin embargo, para determinar el índice de post-reticulación mediante mediciones por DMTA con el fin de comprobar si los productos de revestimiento correspondientes corresponden a la invención, es necesario endurecer y almacenar el revestimiento bajo condiciones reproducibles y exactamente definidas.
- 30
- 35 Los módulos de almacenamiento $E'(200)$ y $E'(\text{mín})$, necesarios para determinar el índice de post-reticulación y la temperatura de transición vítrea T_g se miden por análisis térmico dinámico-mecánico (=DMTA) a una velocidad de calentamiento de 2 K/min y una frecuencia de 1 Hz.

El análisis térmico dinámico-mecánico es un método de medición bien conocido para determinar las propiedades viscoelásticas de revestimientos y se describe, por ejemplo, en Murayama, T., Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material, Elsevier, New York, 1978 y Loren W. Hill, Journal of Coatings Technology, vol. 64, nº 808, mayo de 1992, páginas 31 a 33.

Las mediciones se pueden realizar por ejemplo con el aparato DMTA V de la firma Rheometrics Scientific a una frecuencia de 1 Hz y una amplitud del 0,2%. La velocidad de calentamiento es de 2K por minuto.

45 Las mediciones por DMTA se llevan a cabo en películas no soportada con un espesor de capa de 40 $\mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$. Para ello, el producto de revestimiento según la invención se aplica sobre sustratos donde no se adhiere el revestimiento obtenido. Como ejemplos de sustratos adecuados se mencionan: vidrio, teflón, tereftalato de polietileno y polipropileno. El revestimiento así obtenido se endurece durante 20 minutos a una temperatura del objeto de 140°C y después del endurecimiento se almacena durante 8 días a 25°C antes de realizar las mediciones por DMTA.

50 Los productos de revestimiento según la invención se caracterizan además porque se pueden endurecer definitivamente para obtener un revestimiento que presenta zonas de la red de Si-O-Si distribuidas estadísticamente. Esto significa que no se produce ningún enriquecimiento o empobrecimiento de la red de Si-O-Si en áreas determinadas del revestimiento, es decir, tampoco se produce el enriquecimiento en la zona del revestimiento cercana a la superficie descrito en la solicitud de patente alemana DE 102007013242.

55 Una característica esencial de la invención es que el revestimiento endurecido definitivamente obtenido a partir del producto de revestimiento presenta un índice de post-reticulación (PCI) inferior a 2, preferentemente inferior o igual a 1,8, de forma especialmente preferente inferior o igual a 1,7 y de forma totalmente preferente inferior o igual a 1,5.

5 En este contexto se ha de constatar en primer lugar que la reticulación posterior, y en consecuencia el índice de post-reticulación (PCI), generalmente es menor cuanto más pequeña es la proporción de reticulación del silano durante la reticulación. Pero, al mismo tiempo, con una proporción decreciente de la reticulación del silano, también disminuye la resistencia al rayado, de modo que para lograr la altísima resistencia al rayado deseada es conveniente una proporción relativamente alta de reticulación de silano.

10 El bajo índice de post-reticulación (PCI) a ajustar según la invención a un valor inferior a 2, preferentemente inferior o igual a 1,8, de forma especialmente preferente inferior o igual a 1,7 y de forma totalmente preferente inferior o igual a 1,5, se puede ajustar siguiendo numerosas medidas que se explican más detalladamente a continuación. Por consiguiente, de acuerdo con la invención se pueden crear productos de revestimiento con las altas proporciones de reticulación de silano necesarias para ajustar una resistencia al rayado muy alta que, gracias al bajo grado de reticulación posterior (medido por el índice de post-reticulación), no presenta las desventajas habitualmente asociadas a las altas proporciones de reticulación de silano. En particular, ajuntando el bajo índice de post-reticulación se pueden obtener productos de revestimiento con una alta resistencia al rayado directamente después de su endurecimiento térmico definitivo y al mismo tiempo una buena resistencia a la intemperie. Además, los productos de revestimiento según la invención se caracterizan al mismo tiempo por una excelente resistencia frente a la formación de grietas en caso de radiación UV y alternancia de humedad-sequedad en el ensayo CAM180 (según DIN EN ISO 11341 febrero de 1998 y DIN EN ISO 4892-2 noviembre de 2000), un alto brillo y un alto grado de conservación del brillo después de su exposición a la intemperie.

Catalizador (D) para la reticulación de los grupos silano

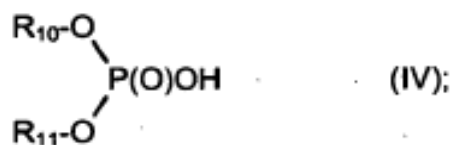
20 El catalizador (D) para la reticulación de los grupos silano constituye una medida preferente para controlar el índice de post-reticulación (PCI).

Para ajustar un índice de post-reticulación bajo, como catalizador (D) se utilizan catalizadores que contienen fósforo, en particular catalizadores que contienen fósforo y nitrógeno. También es posible utilizar mezclas de dos o más catalizadores (D) diferentes.

25 Catalizadores (D) adecuados que contienen fósforo son, por ejemplo, diésteres de ácido fosfónico y diésteres de ácido difosfónico sustituidos, preferentemente del grupo consistente en diésteres de ácido fosfónico acíclicos, diésteres de ácido fosfónico cíclicos, diésteres de ácido difosfónico acíclicos y diésteres de ácido difosfónico cíclicos. Por ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE 102005045228 se describen catalizadores de este tipo.

30 No obstante, principalmente se utilizan monoésteres de ácido fosfórico y diésteres de ácido fosfórico sustituidos, preferentemente del grupo consistente en diésteres de ácido fosfórico acíclicos y diésteres de ácido fosfórico cíclicos, de forma especialmente preferente aductos amínicos de monoéster y diéster de ácido fosfórico.

En este contexto, los diésteres de ácido fosfórico acíclicos (D) se seleccionan en particular de entre el grupo de los diésteres de ácido fosfórico acíclicos (D) de fórmula general (IV):



35 donde los grupos R_{10} y R_{11} se seleccionan de entre:

- alquilo de 1 a 20, preferentemente 2 a 16 y en particular 2 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo de 3 a 20, preferentemente 3 a 16 y en particular 3 a 10 átomos de carbono, y arilo de 5 a 20, preferentemente 6 a 14 y en particular 6 a 10 átomos de carbono, sustituidos o no sustituidos,
- alquilarilo, arilalquilo, alquilcicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilcicloalquilo, cicloalquilarilo, alquilcicloalquilarilo, alquilarilcicloalquilo, arilcicloalquilalquilo, arilalquilcicloalquilo, cicloalquilalquilarilo y cicloalquilarilalquilo, sustituidos o no sustituidos, conteniendo los grupos alquilo, cicloalquilo y arilo aquí incluidos el número respectivo de átomos de carbono anteriormente indicado, y
- un grupo sustituido o no sustituido del tipo anteriormente indicado que contiene al menos un heteroátomo, principalmente un heteroátomo seleccionado de entre el grupo consistente en un átomo de oxígeno, un átomo de azufre, un átomo de nitrógeno, un átomo de fósforo y un átomo de silicio, en particular un átomo de oxígeno, un átomo de azufre y un átomo de nitrógeno,

y también pueden representar adicionalmente hidrógeno (esterificación parcial).

De forma totalmente preferente, como catalizador (D) se utilizan ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina correspondientes, en particular etilhexil ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina y fenil ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina, de forma totalmente preferente bis(2-etilhexil) éster de ácido fosfórico bloqueado con amina.

5 Como ejemplos de aminas con las que se pueden bloquear los ésteres de ácido fosfórico se pueden mencionar en particular aminas terciarias, por ejemplo trietilamina. De forma especialmente preferente, para el bloqueo de los ésteres de ácido fosfórico se utilizan aminas terciarias que aseguran una buena eficacia del catalizador bajo condiciones de endurecimiento a 140°C.

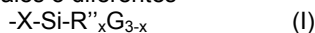
10 También existen determinados catalizadores de ácido fosfórico bloqueados con amina que se pueden adquirir comercialmente (por ejemplo los tipos Nacure de la firma King Industries). Como catalizador especialmente adecuado basado en un éster parcial de ácido fosfórico bloqueado con amina se puede mencionar, por ejemplo, el catalizador denominado Nacure 4167 de la firma King Industries.

15 Los catalizadores se utilizan en proporciones 0,1 al 10% en peso con respecto a los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención. En este contexto, la cantidad de catalizador utilizado también tiene cierta influencia sobre el índice de post-reticulación, ya que una eficacia menor del catalizador se puede compensar en parte utilizando cantidades correspondientemente mayores.

Unidades estructurales con grupos silano hidrolizables

20 Una característica esencial de la invención es que uno o más componentes del producto de revestimiento contienen grupos silano hidrolizables. Estos grupos silano hidrolizables conducen a la formación de la red de Si-O-Si, que está distribuida estadísticamente en el revestimiento endurecido de forma definitiva.

Aquí entran en consideración productos de revestimiento donde el poliisocianato (B) presenta, al menos en parte, una o más unidades estructurales de fórmula (I) iguales o diferentes



donde

25 G = grupos hidrolizables idénticos o diferentes,

X = un grupo orgánico, en particular alquileo o cicloalquileo, de 1 a 20 átomos de carbono, lineal y/o ramificado, de forma totalmente preferente X = un grupo alquileo de 1 a 4 átomos de carbono,

R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono con grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R'' = un grupo alquilo, en

30 particular de 1 a 6 átomos de C,

x = 0 a 2, preferentemente 0 a 1, de forma especialmente preferente x = 0,

En este contexto, la estructura de estos grupos silano también influye en la reactividad y, por consiguiente, también en la reacción más completa posible durante el endurecimiento del revestimiento, es decir, en el ajuste del menor índice de post-reticulación (PCI) posible.

35 En lo que respecta a la compatibilidad y la reactividad de los silanos, preferiblemente se utilizan silanos con 3 grupos hidrolizables, es decir, x = 0.

Los grupos hidrolizables G se pueden seleccionar de entre el grupo de los halógenos, en particular cloro y bromo, de entre el grupo de los alcoxi, grupos alquilcarbonilo y grupos aciloxi. Los grupos alcoxi (OR') son especialmente preferentes.

40 Los grupos alcoxi (OR') preferentes correspondientes pueden ser iguales o diferentes, pero el aspecto decisivo para la formación de los grupos es la medida en que éstos influyen en la reactividad de los grupos silano hidrolizables. Preferentemente, R' es un grupo alquilo, en particular de 1 a 6 átomos de C. Son especialmente preferentes, los grupos R' que aumentan la reactividad de los grupos silano, es decir, que constituyen buenos grupos salientes. En este sentido, un grupo metoxi es preferible a uno etoxi, y éste a su vez es preferible a uno propoxi. Así, de forma especialmente

45 preferente R' = etilo y/o metilo, en particular metilo.

También es posible influir considerablemente en la reactividad de los silanos organofuncionales a través de la longitud del espaciador X entre la funcionalidad silano y el grupo funcional orgánico, que sirve para la reacción con el componente modificador. En este contexto se pueden mencionar por ejemplo los silanos "alfa" que se pueden obtener en la firma Wacker y donde el grupo entre el átomo de Si y el grupo funcional es un grupo metileno en lugar del grupo propileno presente en los silanos "gamma". Como aclaración se indica que, para incorporar los grupos silano hidrolizables en el producto de revestimiento, es preferible utilizar metacriloximetiltrimetoxisilano (silano "alfa", por ejemplo producto comercial GENIOSIL®XL 33 de la firma Wacker) que metacriloxipropiltrimetoxisilano (silano "gamma", por ejemplo producto comercial GENIOSIL®GF 31 de la firma Wacker).

En términos generales son preferibles los espaciadores que aumentan la reactividad de los silanos a los espaciadores que disminuyen dicha reactividad.

Además, la funcionalidad de los silanos también influye en el índice de post-reticulación. Por el concepto "funcionalidad" se entiende la cantidad de grupos de fórmula (I) por molécula. Por consiguiente, por el concepto "silano monofuncional" se entienden silanos que, por cada molécula de silano, incorporan un grupo de fórmula (I) en el componente a modificar. Por el concepto "silano bifuncional" se entienden silanos que, por cada molécula de silano, incorporan dos grupos de fórmula (I) en el componente.

Son especialmente preferentes los productos de revestimiento según la invención donde el poliisocianato (B) ha sido modificado con una mezcla de un silano monofuncional y un silano bifuncional. Como silanos bifuncionales se utilizan principalmente los disilanos de fórmula (IIa) aminofuncionales descritos más abajo y como silanos monofuncionales se utilizan principalmente los silanos de fórmula (IIIa) descritos más abajo.

En general, con el mismo grado de silanización, cuanto mayor es la proporción de silano monofuncional, menor es el índice de post-reticulación (PCI), pero también disminuye la resistencia al rayado. Además, en general, cuanto mayor es la proporción de silano bifuncional, mayor es el índice de post-reticulación (PCI), pero también aumenta la resistencia al rayado. Por consiguiente, en caso de proporciones elevadas de silano bifuncional, se han de tomar otras medidas adicionales para reducir el índice de post-reticulación, con el fin de proporcionar los productos de revestimiento según la invención. Por ejemplo, se puede reducir el grado de silanización en conjunto, es decir, en la modificación abajo descrita del componente de poliisocianato (B) con una (bis-silil)amina de fórmula (IIa) se puede elegir una proporción correspondientemente baja de grupos isocianato totales sometidos a reacción con un silano. Además, cuanto mayor es el grado de silanización (es decir, cuanto mayor es la proporción total de grupos isocianato sometidos a reacción con los compuestos (IIa) y (IIIa)) y mayor es la proporción de silano bifuncional (IIa), mayor es la influencia del catalizador en el índice de post-reticulación, de modo que en este caso se utilizan principalmente catalizadores basados en ácido fosfórico bloqueados con amina.

Por último, algunos sustituyentes no funcionales del silano organofuncional utilizado para incorporar las unidades estructurales (I), (II) o (III) también pueden influir en la reactividad de los grupos silano hidrolizables. Para explicarlo se puede utilizar el ejemplo de sustituyentes voluminosos y abultados en la función amino, que pueden reducir la reactividad de los silanos amino funcionales. En este contexto, el N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxilano es preferible al N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano para la incorporación de las unidades estructurales (III).

En términos generales, los grupos que aumentan la reactividad de los silanos son preferibles a aquellos que la reducen.

Las unidades estructurales de fórmula (I) se pueden incorporar de diferentes modos en el poliisocianato (B). Sin embargo, estos diferentes modos tienen en común que la incorporación de las unidades estructurales tiene lugar a través de una reacción de los grupos funcionales de los componentes a modificar con grupos funcionales complementarios del silano. Por ello, a continuación se indican a modo de ejemplo diferentes posibilidades para incorporar las unidades estructurales (I) en el compuesto que presenta grupos isocianato (B).

En particular en el marco de adiciones de Michael, se utilizan por ejemplo aminosilanos primarios, como 3-aminopropiltrióxosilano (comercial, por ejemplo marca Geniosil® GF 93 de la firma Wacker Chemie), 3-aminopropiltrimetoxisilano (comercial, por ejemplo marca Geniosil® GF 96 de la firma Wacker Chemie), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (comercial, por ejemplo marcas Geniosil® GF 9 y Geniosil® GF 91 de Wacker Chemie), N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxi-silano (comercial, por ejemplo marca Geniosil® GF 95 de Wacker Chemie), y similares.

En particular en el marco de las adiciones a los compuestos isocianato funcionales, se utilizan por ejemplo aminosilanos secundarios, por ejemplo bis(2-trimetoxisililetil)amina, bis(2-trietoxisililetil)amina, bis(3-trietoxisililpropil)amina (por ejemplo bajo el nombre comercial Dynasilan® 1122 de Degussa), bis(3-trimetoxisililpropil)amina (por ejemplo bajo el nombre comercial Dynasilan® 1124 de Degussa), bis(4-trietoxisililbutil)amina, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (por ejemplo bajo el nombre comercial Dynasilan® 1189 de Degussa), N-(n-butil)-3-aminopropiltrióxosilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano (por ejemplo bajo el nombre de marca Geniosil® GF 92 de Wacker Chemie), N-ciclohexil-3-aminopropiltrióxosilano, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano (de la firma Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 924), N-ciclohexilaminometiltrióxosilano (de la firma Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 926), N-fenilaminometiltrimetoxisilano (de la firma Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 973), y similares.

Para la adición a compuestos con funcionalidad ácido carboxílico o anhídrido, se pueden utilizar principalmente silanos epoxi funcionales. Como ejemplos de silanos epoxi funcionales adecuados se mencionan: 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (de Degussa bajo el nombre comercial Dynasilan® GLYMO), 3-glicidiloxipropiltrióxosilano (de Degussa bajo el nombre comercial Dynasilan® GLYEO), y similares.

Para la adición a los compuestos epoxi funcionales se pueden utilizar en particular silanos con funcionalidad anhídrido. Como ejemplos de silanos con funcionalidad anhídrido se mencionan anhídrido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico (de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® GF 20).

5 Estos silanos se pueden utilizar en el marco de las reacciones de Michael o en el marco de reacciones catalizadas por metal. Como ejemplos se mencionan: 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (por ejemplo de Degussa bajo el nombre comercial Dynasilan® MEMO o de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® GF 31), 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano (entre otras de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 10), vinildimetoximetilsilano (entre otras de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 12), viniltriethoxisilano (entre otras de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® GF 56), (metacriloximetil)metildimetoxisilano (entre otras de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 32), metacriloximetiltrimetoxisilano (entre otras de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 33), (metacriloximetil)metildietoxisilano (entre otras de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 34), metacriloximetiltriethoxisilano (entre otras de Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 36).

15 Los silanos isocianato o carbamato funcionales se utilizan principalmente en el marco de las reacciones con compuestos hidroxilo funcionales. Por ejemplo, en el documento WO 07/037857 se describen ejemplos de silanos isocianato funcionales.

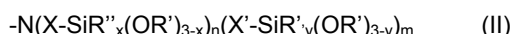
20 Isocianatoalquiltrialcoxisilanos adecuados son, por ejemplo, isocianatopropil-trimetoxisilano, isocianatopropilmetildimetoxisilano, isocianatopropilmetildiethoxi-silano, isocianatopropiltriethoxisilano, isocianatopropiltriisopropoxisilano, isocianato-propilmetildiisopropoxisilano, isocianatoneohexiltrimetoxisilano, isocianato-neohexildimetoxisilano, isocianatoneohexildiethoxisilano, isocianatoneohexil-triethoxisilano, isocianatoneohexiltriisopropoxisilano, isocianatoneohexil-diisopropoxisilano, isocianatoisoamiltrimetoxisilano, isocianatoisoamilmetil-dimetoxisilano, isocianatoisoamilmetildiethoxisilano, isocianatoisoamiltriethoxisilano, isocianatoisoamiltriisopropoxisilano e isocianatoisoamilmetildiisopropoxisilano. Muchos isocianatoalquiltri- y -di-
25 alcoxisilanos se pueden adquirir en el mercado, por ejemplo bajo la denominación SILQUEST® de la firma OSI Specialties, Inc., una empresa de Witco Corporation.

El isocianatopropilalcoxisilano utilizado tiene preferentemente un alto grado de pureza, en particular de al menos un 95%, y preferentemente está libre de aditivos, como catalizadores de transesterificación, que pueden conducir a reacciones secundarias no deseadas.

30 Principalmente se utilizan (isocianatometil)metildimetoxisilano (de la firma Wacker Chemie bajo la marca Geniosil® XL 42), 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (de Wacker Chemie con marca Geniosil® XL 40) y N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metil-carbamato (de Wacker Chemie bajo el nombre de marca Geniosil® XL 65).

De acuerdo con la invención, son particularmente preferentes los productos de revestimiento que incluyen al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) y al menos un compuesto que contiene grupos isocianato (B), caracterizados porque el poliisocianato (B) presenta

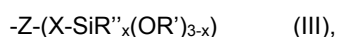
35 entre un 2,5 y un 97,5 mol%, con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural de fórmula (II)



donde

40 R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono con grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R' = etilo y/o metilo,
X, X' = un grupo alquileno o cicloalquileno lineal y/o ramificado de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente X, X' = alquileno de 1 a 4 átomos de carbono,
R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono con grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R'' = alquilo, en particular de 1
45 a 6 átomos de C,
n = 0 a 2,
m = 0 a 2,
m+n = 2, y
x, y = 0 a 2,
50 y

entre un 2,5 y un 97,5 mol%, con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural de fórmula (III)



donde

Z = -NH-, -NR-, -O-, siendo R = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono con grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

x = 0 a 2, y

5 X, R', R'' tienen el significado indicado en la fórmula (II).

10 Son totalmente preferentes los productos de revestimiento donde el poliisocianato (B) presenta entre un 5 y un 95 mol%, en particular entre un 10 y un 90 mol%, de forma especialmente preferente entre un 20 y un 80 mol% y de forma totalmente preferente entre un 30 y un 70 mol%, en cada caso con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural de fórmula (II), y entre un 5 y un 95 mol%, en particular entre un 10 y un 90 mol%, de forma especialmente preferente entre un 20 y un 80 mol% y de forma totalmente preferente entre un 30 y un 70 mol%, en cada caso con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural de fórmula (III).

Compuesto que contiene grupos hidroxilo (A)

15 Como compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) se utilizan preferentemente tanto polioles de bajo peso molecular como polioles oligoméricos y/o poliméricos.

Como polioles de bajo peso molecular se utilizan, por ejemplo, dioles, preferentemente etilenglicol, neopentilglicol, 1,2-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,2-ciclohexanodimetanol, y polioles, preferentemente trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilohexano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol y dipentaeritritol.

20 Preferentemente, estos polioles de bajo peso molecular se mezclan en proporciones inferiores con el componente de polioli oligomérico y/o polimérico (A).

25 Los polioles oligoméricos y/o poliméricos (A) preferentes presentan pesos moleculares promedios en masa $M_w > 500$ dalton, medidos por GPC (cromatografía de filtración en gel), preferentemente de entre 800 y 100.000 dalton, en particular entre 1.000 y 50.000 dalton. Son especialmente preferentes los poliésterpolioles, poliuretanopolioles, polidioxanopolioles y en particular polioles poliacrilato y/o polioles polimetacrilato, y también sus polímeros mixtos, denominados en adelante polioles poliacrilato. Los polioles presentan preferentemente un índice OH de 30 a 400 mg KOH/g, en particular entre 100 y 300 KOH/g. Las temperaturas de transición vítrea de los polioles, medida por DSC (análisis térmico diferencial), oscilan preferentemente entre -150 y 100°C, de forma especialmente preferente entre -120°C y 80°C.

30 Por ejemplo, en los documentos EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640 se describen poliésterpolioles adecuados. Los poliuretanopolioles se preparan preferentemente por reacción de prepolímeros de poliésterpoliol con di- o poliisocianatos adecuados, y se describen por ejemplo en el documento EP-A-1 273 640. Por ejemplo, en el documento WO-A-01/09260 se describen polioles polisiloxano adecuados, pudiendo utilizarse los polioles polisiloxano indicados en dicho documento preferentemente en combinación con otros polioles, en particular con polioles de temperaturas de transición vítrea más altas.

40 En general, los polioles poliacrilato totalmente preferentes según la invención son copolímeros y presentan preferentemente pesos moleculares promedios en masa de entre 1.000 y 20.000 dalton, en particular entre 1.500 y 10.000 dalton, medidos en cada caso por cromatografía de filtración en gel (GPC) con patrón de poliestireno. En general, la temperatura de transición vítrea de los copolímeros oscila entre -100 y 100°C, en particular entre -50 y 80°C (medida por DSC). Los polioles poliacrilato presentan preferentemente un índice OH de 60 a 250 mg KOH/g, en particular entre 70 y 200 KOH/g y un índice de acidez entre 0 y 30 mg KOH/g.

45 El índice hidroxilo (índice OH) indica cuántos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que resulta unida por 1 g de sustancia durante la acetilación. La muestra se cuece durante la determinación con anhídrido acético-piridina y el ácido formado se titula con una disolución de hidróxido de potasio (DIN 53240-2). El índice de acidez indica aquí la cantidad de mg de hidróxido de potasio utilizados para neutralizar 1 g del compuesto correspondiente del componente (b) (DIN EN ISO 2114).

50 También es posible influir en el índice de post-reticulación mediante la selección de aglutinantes que contienen grupos hidroxilo. En general, con un índice OH mayor del componente (A) se puede reducir el grado de silanización, es decir, la cantidad de unidades estructurales de fórmula (I), (II) o (III), lo que a su vez tiene como consecuencia un bajo índice de post-reticulación.

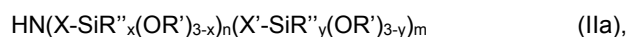
Como constituyentes monoméricos que contienen grupos hidroxilo se utilizan preferentemente acrilatos y/o metacrilatos de hidroxialquilo, en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo y principalmente acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo.

5 Como constituyentes monoméricos adicionales para los polioles poliácridato se utilizan preferentemente acrilatos y/o metacrilatos de alquilo, preferentemente acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de amilo, metacrilato de amilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo, acrilatos y/o metacrilatos de cicloalquilo, como acrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo o en particular acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo.

10 Como constituyentes monoméricos adicionales para los polioles poliácridato se pueden utilizar hidrocarburos vinilaromáticos, como viniltolueno, alfa-metilestireno o en particular estireno, amidas o nitrilos de ácido acrílico o metacrílico, vinil ésteres o éteres, y cantidades menores en particular ácido acrílico y/o metacrílico.

En otra forma de realización de la invención, el compuesto que contiene grupos hidroxilo A presenta, además de los grupos hidroxilo, unidades estructurales de fórmula (I) y/o de fórmula (II) y/o de fórmula (III).

15 Las unidades estructurales de fórmula (II) se pueden introducir en el compuesto (A) mediante la incorporación de unidades monoméricas con dichas unidades estructurales o por reacción de polioles que presentan otros grupos funcionales con un compuesto de fórmula (IIa)



20 teniendo los sustituyentes el significado arriba mencionado. Para la reacción del poliol con el compuesto (IIa), el poliol presenta correspondientemente otros grupos funcionales que reaccionan con los grupos amino secundarios del compuesto (IIa), en particular grupos ácido o epoxi. Compuestos (IIa) preferentes según la invención son: bis(2-etiltrimetoxisilil)amina, bis(3-propiltrimetoxisilil)amina, bis(4-butiltrimetoxisilil)amina, bis(2-etiltriethoxisilil)amina, bis(3-propiltriethoxisilil)amina y/o bis(4-butiltriethoxisilil)amina. La bis(3-propiltrimetoxisilil)amina es totalmente preferente. Estos aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo los nombres de marca DYNASILAN ® de la firma DEGUSSA o Silquest ® de la firma OSI.

25 Los constituyentes monoméricos que portan los elementos estructurales (II) consisten preferentemente en productos de reacción de ácido acrílico y/o metacrílico o de acrilatos o metacrilatos de alquilo que contienen grupos epoxi con los compuestos (IIa) arriba mencionados.

30 Las unidades estructurales de fórmula (III) se pueden introducir en el compuesto (A) mediante la incorporación de unidades monoméricas con dichas unidades estructurales o por reacción de polioles que presentan otros grupos funcionales con un compuesto de fórmula (IIIa)



35 teniendo los sustituyentes el significado arriba mencionado. Para la reacción del poliol con el compuesto (IIIa), el poliol presenta correspondientemente otros grupos funcionales que reaccionan con el grupo funcional -ZH del compuesto (IIIa), en particular grupos ácido, epoxi o éster. Compuestos (IIIa) preferentes según la invención son: omega-aminoalquil- u omega-hidroalquiltrialcoxisilanos, preferentemente 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, 2-hidroxiethyltrimetoxisilano, 2-hidroxiethyltriethoxisilano, 3-hidroxiethyltrimetoxisilano, 3-hidroxiethyltriethoxisilano, 4-hidroxiethyltrimetoxisilano, 4-hidroxiethyltriethoxisilano. Compuestos (IIIa) especialmente preferentes son: N-(2-(trimetoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(trimetoxisilil)propil)alquilaminas, N-(4-(trimetoxisilil)butil)alquilaminas, N-(2-(triethoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(triethoxisilil)propil)alquilaminas y/o N-(4-(triethoxisilil)butil)alquilaminas. La N-(3-(trimetoxisilil)propil)butilamina es totalmente preferente. Estos aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo los nombres de marca DYNASILAN ® de la firma DEGUSSA o Silquest ® de la firma OSI.

45 Los constituyentes monoméricos que portan los elementos estructurales (III) consisten preferentemente en productos de reacción de ácido acrílico y/o metacrílico o de acrilatos y/o metacrilatos de alquilo que contienen grupos epoxi, y también, en el caso de los compuestos de alcoxisililo con funcionalidad hidroxil, en productos de transesterificación de acrilatos y/o metacrilatos de alquilo, en particular con los compuestos alcoxisililo hidroxil funcionales y/o amino funcionales (IIIa) arriba mencionados.

Compuestos que contienen grupos isocianato (B)

50 Los productos de revestimiento según la invención contienen como componente (B) uno o más compuestos con grupos isocianato libres, es decir, no bloqueados, y/o bloqueados. Preferentemente, los productos de revestimiento según la invención contienen compuestos (B) con grupos isocianato libres. No obstante, los grupos isocianato libres de los compuestos que contienen grupos isocianato B también pueden utilizarse en forma bloqueada. Preferentemente, este es el caso cuando los productos de revestimiento según la invención se utilizan como sistemas de un solo componente.

Los di- y/o poliisocianatos que sirven como cuerpo base para los compuestos que contienen grupos isocianato (B) utilizados preferentemente según la invención, consisten preferiblemente en poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos, sustituidos o no sustituidos, conocidos en sí. Algunos ejemplos de poliisocianatos preferentes son: 2,4-toluendiisocianato, 2,6-toluendiisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, p-fenilen-diisocianato, bifenildiisocianatos, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilendiisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, hexametilen-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, diisocianato de isoforona, etilendiisocianato, 1,12-dodecanodiisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, metilciclohexildiisocianatos, hexahidrotoluen-2,4-diisocianato, hexahidrotoluen-2,6-diisocianato, hexahidrofénilen-1,3-diisocianato, hexahidrofénilen-1,4-diisocianato, perhidrodifenilmetan-2,4'-diisocianato, 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato (por ejemplo Desmodur® W de la firma Bayer AG), tetrametilxilildiisocianatos (por ejemplo TMXDI® de la firma American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos arriba mencionados. Otros poliisocianatos preferentes son dímeros de biuret y trímeros de isocianurato de los diisocianatos arriba mencionados.

Poliisocianatos PI especialmente preferentes son: hexametilen-1,6-diisocianato, diisocianato de isoforona y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, sus dímeros de biuret y/o trímeros de isocianurato.

En otra forma de realización de la invención, los poliisocianatos consisten en prepolímeros de poliisocianato con unidades estructurales uretano que se obtienen por la reacción de polioles con un exceso estequiométrico de los poliisocianatos arriba mencionados. Por ejemplo, en el documento US-A-4.598.131 se describen prepolímeros de poliisocianato de este tipo.

Los compuestos que contienen grupos isocianato (B) funcionalizados con las unidades estructurales (II) y (III) utilizados según la invención se preparan preferentemente por reacción de los di- y/o poliisocianatos arriba mencionados con los compuestos (IIa) y (IIIa) arriba mencionados, sometiendo a reacción entre un 2,5 y un 90 mol%, preferentemente entre un 5 y un 85 mol%, de forma especialmente preferente entre un 7,5 y un 80 mol%, de los grupos isocianato del cuerpo base poliisocianato con al menos un compuesto (IIa), y entre un 2,5 y un 90 mol%, preferentemente entre un 5 y un 85 mol%, de forma especialmente preferente entre un 7,5 y un 80 mol%, de los grupos isocianato del cuerpo base poliisocianato con al menos un compuesto (IIIa).

La proporción total de los grupos isocianato sometidos a reacción con los compuestos (IIa) y/o (IIIa) en el compuesto poliisocianato (B) oscila entre el 5 y el 95 mol%, preferentemente entre el 10 y el 90 mol%, de forma especialmente preferente entre el 15 y el 85 mol% de grupos isocianato del cuerpo base poliisocianato. Especialmente en caso de un alto grado de silanización, es decir, cuando una gran proporción de los grupos isocianato, en particular de al menos un 50% en moles, ha sido sometida a reacción con los compuestos (IIa)/(IIIa), los grupos isocianato se someten a reacción preferentemente con una mezcla de los compuestos (IIa) y (IIIa).

Compuestos (IIa) especialmente preferentes son: bis(2-etiltrimetoxisilil)amina, bis(3-propiltrimetoxisilil)amina, bis(4-butiltrimetoxisilil)amina, bis(2-etiltriethoxisilil)-amina, bis(3-propiltriethoxisilil)amina y/o bis(4-butiltriethoxisilil)amina. La bis(3-propiltrimetoxisilil)amina es totalmente preferente. Estos aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo los nombres de marca DYNASILAN® de la firma DEGUSSA o Silquest® de la firma OSI.

Compuestos (IIIa) preferentes son: 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano, 2-hidroxiethyltrimetoxisilano, 2-hidroxiethyltriethoxisilano, 3-hidroxiopropiltrimetoxisilano, 3-hidroxiopropiltriethoxisilano, 4-hidroxiobutiltrimetoxisilano, 4-hidroxiobutiltriethoxisilano.

Compuestos (IIIa) especialmente preferentes son: N-(2-(trimetoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(trimetoxisilil)propil)alquilaminas, N-(4-(trimetoxisilil)butil)alquilaminas, N-(2-(triethoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(triethoxisilil)propil)alquilaminas y/o N-(4-(triethoxisilil)butil)alquilaminas. La N-(3-(trimetoxisilil)propil)butilamina es totalmente preferente. Estos aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo los nombres de marca DYNASILAN® de la firma DEGUSSA o Silquest® de la firma OSI.

Compuestos que contienen grupos isocianato (B) totalmente preferentes son los productos de reacción de hexametilen-1,6-diisocianato y/o diisocianato de isoforona, y/o sus trímeros isocianurato, con bis(3-propiltrimetoxisilil)amina y N-(3-(trimetoxisilil)propil)butilamina. La reacción de los compuestos que contienen grupos isocianato (B) con los compuestos (IIa) y (IIIa) tiene lugar preferentemente en atmósfera de gas inerte a temperaturas máximas de 100°C, preferentemente a como máximo a 60°C.

Los grupos isocianato libres de los compuestos que contienen grupos isocianato B también se pueden utilizar en forma bloqueada. Preferentemente, este es el caso cuando los productos de revestimiento según la invención se utilizan como sistemas de un solo componente. Para el bloqueo se puede emplear en principio cualquier agente de bloqueo útil para bloquear poliisocianatos con una temperatura de desbloqueo suficientemente baja. Los especialistas están muy familiarizados con este tipo de agentes de bloqueo. Preferentemente se utilizan agentes de bloqueo tales como los descritos en los documentos EP-A-0 626 888 y EP-A-0 692 007.

Combinación de los componentes A y B y otros componentes del producto de revestimiento

- 5 La proporción en peso de los compuestos que contienen grupos hidroxilo A a utilizar, con respecto a la proporción en peso de los compuestos que contienen grupos isocianato B, depende del peso equivalente en hidroxilo del polioliol y del peso equivalente de grupos isocianato libres del poliisocianato B.
- Preferentemente, en el producto de revestimiento según la invención, uno o más de los componentes presentan entre un 2,5 y un 97,5% en moles, con respecto a la suma de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural (II), y entre un 2,5 y un 97,5% en moles, con respecto a la suma de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural (III).
- 10 Los productos de revestimiento según la invención contienen preferentemente entre un 2,5 y un 97,5% en peso, de forma especialmente preferente entre un 5 y un 95% en peso, de forma totalmente preferente entre un 10 y un 90% en peso, en particular entre un 20 y un 80% en peso, con respecto al contenido de sustancias no volátiles del producto de revestimiento, de los compuestos que contienen grupos hidroxilo (A), y preferentemente entre un 2,5 y un 97,5% en peso, de forma especialmente preferente entre un 5 y un 95% en peso, de forma totalmente preferente entre un 10 y un 90% en peso, en particular entre un 20 y un 80% en peso, con respecto al contenido de sustancias no volátiles del producto de revestimiento, de los compuestos que contienen grupos isocianato (B).
- 15 Los elementos estructurales (I) y/o (II) y/o (III) están presentes preferentemente en proporciones entre un 2,5 y un 97,5% en moles, de forma especialmente preferente entre un 5 y un 95% en moles y de forma totalmente preferente entre un 10 y un 90% en moles, con respecto a la suma de los grupos funcionales decisivos para la reticulación del producto de revestimiento según la invención, formada por las proporciones de los grupos hidroxilo e isocianato y las proporciones de los elementos estructurales (I) y/o (II) y/o (III).
- 20 Además, para asegurar unas resistencias todavía mejores de los revestimientos según la invención frente a la formación de grietas en caso de radiación UV y alternancia de humedad-sequedad en el ensayo CAM180 (según DIN EN ISO 11341 febrero de 1998 y DIN EN ISO 4892-2 noviembre de 2000) en combinación con una alta resistencia al rayado directamente después del endurecimiento térmico definitivo, un alto brillo y un alto grado de conservación del brillo después de exposición a la intemperie, preferentemente el contenido máximo de las unidades estructurales (I) y/o (II) y/o (III) se elige de modo que los productos de revestimiento según la invención, una vez endurecidos de forma definitiva, presenten un módulo de almacenamiento $E'(200^\circ\text{C})$, medido a 200°C de acuerdo con el método anteriormente definido en la descripción del PCI, inferior a $4 \cdot 10^8$ Pa, en particular inferior o igual a $3 \cdot 10^8$ Pa.
- 25 También es especialmente preferente elegir el contenido máximo de las unidades estructurales (I) y/o (II) y/o (III) de modo que los productos de revestimiento según la invención contengan menos de un 6,5% en masa de Si de las unidades estructurales (I) y/o (II) y/o (III), de forma especialmente preferente a lo sumo un 6,0% en masa de Si de las unidades estructurales (I) y/o (II) y/o (III), en cada caso con respecto al contenido de sólidos de los productos de revestimiento. El contenido de silano en % en masa Si se determina mediante cálculo a partir de las cantidades utilizadas de los compuestos con la unidad estructural (I) o los compuestos (IIa) o (IIIa).
- 30 En otra forma de realización de la invención, los elementos estructurales (I), (II) y/o (III) también pueden formar parte de uno o más componentes adicionales (C) diferentes a los componentes (A) y (B), debiendo aplicarse los criterios arriba mencionados. Por ejemplo, como componente (C) se pueden utilizar oligómeros o polímeros con grupos alcoxisililo, por ejemplo los poli(met)acrilatos mencionados en las patentes o solicitudes de patente US-A-4.499.150, US-A-4.499.151 o EP-A-0 571 073 como soportes de elementos estructurales (III) o los compuestos mencionados en el documento WO-A-2006/042585 como soportes de elementos estructurales (II). En general, estos componentes (C) se utilizan en proporciones de hasta el 40% en peso, preferentemente hasta el 30% en peso, de forma especialmente preferente hasta el 25% en peso, con respecto a los componentes no volátiles del producto de revestimiento.
- 35 Las proporciones en peso del polioliol A y el poliisocianato B se eligen preferentemente de modo la proporción equivalente molar entre los grupos isocianato no reaccionados de los compuestos que contienen isocianato (B) y los grupos hidroxilo de los compuestos que contienen grupos hidroxilo (A) oscile entre 0,9:1 y 1:1,1, preferentemente entre 0,95:1 y 1,05:1, de forma especialmente preferente entre 0,98:1 y 1,02:1.
- Si se trata de productos de revestimiento de un solo componente, se eligen los compuestos que contienen grupos isocianato (B) cuyos grupos isocianato libres están bloqueados con los agentes de bloqueo arriba descritos.
- 40 En el caso de los productos de revestimiento de 2 componentes (2C) preferentes según la invención, un componente de laca que incluye el compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) y otros componentes descritos más abajo se mezcla de forma conocida en sí, poco antes de la aplicación del producto de revestimiento, con otro componente de laca que incluye el compuesto que contiene grupos isocianato (B) y en caso dado otros de los componentes descritos más abajo. En general, el componente de laca que contiene el compuesto (A) también contiene el catalizador y parte del disolvente.
- 45
- 50

5 Como disolventes para los productos de revestimiento según la invención son adecuados en particular los disolventes que, en el producto de revestimiento, son químicamente inertes frente a los compuestos (A) y (B) y que tampoco reaccionan con (A) y (B) durante su endurecimiento. Estos disolventes son, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, como tolueno, xileno, Solventnaphtha, Solvesso 100 o Hydrosol® (firma ARAL), cetonas, como acetona, metil etil cetona o metil amil cetona, ésteres, como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de pentilo o etoxipropionato de etilo, éteres o mezclas de los disolventes arriba mencionados. Preferentemente, los disolventes o mezclas de disolventes apróticos presentan un contenido en agua máximo de un 1% en peso, de forma especialmente preferente como máximo un 0,5% en peso, con respecto al disolvente.

10 Además de los compuestos (A), (B) y (C), también se pueden utilizar otros aglutinantes (E) que preferentemente pueden reaccionar y formar puntos de reticulación con los grupos hidroxilo del compuesto (A) y/o con los grupos isocianato libres del compuesto (B) y/o con los grupos alcoxisililo de los compuestos (A), (B) y/o (C).

15 Como componente (E) se pueden utilizar, por ejemplo, resinas aminoplásticas y/o resinas epoxi. En este contexto entran en consideración las resinas aminoplásticas usuales y conocidas, cuyos grupos metilol y/o metoximetilo pueden estar desfuncionalizados en parte mediante grupos carbamato o alofanato. En los documentos de patente US-A-4.710.542 y EP-B-0 245 700 y en el artículo de B. Singh y col. "Carbamylnethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, tomo 13, páginas 193 a 207, se describen reticulantes de este tipo.

20 En general, estos componentes (E) se utilizan en proporciones de hasta el 40% en peso, preferentemente hasta el 30% en peso, de forma especialmente preferente hasta el 25% en peso, con respecto a los componentes no volátiles del producto de revestimiento.

El producto de revestimiento según la invención puede contener además al menos un aditivo de laca usual y conocido en cantidades eficaces, es decir, preferentemente en cantidades de hasta un 30% en peso, de forma especialmente hasta un 25% en peso y en particular hasta un 20% en peso, en cada caso con respecto los ingredientes no volátiles del producto de revestimiento. Como ejemplos de aditivos de laca adecuados se mencionan:

- 25 - en particular absorbentes UV;
 - en particular productos fotoprotectores como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
 - captadores de radicales;
 - aditivos de deslizamiento (*slip*);
 - inhibidores de polimerización;
 30 - antiespumantes;
 - diluyentes reactivos tal como se conocen generalmente en el estado actual de la técnica, que preferentemente son inertes frente a los grupos -Si(OR)₃;
 - humectantes como siloxanos, compuestos con contenido en flúor, semiésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
 35 - agentes de adherencia como triciclododecanodimetanol;
 - agentes de nivelación;
 - agentes auxiliares filmógenos, como derivados de celulosa;
 - materiales de carga, por ejemplo nanopartículas basadas en dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio; para más detalles, véase Römpf Lexikon "Lacke und Druckfarben", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
 40 - aditivos de control de reología, como los dados a conocer en los documentos de patente WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas reticuladas, tales como las publicadas por ejemplo en el documento EP-A-0 008 127; filosilicatos inorgánicos, como silicatos de aluminio-magnesio, filosilicatos de sodio-magnesio y de sodio-magnesio-flúor-litio de tipo montmorillonita; ácidos silícicos como aerosiles; o polímeros sintéticos con grupos iónicos y/o de efecto asociativo, como alcohol polivinílico, poli(met)acrilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido maleico y sus derivados, o uretanos o poliacrilatos etoxilados modificados de forma hidrófoba;
 45 - y/o productos de apresto ignífugo.

50 En otra forma de realización de la invención, el producto de revestimiento según la invención puede contener otros pigmentos y/o materiales de carga y servir para la producción de capas de acabado pigmentadas. Los especialistas conocen los pigmentos y/o materiales de carga utilizados para ello.

55 Dado que los revestimientos según la invención producidos a partir de los productos de revestimiento según la invención también muestran una excelente adherencia sobre lacados de inmersión electroforética, lacados de relleno, lacados base o lacados transparentes usuales y conocidos ya endurecidos, además de ser utilizados en el lacado en serie de automóviles (OEM) también son sumamente adecuados para el lacado de reparación de automóviles o el acabado modular resistente al rayado de carrocerías de automóvil ya lacadas.

La aplicación de los productos de revestimiento según la invención se puede realizar mediante cualquiera de los métodos de aplicación habituales, por ejemplo por pulverización, con rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión, impregnación, aplicación

gota a gota o a rodillo. El sustrato a revestir puede permanecer quieto, en cuyo caso se mueve el dispositivo o la instalación de aplicación. No obstante, el sustrato a revestir, en particular una bobina, también se puede mover, en cuyo caso la instalación de aplicación permanece quieta o se mueve de forma adecuada en relación con el sustrato.

5 Preferentemente se utilizan métodos de aplicación por pulverización, por ejemplo pulverización por aire a presión, pulverización sin aire, de alta rotación, pulverización electrostática (ESTA), en caso dado junto con aplicación por pulverización en caliente, por ejemplo pulverización con aire caliente.

10 El endurecimiento de los productos de revestimiento según la invención aplicados puede tener lugar después de un tiempo de reposo determinado. El tiempo de reposo sirve, por ejemplo, para la nivelación y para la desgasificación de las capas de laca o para la evaporación de componentes volátiles, como disolventes. El tiempo de reposo se puede apoyar y/o reducir mediante la aplicación de temperaturas elevadas y/o reduciendo la humedad del aire, siempre que esto no produzca ningún deterioro o modificación de las capas de laca, por ejemplo una reticulación completa prematura.

15 El endurecimiento térmico de los productos de revestimiento no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar de acuerdo con los métodos habituales y conocidos, como calentamiento en horno de ventilación forzada o irradiación con lámparas IR. En este contexto, el endurecimiento térmico también puede tener lugar de forma escalonada. Otro método de endurecimiento preferente es el endurecimiento con infrarrojo cercano (NIR).

20 Ventajosamente, el endurecimiento térmico tiene lugar a una temperatura de 30 a 200°C, de forma especialmente preferente de 40 a 190°C y en particular de 50 a 180°C, durante un tiempo de 1 minuto a 10 horas, de forma especialmente preferente de 2 minutos a 5 horas y en particular de 3 minutos a 3 horas, pudiendo emplearse también tiempos de endurecimiento más largos en el caso de las temperaturas utilizadas para el lacado de reparación de automóviles, que preferentemente oscilan entre 30 y 90°C.

25 Los productos de revestimiento según la invención proporcionan nuevos revestimientos endurecidos, en particular lacados, en especial lacados transparentes, piezas moldeadas, en especial piezas moldeadas ópticas, y láminas no soportadas, que son altamente resistentes al rayado y en particular estables frente a las sustancias químicas y la intemperie. Principalmente, los revestimientos y lacados según la invención, en especial los lacados transparentes, también se pueden producir con espesores de capa > 40 µm sin que se produzcan grietas por tensiones.

30 Por consiguiente, los productos de revestimiento según la invención son sumamente adecuados como revestimientos y lacados decorativos, protectores y/o de efecto decorativo altamente resistentes al rayado de carrocerías de medios de locomoción (en particular vehículos automotores, como motocicletas, autobuses, camiones o turismos) o partes de los mismos; interiores y exteriores de edificios; muebles, ventanas y puertas; piezas moldeadas de plástico, en particular CD y ventanas; pequeñas piezas industriales, bobinas, contenedores y embalajes; electrodomésticos; láminas; componentes ópticos, electrotécnicos y mecánicos y también cuerpos huecos de vidrio y objetos de uso cotidiano.

35 Los productos de revestimiento y los lacados según la invención, en particular los lacados transparentes, se utilizan principalmente en el campo del lacado en serie de automóviles (OEM), que es especialmente exigente desde el punto de vista tecnológico y estético, y en el lacado de reparación de automóviles. De forma especialmente preferente, los productos de revestimiento según la invención se utilizan en procedimientos de revestimiento en varias etapas, en particular en procedimientos donde sobre un sustrato, en caso dado previamente revestido, se aplica primero una capa de laca base pigmentada y después una capa con el producto de revestimiento según la invención.

40 Se pueden utilizar tanto lacas base diluibles con agua como lacas base basadas en disolventes orgánicos. Por ejemplo, en el documento EP-A-0 692 007 y en los documentos indicados en el mismo en la columna 3, línea 50 y siguientes, se describen lacas base adecuadas. Preferentemente, la laca base aplicada primero se seca, es decir, en una fase de evaporación se extrae al menos parte del disolvente orgánico o del agua de la película de laca base. El secado tiene lugar preferentemente a temperaturas entre temperatura ambiente y 80°C. Después del secado, se aplica el producto de revestimiento según la invención. A continuación, el lacado de dos capas se somete a secado en horno bajo las condiciones empleadas en el lacado en serie de automóviles, a temperaturas de 30 a 200°C, de forma especialmente preferente de 40 a 190°C y en particular de 50 a 180°C, durante un tiempo de 1 minuto a 10 horas, de forma especialmente preferente de 2 minutos a 5 horas y en particular de 3 minutos a 3 horas, pudiendo emplearse también tiempos de endurecimiento más largos en el caso de las temperaturas utilizadas para el lacado de reparación de automóviles, que preferentemente oscilan entre 30 y 90°C.

50 Las capas producidas con el producto de revestimiento según la invención se caracterizan sobre todo por una resistencia especialmente alta a las sustancias químicas y a la intemperie y una excelente resistencia a los trenes de lavado y al rayado, en particular por una excelente combinación de resistencia al rayado y estabilidad a la intemperie contra la radiación UV en el ciclo de humedad-sequedad.

55 En otra forma de realización preferente de la invención, el producto de revestimiento según la invención se utiliza como laca transparente para el revestimiento de sustratos plásticos, en particular transparentes. En este caso, los productos de revestimiento incluyen absorbentes UV cuya cantidad y tipo están ajustados para una protección UV eficaz del sustrato plástico. También en este caso, los productos de revestimiento se caracterizan por una excelente combinación

de resistencia al rayado y estabilidad a la intemperie contra la radiación UV en el ciclo de humedad-sequedad. Los sustratos plásticos así revestidos se utilizan preferentemente para la sustitución de componentes de vidrio en la construcción de automóviles, consistiendo estos sustratos plásticos preferentemente en polimetilmetacrilato o policarbonato.

5 Ejemplos

Preparación del componente B según la invención

Ejemplo de preparación B1 - Preparación de un poliisocianato parcialmente silanizado (HDI con 100% en moles de IIIa: grado de conversión $c = 30\%$ en moles)

10 En un matraz de tres bocas equipado con refrigerador de reflujo y termómetro se introducen 57,3 partes en peso de diisocianato de hexametileno (HDI) trimerizado (Basonat HI 100 de la firma BASF AG) y 88,0 partes en peso de Solventnaphta. Después se añaden por dosificación, bajo refrigeración de reflujo, velo de nitrógeno y agitación, 21,8 partes en peso de N-[3-(trimetoxisilil)propil]butilamina (IIIa) (Dynasilan® 1189 de la firma Degussa) de modo que no se supere una temperatura de 50 a 60°C. Una vez finalizada la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene entre 50 y 60°C hasta que la proporción en masa de isocianato calculada por titulación alcanza el valor teórico calculado de 15 un 70% en moles. La solución del poliisocianato parcialmente silanizado tiene un contenido en sólidos de un 47,1% en peso.

Ejemplo de preparación B2 - Preparación de un poliisocianato parcialmente silanizado (HDI con 70% en moles de IIIa y 30% en moles de IIa: grado de conversión $c = 30\%$ en moles)

20 En un matraz de tres bocas equipado con refrigerador de reflujo y termómetro se introducen 57,3 partes en peso de diisocianato de hexametileno (HDI) trimerizado (Basonat HI 100 de la firma BASF AG) y 69,7 partes en peso de Solventnaphta. Después se añade por dosificación, bajo refrigeración de reflujo, velo de nitrógeno y agitación, una mezcla de 14,8 partes en peso de N-[3-(trimetoxisilil)propil]-butilamina (Dynasilan® 1189 de la firma Degussa) (IIIa) y 9,2 partes en peso de bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina (IIa) (Dynasilan® 1124 de la firma Degussa) de modo que no se supere una temperatura de 50 a 60°C. Una vez finalizada la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene entre 25 50 y 60°C hasta que la proporción en masa de isocianato calculada por titulación alcanza el valor teórico calculado de un 70% en moles. La solución del poliisocianato parcialmente silanizado tiene un contenido en sólidos de un 53,9% en peso.

Ejemplo de preparación B3 - Preparación de un poliisocianato parcialmente silanizado (HDI con 30% en moles de IIIa y 70% en moles de IIa: grado de conversión $c = 30\%$ en moles)

30 En un matraz de tres bocas equipado con refrigerador de reflujo y termómetro se introducen 57,3 partes en peso de diisocianato de hexametileno (HDI) trimerizado (Basonat HI 100 de la firma BASF AG) y 69,7 partes en peso de Solventnaphta. Después se añade por dosificación, bajo refrigeración de reflujo, velo de nitrógeno y agitación, una mezcla de 6,4 partes en peso de N-[3-(trimetoxisilil)propil]-butilamina (Dynasilan® 1189 de la firma Degussa) (IIIa) y 21,5 partes en peso de bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina (IIa) (Dynasilan® 1124 de la firma Degussa) de modo que no se supere una temperatura de 50 a 60°C. Una vez finalizada la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene entre 35 50 y 60°C hasta que la proporción en masa de isocianato calculada por titulación alcanza el valor teórico calculado de un 70% en moles. La solución del poliisocianato parcialmente silanizado tiene un contenido en sólidos de un 55,0% en peso.

40 Ejemplo de preparación B4 - Preparación de un poliisocianato parcialmente silanizado (HDI con 100% en moles de IIa: grado de conversión $c = 30\%$ en moles)

En un matraz de tres bocas equipado con refrigerador de reflujo y termómetro se introducen 57,3 partes en peso de diisocianato de hexametileno (HDI) trimerizado (Basonat HI 100 de la firma BASF AG) y 88,0 partes en peso de Solventnaphta. Después se añaden por dosificación, bajo refrigeración de reflujo, velo de nitrógeno y agitación, 30,7 partes en peso de bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina (IIa) (Dynasilan® 1124 de la firma Degussa) de modo que no se supere una temperatura de 50 a 60°C. Una vez finalizada la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene entre 45 50 y 60°C hasta que la proporción en masa de isocianato calculada por titulación alcanza el valor teórico calculado de un 70% en moles. La solución del poliisocianato parcialmente silanizado tiene un contenido en sólidos de un 63,0% en peso.

50 Ejemplo de preparación B5 - Preparación de un poliisocianato parcialmente silanizado (HDI con 100% en moles de IIIa: grado de conversión $c = 70\%$ en moles)

En un matraz de tres bocas equipado con refrigerador de reflujo y termómetro se introducen 57,3 partes en peso de diisocianato de hexametileno (HDI) trimerizado (Basonat HI 100 de la firma BASF AG) y 88,0 partes en peso de Solventnaphta. Después se añaden por dosificación, bajo refrigeración de reflujo, velo de nitrógeno y agitación, 49,4 partes en peso de N-[3-(trimetoxisilil)propil]butilamina (IIIa) (Dynasilan® 1189 de la firma Degussa) de modo que no se

supere una temperatura de 50 a 60°C. Una vez finalizada la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene entre 50 y 60°C hasta que la proporción en masa de isocianato calculada por titulación alcanza el valor teórico calculado de un 30% en moles. La solución del poliisocianato parcialmente silanizado tiene un contenido en sólidos de un 54,8% en peso.

5 **Ejemplo de preparación B6 - Preparación de un poliisocianato parcialmente silanizado (HDI con 70% en moles de IIIa y 30% en moles de IIa: grado de conversión c = 70% en moles)**

10 En un matraz de tres bocas equipado con refrigerador de reflujo y termómetro se introducen 57,3 partes en peso de diisocianato de hexametileno (HDI) trimerizado (Basonat HI 100 de la firma BASF AG) y 69,7 partes en peso de Solventnaphta. Después se añade por dosificación, bajo refrigeración de reflujo, velo de nitrógeno y agitación, una
15 mezcla de 34,6 partes en peso de N-[3-(trimetoxisilil)propil]-butilamina (Dynasilan® 1189 de la firma Degussa) (IIIa) y 21,5 partes en peso de bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina (IIa) (Dynasilan® 1124 de la firma Degussa) de modo que no se supere una temperatura de 50 a 60°C. Una vez finalizada la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene entre 50 y 60°C hasta que la proporción en masa de isocianato calculada por titulación alcanza el valor teórico calculado de un 30% en moles. La solución del poliisocianato parcialmente silanizado tiene un contenido en sólidos de un 61,9% en peso.

Ejemplo de preparación B7 - Preparación de un poliisocianato parcialmente silanizado (HDI con 30% en moles de IIIa y 70% en moles de IIa: grado de conversión c = 70% en moles)

20 En un matraz de tres bocas equipado con refrigerador de reflujo y termómetro se introducen 57,3 partes en peso de diisocianato de hexametileno (HDI) trimerizado (Basonat HI 100 de la firma BASF AG) y 88,0 partes en peso de Solventnaphta. Después se añade por dosificación, bajo refrigeración de reflujo, velo de nitrógeno y agitación, una
25 mezcla de 14,8 partes en peso de N-[3-(trimetoxisilil)propil]-butilamina (Dynasilan® 1189 de la firma Degussa) (IIIa) y 50,2 partes en peso de bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina (IIa) (Dynasilan® 1124 de la firma Degussa) de modo que no se supere una temperatura de 50 a 60°C. Una vez finalizada la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene entre 50 y 60°C hasta que la proporción en masa de isocianato calculada por titulación alcanza el valor teórico calculado de un 70% en moles. La solución del poliisocianato parcialmente silanizado tiene un contenido en sólidos de un 58,2% en peso.

Preparación del polioli poliacrilato A

30 En un recipiente de acero equipado con alimentación de monómeros, alimentación de iniciador, termómetro, calefacción de fueloil y refrigerador de reflujo se introducen 29,08 partes en peso de una mezcla comercial de disolventes aromáticos (Solventnaphta® de la firma DHC Solvent Chemie GmbH), que se calientan a 140°C. Después se añade bajo agitación una mezcla a1 de 3,39 partes en peso de Solventnaphta y 2,24 partes en peso de peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo a una velocidad tal que la adición de la mezcla a1 finaliza 6,75 horas después. Quince minutos después del comienzo de la adición de la mezcla a1, se añade una mezcla a2 consistente en 4,97 partes en peso de estireno,
35 16,91 partes en peso de acrilato de terc-butilo, 19,89 partes en peso de metacrilato de 2-hidroxi-propilo, 7,45 partes en peso de metacrilato de n-butilo y 0,58 partes en peso de ácido acrílico a una velocidad tal que la adición de la mezcla a2 finaliza 6 horas después. Una vez añadida la mezcla a1, la mezcla de reacción se mantiene durante otras 2 h a 140°C y a continuación se enfría a menos de 100°C. A continuación, la mezcla de reacción se diluye con una mezcla a3 de 3,70 partes en peso de 1-metoxipropilacetato-2, 3,06 partes en peso de acetato de butilglicol y 6,36 partes en peso de acetato de butilo 98/100. La solución obtenida del polioli poliacrilato A tiene un contenido en sólidos de un 52,4% (1 hora, 130°C, horno de ventilación forzada), una viscosidad de 3,6 dPas (viscosímetro de placa-cono ICI, 23°C), un índice hidroxilo de 155 mg KOH/g y un índice de acidez de 10-13 mg KOH/g.

Formulación de los productos de revestimiento

Los productos de revestimiento se formularon de la siguiente manera:

45 Poco antes de la aplicación, el componente 1, que contiene el componente A (polioli) y aditivos comerciales, catalizador y disolventes, se une al componente 2, que contiene el componente B (poliisocianato modificado), y se agita hasta formar una mezcla homogénea.

La aplicación tiene lugar por aire comprimido a 2,5 bar en tres pasadas de pulverización. Después se deja que el revestimiento se ventile durante 5 minutos a temperatura ambiente y a continuación se seca en horno a 140°C durante 22 minutos.

50 En la Tabla 1 se indican las proporciones de los componentes de todos los productos de revestimiento B1 a B7 según la invención:

Tabla 1 - Formulación de los productos de revestimiento según la invención

Ejemplo	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Componente B	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Partes en peso de poliol poliacrilato A según el ejemplo	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Partes en peso del componente B	52,0	47,2	48,3	43,7	144,9	133,0	153,0
Partes en peso de catalizador ¹ (Nacure 4167, King Industries) proporción no volátil 25%)	2,1	2,2	2,3	2,4	6,9	7,2	7,8
Partes en peso de BYK 301 (agente de nivelación, Byk Chemie)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Partes en peso de Tinuvin 384.2 (Ciba)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Partes en peso de Tinuvin 292 (Ciba)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Partes en peso de Solventnaphta (DHC Solvent Chemie GmbH)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Peso equivalente de grupos isocianato libres del componente B con respecto a los grupos hidroxilo del poliol de poliacrilato A	1,0: 1,0	1,0: 1,0	1,0: 1,00	1,0: 1,0	1,0: 1,0	1,0: 1,0	1,0: 1,0
Contenido de Si en % en masa ²⁾	1,5	1,8	2,5	2,9	3,9	4,5	5,9
¹⁾ Catalizador basado en ésteres parciales de ácido fosfórico bloqueados con amina.							
²⁾ Contenido de Si calculado a partir de las cantidades utilizadas de (IIa)/(IIIa) con respecto al contenido de sólidos del producto de revestimiento.							

5 Los módulos de almacenamiento E'(200) y E'(mín) y la temperatura de transición vítrea Tg de los respectivos revestimientos endurecidos se miden por análisis térmico dinámico-mecánico (=DMTA) a una velocidad de calentamiento de 2 K/min con el aparato DMTA V de la firma Rheometrics Scientific, con una frecuencia de 1 Hz y una amplitud del 0,2%. Las mediciones por DMTA se realizan en películas no soportadas con un espesor de capa de 40 µm ± 10 µm. Para ello, el producto de revestimiento a probar se aplica sobre sustratos a los que no se adhiere el revestimiento obtenido. Como ejemplos de sustratos adecuados se mencionan: vidrio, teflón, tereftalato de polietileno y polipropileno. El revestimiento así obtenido se endurece durante 20 minutos a una temperatura del objeto de 140°C y después del endurecimiento se almacena durante 8 días a 25°C antes de realizar las mediciones por DMTA.

15 La resistencia al rayado de las superficies de los revestimientos resultantes se determinó con ayuda del ensayo con crockmeter (conforme a EN ISO 105-X12 con 10 carreras dobles y 9N de fuerza de apoyo y utilizando papel de lija 9µm (3M 281 Q wetodryTM productionTM), con determinación subsiguiente del brillo residual a 20° con un aparato de brillo comercial) y el ensayo de martilleo (10 o 100 carreras dobles con lana de acero (RAKSO®00(fino)) y un peso de apoyo de 1 kg, que se llevan a cabo con un martillo. A continuación se determina de nuevo el brillo residual a 20° con un aparato de brillo comercial. La estabilidad de exposición a la intemperie se analiza con ayuda del ensayo CAM180 (según DIN EN ISO 11341 febrero de 1998 y DIN EN ISO 4892-2 noviembre de 2000). La Tabla 2 muestra los resultados.

Tabla 2 - Propiedades de las capas de laca transparente producidas con los productos de revestimiento según la invención

Ejemplo	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
E'(200°C) en Pa	$2,74 \cdot 10^7$	$3,58 \cdot 10^7$	$3,27 \cdot 10^7$	$6,73 \cdot 10^7$	$5,94 \cdot 10^7$	$1,68 \cdot 10^8$	$2,99 \cdot 10^8$
E'(mín) en Pa	$2,36 \cdot 10^7$	$3,23 \cdot 10^7$	$2,99 \cdot 10^7$	$5,47 \cdot 10^7$	$5,33 \cdot 10^7$	$1,01 \cdot 10^8$	$1,85 \cdot 10^8$
Índice post-reticulación PCI	1,2	1,1	1,1	1,2	1,1	1,7	1,6
Ensayo con crockmeter (brillo res. %)	41	53	58	63	75	88	95
Ensayo de martilleo 10 carreras dobles (brillo res. en %)	38	49	60	64	79	88	93
Ensayo de martilleo 100 carreras dobles (brillo res. en %)	0	1	18	28	65	81	92
Brillo	82	85	85	85	86	86	86
Ensayo CAM 180 (h) hasta aparición de grietas	5500	5250	5000	4500	5250	5000	4000

- 5 La Tabla 2 muestra las propiedades de los revestimientos de los ejemplos B1 a B7, producidos a partir de los productos de revestimiento según la invención, que contienen un aducto de isocianurato B procedente de la reacción del isocianurato de HDI en cada caso con una mezcla de un componente IIa y un componente IIIa (ejemplos B2, B3, B6 y B7) en comparación con productos de revestimiento que contienen un aducto de isocianurato B procedente de la reacción con el isocianurato de HDI, denominado en adelante de forma abreviada HDI, y exclusivamente un
10 componente IIa (ejemplo B4) o IIIa (ejemplos B1 y B5).

En todos los ejemplos B1 a B7 se obtienen revestimientos con los bajos grados de post-reticulación según la invención y las correspondientes buenas resistencias al rayado y la intemperie. En primer lugar se ha de constatar que, en general, cuanto menor es la proporción de la reticulación de silano con respecto a la reticulación total, menor es la reticulación posterior y, en consecuencia, menor es el índice de post-reticulación (PCI). Así, en los ejemplos B1 y B2, con una
15 proporción muy baja de reticulación de silano (grado de reacción de los grupos isocianato del HDI de un 30% en moles y alta proporción de unidades estructurales de silano monofuncionales de un 100% en moles de unidades estructurales III en el ejemplo B1 y un 70% en moles de unidades estructurales III en el ejemplo B2), se obtienen grados de reticulación posterior más bajos que en Ejemplo 7, con una alta proporción de reticulación de silano (grado de reacción de los grupos isocianato del HDI de un 70% en moles y alta proporción de unidades estructurales de silano bifuncionales de un
20 70% en moles de unidades estructurales II en el ejemplo B7). Sin embargo, cuanto menor es la proporción de reticulación de silano, también es menor la resistencia al rayado, de modo que, para alcanzar resistencias al rayado muy altas resulta conveniente emplear proporciones relativamente altas de reticulación de silano, tal como se muestra también mediante la comparación de los Ejemplos B1 y B2 con el Ejemplo B7.

Con un grado de conversión de grupos isocianato del HDI de un 30% en moles, el Ejemplo B1 (que solo contiene unidades estructurales III) en comparación con el Ejemplo B4 (que solo contiene unidades estructurales II) tiene un
25 tiempo claramente más largo hasta la aparición de grietas en el ensayo CAM180. Correspondientemente, en caso de un grado de conversión de grupos isocianato de HDI de un 70% en moles, el Ejemplo B5 (que solo contiene unidades estructurales III) muestra, en comparación con el Ejemplo B7 (que contiene un 70% en moles de unidades estructurales II), un tiempo claramente más largo en el ensayo CAM180 hasta la aparición de grietas. La resistencia al rayado se comporta al contrario que la estabilidad a la intemperie: con un grado de conversión de los grupos isocianato del HDI de un 30% en moles, el Ejemplo B1 (que solo contiene unidades estructurales III) muestra, en comparación con el Ejemplo
30 B4 (que solo contiene unidades estructurales II) una resistencia al rayado claramente más baja en los diversos ensayos de rayado. Correspondientemente, en caso de un grado de conversión de los grupos isocianato del HDI de un 70% en moles, el Ejemplo B5 (que solo contiene unidades estructurales III) muestra, en comparación con el Ejemplo B7 (que contiene un 70% en moles de unidades estructurales II) una resistencia al rayado claramente más baja en los diversos ensayos de rayado. Por consiguiente, dado que la resistencia al rayado depende de la proporción relativa de la estructura II y la resistencia a la intemperie depende de la proporción de la estructura III, una armonización cuidadosa de las cantidades utilizadas de las dos siloxano-aminas IIa o IIIa posibilita un ajuste preciso entre el tiempo de
35 intemperie y la resistencia al rayado.

40 A modo de ejemplo aquí se comparan los Ejemplos B1 y B4 con los Ejemplos B2 y B3 en el grupo con un grado de conversión de un 30% en moles de las funciones isocianato. El Ejemplo B1 alcanza valores altos en cuanto a la exposición a la intemperie, pero su resistencia al rayado es regular. El Ejemplo B4 tiene buenos valores de resistencia al

rayado, pero es más débil en cuanto a la exposición a la intemperie. Los dos Ejemplos B2 y B3 tienen mejores resistencias al rayado que el Ejemplo B1 y mejores tiempos de exposición a la intemperie que el Ejemplo B4.

5 Algo similar ocurre en el caso del Ejemplo B5 con respecto a los Ejemplos B6 y B7 en el grupo con un grado de conversión de un 70% en moles de isocianato, pero aquí la proporción relativamente alta de funciones de siloxano influye aún más tanto en la resistencia al rayado como en la resistencia a la intemperie. También es evidente que, con un alto grado de conversión de las funciones isocianato, la proporción relativa de la estructura III tiene una influencia en la resistencia a la intemperie considerablemente mayor que la influencia de la estructura II en la resistencia al rayado, tal como se comprueba fácilmente comparando los valores de los Ejemplos B6 y B7. En general, el valor de resistencia al rayado está en correlación con la conversión de los grupos isocianato con los compuestos II y III. Para lograr resistencias al rayado muy altas también se requiere una mayor conversión de los grupos isocianato.

Ejemplos comparativos 1 a 7

Se repitieron los Ejemplos 1 a 7 con la única diferencia de que, como catalizador, en lugar del catalizador basado en ésteres parciales de ácido fosfórico bloqueados con amina se utilizó ácido para-toluensulfónico bloqueado.

15 En la Tabla 3 se indican las proporciones de los componentes de todos los productos de revestimiento de los ejemplos comparativos:

Tabla 3 - Formulación de los productos de revestimiento de los ejemplos comparativos

Ejemplo	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7
Componente B	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Partes en peso de polioli poliacrilato A según el ejemplo	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Partes en peso del componente B	52,0	47,2	48,3	43,7	144,9	133,0	153,0
Partes en peso de catalizador ³ (Dynapol 1203, Degussa) propor. no volátil 50%)	1,1	1,1	1,2	1,2	3,5	3,6	3,9
Partes en peso de BYK 301 (agente de nivelación, Byk Ch.)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Partes en peso de Tinuvin 384.2 (Ciba)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Partes en peso de Tinuvin 292 (Ciba)	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Partes en peso de Solventnaphtha (DHC Solvent Chemie GmbH)	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Peso equivalente de grupos isocianato libres del comp. B con respecto a grupos hidroxilo del polioli poliacrilato A	1,0: 1,0	1,0: 1,0	1,0: 1,0	1,0: 1,0	1,0: 1,0	1,0: 1,0	1,0: 1,0
Contenido de Si en % en masa ⁴	1,5	1,8	2,5	2,9	3,9	4,5	5,9
³) Catalizador basado en ácido p-toluensulfónico bloqueado.							
⁴) Contenido de Si calculado a partir de las cantidades utilizadas de (IIa)/(IIIa) con respecto al contenido de sólidos del producto de revestimiento.							

Tabla 4 - Propiedades de las capas de laca transparente producidas con los productos de revestimiento de los ejemplos comparativos

Ejemplo	VB1	VB2	VB3	VB4	VB5	VB6	VB7
E' (200°C) en Pa	$3,08 \cdot 10^7$	$4,13 \cdot 10^7$	$4,05 \cdot 10^7$	$7,39 \cdot 10^7$	$6,03 \cdot 10^7$	$1,80 \cdot 10^8$	$2,79 \cdot 10^8$
E' (mín) en Pa	$1,08 \cdot 10^7$	$1,13 \cdot 10^7$	$0,99 \cdot 10^7$	$1,54 \cdot 10^7$	$1,73 \cdot 10^7$	$3,39 \cdot 10^7$	$4,23 \cdot 10^7$
Índice post-reticulación PCI	2,9	3,6	4,1	4,8	3,5	5,3	6,6
Ensayo crockmeter (brillo res. en %)	14	6	7	13	35	56	78
Ensayo martilleo 10 carreras dobles (brillo res. en %)	16	23	32	36	44	67	79
Ensayo de martilleo 100 carreras dobles (brillo res. en %)	0	0	0	7	20	53	58
Brillo	82	85	84	84	84	85	85

5

La comparación de los Ejemplos 1 a 7 según la invención con los ejemplos comparativos VB1 a VB7 muestra que los revestimientos según la invención de los Ejemplos B1 a B7 presentan una buena resistencia al rayado directamente después del endurecimiento definitivo, mientras que todos los revestimientos correspondientes de los ejemplos comparativos VB1 a VB7 con un alto índice de post-reticulación PCI >2 presentan una resistencia al rayado considerablemente peor después del endurecimiento definitivo de 20 minutos a 140°C. Por ello, sobre todo los revestimientos de los ejemplos comparativos VB1 a VB4 con un bajo grado de silanización han de ser sometidos a un tratamiento térmico posterior a continuación del endurecimiento con el fin de lograr la buena resistencia al rayado necesaria en el campo de los lacados OEM, pero esto resulta muy costoso y en consecuencia es impracticable. En cualquier caso, sin dicho tratamiento posterior, los revestimientos se han de manipular con restricciones debido a su baja resistencia al rayado, ya que existe un riesgo de deterioro. Los revestimientos de los ejemplos comparativos también presentan limitaciones en cuanto a la capacidad de pulido de los revestimientos resultantes necesaria para una reparación en línea.

10

15

Con un contenido de silano creciente, los revestimientos según la invención, en particular los de los Ejemplos B3 a B7, también presentan un mejor brillo que los revestimientos de los ejemplos comparativos correspondientes.

20

25

30

35

Además, cuanto mayor es el grado de silanización y la proporción de silano bifuncional (IIa), es decir, de B1 a B7 o de VB1 a VB7, mayor es la influencia del catalizador en el índice de post-reticulación. En caso de un grado de silanización bajo con un grado de reacción de los grupos isocianato de un 30% en moles, el Ejemplo B1 según la invención muestra un PCI de 1,1 cuando se utiliza el catalizador de alta eficacia basado en el éster parcial de ácido fosfórico bloqueado con amina, mientras que el ejemplo comparativo correspondiente muestra un PCI demasiado alto, con un valor de 2,9, cuando se utiliza la cantidad correspondiente del catalizador basado en ácido p-toluensulfónico bloqueado, que es considerablemente menos eficaz. A causa de este PCI demasiado alto, el revestimiento del ejemplo comparativo VB1 presenta la resistencia al rayado totalmente insuficiente anteriormente mencionada. Con el contenido creciente de silano en la serie VB2, VB3 hasta VB7, el índice de post-reticulación PCI de los ejemplos comparativos (y en consecuencia la reticulación posterior de éstos) aumenta drásticamente, alcanzando en el caso de un elevado grado de silanización con un grado de reacción de un 70% en moles de los grupos isocianato en el ejemplo comparativo VB7 el valor PCI = 6,6, en comparación con el índice de reticulación posterior PCI = 1,6 en el Ejemplo B7 según la invención correspondiente, que sólo ha aumentado ligeramente. La reticulación posterior se desarrolla de forma más descontrolada que el endurecimiento durante el tratamiento térmico y la dureza final de los revestimientos resultantes sólo se puede ajustar con mucha más dificultad, si es que se puede. En general, esto conduce a unas propiedades poco reproducibles de los revestimientos resultantes. Pero ante todo, los ejemplos comparativos con una reticulación posterior entre alta y muy alta, como en los ejemplos comparativos VB6 y VB7, presentan un riesgo muy alto de aparición de grietas de tensión, de modo que no son adecuados para el exigente campo del lacado en serie de automóviles.

REIVINDICACIONES

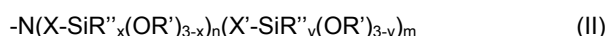
1. Productos de revestimiento basados en disolventes apróticos, que contienen
- (a) al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo (A),
- 5 (b) al menos un compuesto con grupos isocianato libres y/o bloqueados (B),
- (c) al menos un catalizador (D) para la reticulación de grupos silano,
- (i) conteniendo uno o más componentes del producto de revestimiento grupos silano hidrolizables y
- (ii) pudiendo endurecerse el producto de revestimiento de forma definitiva para obtener un revestimiento que presenta zonas de una red de Si-O-Si distribuidas estadísticamente,
- 10 **caracterizados porque**
- I. el revestimiento endurecido definitivamente obtenido a partir del producto de revestimiento presenta un índice de post-reticulación (PCI) inferior a 2,
- definiéndose el índice de post-reticulación (PCI) como el cociente entre el módulo de almacenamiento E'(200) del revestimiento endurecido definitivamente, medido a 200°C, y el valor mínimo del módulo de almacenamiento E'(mín) del revestimiento endurecido definitivamente, medido a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea Tg medida,
- 15 - habiendo sido medidos los módulos de almacenamiento E'(200) y E'(mín) y la temperatura de transición vítrea Tg en películas no soportada con un espesor de capa de 40 µm ± 10 µm por análisis térmico dinámico-mecánico (=DMTA) a una velocidad de calentamiento de 2 K/min y una frecuencia de 1 Hz, y
- 20 - habiendo sido realizadas las mediciones por DMTA en películas no soportadas con un espesor de capa de 40 µm ± 10 µm que habían sido endurecidas durante 20 minutos a una temperatura de objeto de 140°C y, después del endurecimiento, almacenadas durante 8 días a 25°C, antes de las mediciones por DMTA,
- II. el poliisocianato (B) presenta, al menos en parte, una o más unidades estructurales iguales o diferentes de fórmula (I)
- $$\text{-X-Si-R''}_x\text{G}_{3-x} \quad (I)$$
- 25 donde
- G = grupos hidrolizables idénticos o diferentes, en particular G = un grupo alcoxi (OR'),
- X = un grupo orgánico, en particular un alquileo o cicloalquileo, de 1 a 20 átomos de carbono, lineal y/o ramificado, de forma totalmente preferente X = un grupo alquileo de 1 a 4 átomos de carbono,
- R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono con grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendon Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R'' = un grupo alquilo, en particular de 1 a 6 átomos de C,
- 30 x = 0 a 2, preferentemente 0 a 1, de forma especialmente preferente x = 0,
- III. el catalizador (D) contiene fósforo y
- IV. el producto de revestimiento contiene entre un 0,1 y un 10% en peso, con respecto a los componentes no volátiles del revestimiento, de catalizador (D).
- 35
2. Producto de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el revestimiento endurecido definitivamente obtenido a partir del producto de revestimiento presenta un índice de post-reticulación (PCI) inferior o igual a 1,8, de forma especialmente preferente inferior o igual a 1,7 y de forma totalmente preferente inferior o igual a 1,5.
- 40
3. Producto de revestimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el catalizador (D) contiene fósforo y nitrógeno.
4. Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador (D) se seleccionan de entre el grupo de monoésteres de ácido fosfórico y diésteres de ácido fosfórico sustituidos, preferentemente del grupo consistente en diésteres de ácido fosfórico acíclicos y diésteres de ácido fosfórico cíclicos, o los ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina correspondientes.
- 45

5. Producto de revestimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el catalizador (D) está bloqueado con una amina terciaria.

6. Producto de revestimiento según la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque el catalizador (D) se selecciona de entre el grupo de etilhexil ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina y fenil ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina, en particular bis(etilhexil) ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina.

7. Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el revestimiento endurecido definitivamente obtenido a partir del producto de revestimiento presenta un módulo de almacenamiento E'(200°C), medido a 200°C, inferior a $4 \cdot 10^8$ Pa, preferentemente inferior o igual a $3 \cdot 10^8$ Pa.

8. Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el poliisocianato (B) presenta entre un 2,5 y un 97,5% en moles, con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural de fórmula (II)



donde

R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono con grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R' = etilo y/o metilo,

X, X' = un grupo alquileo o cicloalquileo, lineal y/o ramificado, de 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente X, X' = alquileo de 1 a 4 átomos de carbono,

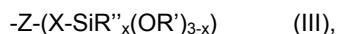
R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R'' = alquilo, en particular de 1 a 6 átomos de C,

n = 0 a 2, m = 0 a 2, m+n = 2, y

x, y = 0 a 2,

y

entre un 2,5 y un 97,5% en moles, con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural de fórmula (III)



donde

Z = -NH-, -NR-, -O-, con

R = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono con grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

x = 0 a 2, y

X, R', R'' tienen el significado indicado en la fórmula (II).

9. Producto de revestimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el poliisocianato presenta entre un 5 y un 95% en moles, en particular entre un 10 y un 90% en moles, de forma especialmente preferente entre un 20 y un 80% en moles y de forma totalmente preferente entre un 30 y un 70% en moles, en cada caso con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural de fórmula (II), y entre un 5 y un 95% en moles, en particular entre un 10 y un 90% en moles, de forma especialmente preferente entre un 20 y un 80% en moles y de forma totalmente preferente entre un 30 y un 70% en moles, en cada caso con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de al menos una unidad estructural de fórmula (III).

10. Producto de revestimiento según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque los elementos estructurales (II) y (III) están presentes en proporciones entre un 2,5 y un 97,5% en moles, preferentemente entre un 5 y un 95% en moles y de forma especialmente preferente entre un 10 y un 90% en moles, en cada caso con respecto a la suma de los grupos funcionales decisivos para la reticulación en el producto de revestimiento, formada por las proporciones de los grupos hidroxilo e isocianato y las proporciones de los elementos estructurales (II) y (III).

11. Producto de revestimiento según la reivindicación 8 a 10, caracterizado porque en el poliisocianato (B) entre un 2,5 y un 90% en moles de los grupos isocianato del cuerpo base de poliisocianato han sido sometidos a reacción para obtener unidades estructurales (II) y entre un 2,5 y un 90% en moles de los grupos isocianato del cuerpo base de poliisocianato han sido sometidos a reacción para obtener unidades estructurales (III), y/o la totalidad de los grupos

isocianato del cuerpo base de poliisocianato sometidos a reacción para obtener las unidades estructurales (II) y/o (III) oscila entre el 5 y el 95% en moles.

- 5 **12.** Producto de revestimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el cuerpo base de poliisocianato se selecciona entre el grupo consistente en 1,6-hexametilen-diisocianato, diisocianato de isoforona y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, dímeros de biuret de los poliisocianatos arriba mencionados y/o trímeros de isocianurato de los poliisocianatos arriba mencionados.
- 13.** Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque el polioliol (A) contiene al menos un poli(met)acrilato polioliol.
- 10 **14.** Procedimiento de revestimiento en varias etapas, caracterizado porque sobre un sustrato en caso dado previamente revestido se aplica una capa de laca base pigmentada y después una capa del producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 15 **15.** Procedimiento de revestimiento en varias etapas según la reivindicación 14, caracterizado porque, después de la aplicación de la capa de laca base pigmentada, la laca base aplicada se seca primero a temperaturas entre temperatura ambiente y 80°C y, después de la aplicación del producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, se endurece a temperaturas de 30 a 200°C durante un tiempo de 1 minutos a 10 horas.
- 16.** Utilización del procedimiento según la reivindicación 14 o 15 para el lacado en serie de automóviles y el lacado de reparación de automóviles.
- 17.** Utilización del producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 como laca transparente para el lacado en serie de automóviles y el lacado de reparación de automóviles.
- 20 **18.** Utilización del producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 como laca transparente para el revestimiento de sustratos de plástico transparentes.