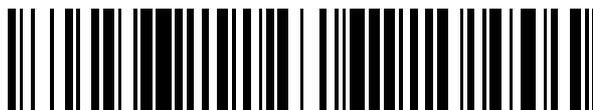


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 442 748**

51 Int. Cl.:

C09D 143/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2010 E 10705812 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013 EP 2414466**

54 Título: **Productos de revestimiento endurecibles por humedad basados en disolventes apróticos que contienen ligantes con grupos alcoxilano y utilización de los mismos**

30 Prioridad:

03.04.2009 DE 102009016195

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

13.02.2014

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**HOFFMANN, PETER;
SCHNIER, BENEDIKT;
WESTHOFF, ELKE y
MÖLLER, BERNADETTE**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

ES 2 442 748 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

Productos de revestimiento endurecibles por humedad basados en disolventes apróticos que contienen ligantes con grupos alcoxisilano y utilización de los mismos

- 5 La presente invención se refiere a productos de revestimiento endurecibles por humedad basados en disolventes apróticos que contienen al menos un ligante con grupos alcoxisilano. Otro objeto de la invención es un procedimiento para la producción de un lacado multicapa, en particular un revestimiento de reparación de automóviles, y en los lacados multicapa producidos con este procedimiento.
- 10 Son conocidos productos de revestimiento que contienen ligantes con grupos alcoxisilano desde hace tiempo. En presencia de la humedad del aire, los grupos alcoxisilano de los ligantes se pueden condensar, ya a temperatura ambiente, debido a la disociación de los grupos alcoxi entre sí y a la formación de puentes Si-O-Si-. Por ello, este tipo de productos de revestimiento son adecuados por ejemplo para producir lacados de reparación de automóviles. Además, en comparación con los productos de revestimiento basados en isocianato utilizados en la mayoría de los casos, tienen la ventaja decisiva de ser toxicológicamente menos
- 15 nocivos y, en consecuencia, se puede prescindir de gran parte de las amplias medidas de precaución necesarias para los sistemas basados en isocianato.
- Los documentos EP-B-1 521 790 y WO 04/022618 dan a conocer productos de revestimiento que contienen prepolímeros con funcionalidad alcoxisilano. En este contexto, los prepolímeros con funcionalidad alcoxisilano se pueden obtener utilizando los llamados alfa-silanos, donde el grupo alcoxisililo está unido a un grupo
- 20 funcional a través de un espaciador metilo. Principalmente se utilizan alfa-silanos con funcionalidad isocianato y alfa-silanos con funcionalidad (met)acrilato. Mediante la utilización de los alfa-silanos, los grupos alcoxisililo, en presencia de catalizadores tales como aminas, son altamente reactivos con la humedad. Así, se pueden proporcionar productos de revestimiento endurecibles a temperatura ambiente para obtener revestimientos resistentes al rayado. Sin embargo, estos productos de revestimiento tienen la desventaja de que, una vez
- 25 añadidos los catalizadores y después de entrar en contacto con la humedad del aire, tienen una velocidad de endurecimiento muy alta y un tiempo útil de empleo muy corto, lo que no es aceptable en caso de su utilización en el campo del lacado de automóviles.
- El documento WO 07/048538 describe polímeros modificados con α -etoxisilano que, como radicales poliméricos, pueden contener numerosos polímeros flexibles de cadena larga diferentes, como poliésteres,
- 30 poliamidas, poliéteres, policarbonatos, resinas fenólicas, poliuretanos, polímeros vinílicos, cauchos, celulosas, resinas de silicona, resinas de acrilato o resinas metacrílicas. Los polímeros modificados con α -etoxisilano se obtienen preferentemente por reacción de α -etoxisilanos con contenido en grupos isocianato con polímeros que incluyen grupos hidroxilo, preferentemente con poliéteres, poliésteres y poliuretanos que incluyen grupos hidroxilo.
- 35 Los polímeros modificados con α -etoxisilanos se utilizan en composiciones endurecibles, por ejemplo en adhesivos, materiales de sellados y productos de revestimiento. Además de los polímeros modificados con α -etoxisilanos, estas composiciones endurecibles también pueden contener hasta un 80% en peso de materiales de carga, así como diluyentes reactivos, en particular poliuretanos con al menos un grupo
- 40 alcoxisilano, y/o plastificantes. Las composiciones endurecibles liberan muy poco o nada de metanol durante el endurecimiento. En este contexto, a pesar de la poca reactividad relacionada con el intercambio de grupos metoxisilano por grupos etoxisilano, dichas composiciones se caracterizan por un tiempo de endurecimiento aceptable. Sin embargo, los productos de revestimiento del documento WO 07/048538 tienen la desventaja de una alta flexibilidad y baja funcionalidad de los polímeros con silano funcionales, que conduce a unas propiedades técnicas de uso insuficientes para el lacado de reparación de automóviles.
- 45 Los documentos EP-B-505 469 y EP-A-263 306 proporcionan productos de revestimiento transparentes que contienen prepolímeros con funcionalidad alcoxisilano, en caso dado butanol y, como catalizador de reticulación, ácido p-toluensulfónico, ácido fosfórico, compuestos basados en estaño, aminas, compuestos alcalinos o sales de ácido alquil-titánico. En este contexto, los prepolímeros alcoxisilano funcionales se pueden obtener utilizando los así llamados gamma-silanos acrílicamente insaturados, donde el grupo
- 50 alcoxisililo está unido a un grupo acrilato o metacrilato a través de un espaciador propilo. Sin embargo, debido al espaciador propilo, los prepolímeros resultantes, después de la adición de catalizadores adecuados, tienen una reactividad de los grupos alcoxisililo frente a la humedad del aire esencialmente inferior a la de los polímeros correspondientes con un espaciador metilo. Por ello, para lograr un buen endurecimiento, se requieren grandes cantidades de catalizador, conduciendo éstas a un tiempo útil de empleo insuficiente y
- 55 malas propiedades de la laca. Además, debido a la baja reactividad, sólo se pueden utilizar dimetoxisilano y trimetoxisilano, lo que no es deseable debido a la disociación del metanol durante el endurecimiento que esto conlleva.

Además, el documento DE-A-10 2005 000 823 da a conocer polímeros mixtos reticulables modificados con silano obtenidos mediante polimerización de alfa-silanos etilénicamente insaturados con otros monómeros etilénicamente insaturados. Estos polímeros mixtos se utilizan en forma de dispersiones acuosas, por ejemplo en productos de revestimiento para textiles, fibras, madera y papel y productos químicos de construcción, como enlucidos, revoques, cementos y similares. Sin embargo, no se describen productos de revestimiento basados en disolventes apróticos. En dicho documento también faltan datos sobre los catalizadores de reticulación adecuados y otros aditivos.

Por otro lado, el documento WO 2007/033786 describe productos de revestimiento que, además de polímeros con contenido en grupos silano, también contienen, como componente esencial de la invención, diésteres de ácido fosfónico y diésteres de ácido difosfónico como catalizadores de reticulación. Los polímeros con contenido en grupos silano presentan al menos 2, preferentemente al menos 3 grupos silano condensables. Preferiblemente se utilizan productos de reacción de isocianatos con aminosilanos. Estos productos de revestimiento se utilizan principalmente en el campo del lacado de automóviles. Por ello, preferiblemente se lleva a cabo un endurecimiento térmico a temperaturas elevadas, en particular de 100 a 160°C, durante un tiempo de 10 a 60 minutos.

Por último, el documento WO 04/072189 da a conocer lacas transparentes que, además de una resina de poliacrilato con contenido en grupos silano y una resina de melamina, también contienen ésteres de ácido fosfórico bloqueados o no bloqueados como catalizador de reticulación para los grupos silano. Sin embargo, en dicho documento no se describe la utilización de alfa-silanos para la producción de las resinas de poliacrilato con contenido en grupos silano, de modo que estas resinas de poliacrilato tienen una reactividad insuficiente en caso de bajas temperaturas de endurecimiento. Correspondientemente, las lacas transparentes descritas en el documento WO 04/072189 se endurecen durante 10 a 45 minutos a una temperatura entre 80 y 150°C y se emplean para la producción de lacas transparentes OEM.

Debido a las altas temperaturas de endurecimiento de los productos de revestimiento proporcionados en los documentos WO 2007/033786 y WO 04/072189, éstos no son adecuados para el campo del lacado de reparación de automóviles.

Objetivo

Así, la presente invención tenía por objetivo proporcionar productos de revestimiento que se endurecieran rápidamente en presencia de humedad también a bajas temperaturas de endurecimiento, de como máximo 90°C, en particular como máximo 60°C, es decir, que después de 30 minutos de endurecimiento a 60°C estuvieran secos al tacto. Al mismo tiempo, los productos de revestimiento debían presentar un tiempo útil de empleo ("potlife") de al menos 30 minutos, preferiblemente al menos 2 horas, a temperatura ambiente y en contacto con humedad. En este contexto, por "tiempo útil de empleo" se entiende el intervalo de tiempo dentro del cual el producto de revestimiento, después de entrar en contacto con humedad, presenta las primeras partículas de gel.

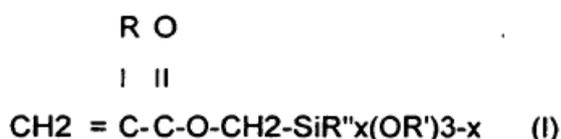
Además, los productos de revestimiento debían conducir a revestimientos con un excelente aspecto óptico general (la llamada excelente *appearance*). Por ello, los revestimientos resultantes debían estar particularmente libres de defectos superficiales y tener una alta transparencia (es decir, en particular nada de turbiedad). Además, los productos de revestimiento debían presentar la menor proporción posible de disolventes, es decir, el mayor contenido en sólidos posible.

Por último, los productos de revestimiento se debían poder producir de forma sencilla y excelentemente reproducible y no plantear ningún problema ecológico durante la aplicación de la laca. Además, preferiblemente, los productos de revestimiento debían liberar la menor cantidad posible de metanol durante su endurecimiento.

45 Solución del objetivo

En vista del objetivo arriba mencionado, se descubrió un producto de revestimiento endurecible con humedad basado en disolventes apróticos, que contiene (A) al menos un ligante con grupos alcoxisilano y (B) al menos un catalizador de reticulación, caracterizado porque

50 como ligante (A) contiene al menos un poliacrilato y/o polimetacrilato que se puede obtener utilizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados (a1) de fórmula (I)



donde

- R = hidrógeno o un grupo metilo,
 R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo,
 R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbonos con grupos
 5 oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,
 x = 0 a 2,

y que incluye como catalizador de reticulación al menos un catalizador con contenido en fósforo y nitrógeno (B).

- 10 En las reivindicaciones dependientes se indican configuraciones ventajosas del producto de revestimiento y del procedimiento según la invención.

- 15 Preferentemente, el producto de revestimiento contiene entre un 70,0 y un 99,0% en peso, preferiblemente entre un 85,0 y un 95,0% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención, de al menos un ligante (A) y/o contiene entre un 0,1 y un 10,0% en peso, preferentemente entre un 0,5 y un 5,0% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención, de al menos un catalizador (B).

- 20 Además, otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de un lacado multicapa utilizando dicho producto de revestimiento, en particular para la producción de un lacado de reparación, así como la utilización de tal procedimiento para el revestimiento de componentes interiores o exteriores de carrocerías o de componentes para la construcción de barcos y aviones o de componentes para electrodomésticos y aparatos eléctricos o de piezas de moldeo de plástico o láminas.

Preferiblemente, en el procedimiento para la producción de un lacado multicapa, sobre un sustrato, en caso dado previamente revestido, se aplica una capa de laca base pigmentada y después una capa de laca transparente, consistiendo la capa de laca transparente en una capa del producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10.

- 25 Preferentemente, el lacado multicapa es un lacado de reparación, en particular un lacado de reparación de automóviles, un lacado de vehículos industriales o un lacado de piezas de moldeo de plástico o componentes de plástico.

- 30 En vista del estado actual de la técnica, resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que los objetivos en que se basa la presente invención se pudieran resolver con ayuda del producto de revestimiento según la invención basado en disolventes apróticos.

- 35 Resulta especialmente sorprendente que los productos de revestimiento según la invención se endurezcan rápidamente en presencia de humedad - es decir, después de 30 minutos de endurecimiento a 60°C ya están secos al tacto - y que al mismo tiempo tengan un tiempo útil de empleo ("potlife") de al menos 30 minutos, preferiblemente de al menos 2 horas. Además, mediante el uso al menos proporcional de alcoxisilanos con funcionalidad acrilato o metacrilato con grupos etoxi en lugar de grupos metoxi para la producción de ligantes, se pueden proporcionar productos de revestimiento que, durante el endurecimiento, liberan la menor cantidad posible de metanol y no obstante tienen el endurecimiento rápido exigido.

- 40 Además, los productos de revestimiento según la invención producen revestimientos con un aspecto óptico general (llamado excelente *appearance*). En particular, los revestimientos resultantes están libres de defectos superficiales y tienen alta transparencia. Por otro lado, los productos de revestimiento según la invención se caracterizan por un mayor contenido en sólidos en comparación con productos de revestimiento basados en resinas de acrilato con contenido en grupos hidroxilo del mismo peso molecular.

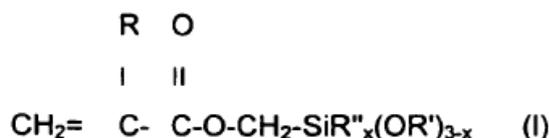
Por último, los productos de revestimiento se pueden producir de forma sencilla y excelentemente reproducible y no plantean ningún problema ecológico durante la aplicación de la laca.

- 45 **Descripción de la invención**

Ligante (A) con grupos alcoxisilano

Una característica esencial de la invención es que los productos de revestimiento contienen como ligante (A) al menos un poli(acrilato) y/o polimetacrilato que se puede obtener utilizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados (a1) de fórmula (I)

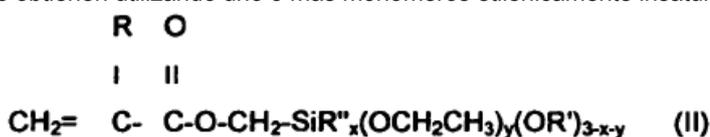
50



donde

- R = hidrógeno o un grupo metilo,
 R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, preferentemente R' = un grupo alquilo, en particular de 1 a 4 átomos de C, de forma especialmente preferente R' = etilo y/o metilo,
 R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbonos 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, en particular x = 0 a 1, de forma especialmente preferente x = 0.

- 10 Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados de fórmula (I) son alfa-metacriloximetilmetoxidimetilsilano, alfa-metacriloximetildimetoximetilsilano, alfa-metacriloximetiltrimetoxisilano, alfa-metacriloximetiletoxidimetilsilano, alfa-metacriloximetildietoximetilsilano, alfa-metacriloximetiltriisopropoxisilano, alfa-metacriloximetiltriisopropoxisilano, alfa-metacriloximetildisopropoximetilsilano, alfa-metacriloximetilisopropoxidimetilsilano, alfa-metacriloximetiltris(2-metoxi-etoxi)silano, alfa-metacriloximetilbis(2-metoxietoxi)metilsilano, alfa-metacriloxi-metiltripropoxisilano, alfa-metacriloximetildipropoximetilsilano, alfa-metacriloximetilpropoxidimetilsilano y alfa-metacriloximetil(2-metoxietoxi)-dimetilsilano, alfa-acriloximetilmetoxidimetilsilano, alfa-acriloximetildimetoxi-metilsilano, alfa-acriloximetiltrimetoxisilano, alfa-acriloximetiletoxidimetilsilano, alfa-acriloximetildietoximetilsilano, alfa-acriloximetiltriisopropoxisilano, alfa-acriloxi-metiltriisopropoxisilano, alfa-acriloximetildisopropoximetilsilano, alfa-acriloximetiltriisopropoxisilano, alfa-acriloximetiltris(2-metoxietoxi)silano, alfa-acriloximetiltripropoxisilano, alfa-acriloximetildipropoximetilsilano, alfa-acriloximetilbis(2-metoxietoxi)metilsilano, alfa-acriloximetilpropoxidimetilsilano y alfa-acriloximetil(2-metoxietoxi)dimetilsilano. Estos alfa-silanos se pueden utilizar individualmente o en forma de mezclas de 2 o más alfa-silanos para producir los ligantes con grupos alcoxisilano.
- 25 Preferentemente se utilizan ligantes que contienen grupos etoxisililo. En comparación con los ligantes que contienen grupos metoxisililo, éstos presentan la ventaja de liberar etanol durante su endurecimiento, que es toxicológicamente menos nocivo, y no metanol, que es toxicológicamente nocivo. Por consiguiente, son preferentes los productos de revestimiento que contienen como ligante (A) al menos un poliácrilato y/o polimetacrilato que se obtienen utilizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados de fórmula (II)



- 30 donde R, R' y R'' tienen el significado arriba indicado y
- x = 0 a 2, preferentemente x = 0 a 1 y de forma especialmente preferente x = 0,
 y = 1 a 3, preferentemente y = 2 a 3, y
 1 < x + y < 3, preferentemente 2 < x + y < 3.

- 35 Por consiguiente, como monómeros etilénicamente insaturados de fórmula (II) se utilizan preferentemente alfa-metacriloximetiletoxidimetilsilano, alfa-metacriloxi-metildietoximetilsilano, alfa-metacriloximetiltriisopropoxisilano, alfa-acriloximetiletoxi-dimetilsilano, alfa-acriloximetildietoximetilsilano y/o alfa-acriloximetiltriisopropoxisilano. De forma especialmente preferente se utilizan alfa-metacriloximetildietoximetilsilano, alfa-metacriloximetiltriisopropoxisilano, alfa-acriloximetildietoxi-metilsilano y/o alfa-acriloximetiltriisopropoxisilano.

- 40 En caso dado, para la preparación de los ligantes (A) a utilizar según la invención, junto con el o los monómeros insaturados (a1) de fórmula (I) y/o el o los monómeros insaturados de fórmula (II), se pueden utilizar uno o más monómeros etilénicamente insaturados adicionales. Como monómeros etilénicamente insaturados adicionales se utilizan los monómeros etilénicamente insaturados empleados habitualmente,
- 45 preferentemente monómeros etilénicamente insaturados sin hidrógeno activo.

Por ello, preferentemente se utilizan productos de revestimiento donde el ligante (A) con grupos alcoxisilano se puede obtener mediante polimerización de

(a1) uno o más monómeros etilénicamente insaturados (a1) de fórmula (I) y/o de fórmula (II),

en caso dado uno o más alquil ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (a2) y/o

5 en caso dado uno o más compuestos vinilaromáticos (a3) y/o en caso dado uno o más monómeros etilénicamente insaturados (a4) con al menos dos enlaces dobles polimerizables etilénicamente insaturados y/o en caso dado uno o más compuestos etilénicamente insaturados (a5) adicionales diferentes de los monómeros (a1) a (a4).

10 Como monómeros (a2) son particularmente adecuados alquil ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados sin hidrógeno activo, de forma especialmente preferente alquil ésteres sin ningún grupo funcional adicional, de forma totalmente preferente alquil ésteres de monoalcoholes saturados con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados. Como ejemplos de alquil ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados (a2) de este tipo se mencionan alquil y cicloalquil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, fumárico, crotonico y maleico, preferentemente de los ácidos acrílico y/o metacrílico, preferentemente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, 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, acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo.

20 Como monómeros (a3) son particularmente adecuados compuestos vinilaromáticos sin hidrógeno activo. Ejemplos de compuestos vinilaromáticos (a3) adecuados son hidrocarburos vinilaromáticos como viniltolueno, alfa-metilestireno o principalmente estireno.

25 Como monómero (a4) también son adecuados en particular compuestos etilénicamente insaturados con al menos dos enlaces dobles polimerizables etilénicamente insaturados sin hidrógeno activo. Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados (a4) adecuados con al menos dos enlaces dobles polimerizables etilénicamente insaturados son diésteres de dialcoholes saturados con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, en particular diésteres de dialcoholes saturados con los ácidos acrílico, metacrílico, fumárico, crotonico y maleico, preferiblemente con los ácidos acrílico y/o metacrílico, por ejemplo diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, triacrilato de trimetilolpropano y trimetacrilato de trimetilolpropano. Además, el monómero (a4) también puede ser un ácido policarboxílico esterificado con un alcohol insaturado que contiene un enlace doble polimerizable. Por último, como monómero (a4) también se puede utilizar un producto de reacción de un poliisocianato y un alcohol insaturado o una amina. Como ejemplo se menciona el producto de reacción de un mol de diisocianato de hexametileno y dos moles de alcohol alílico o el producto de reacción de diisocianato de isoforona y acrilato de hidroxietilo.

40 Como compuestos etilénicamente insaturados (a5) adicionales diferentes de los monómeros (a1) a (a4) se utilizan principalmente monómeros libres de silicio sin hidrógeno activo, por ejemplo nitrilos de los ácidos acrílico o metacrílico, vinil ésteres o vinil éteres. Para posibilitar una rápida absorción de agua durante la reticulación bajo la influencia de la humedad del aire, puede resultar ventajoso utilizar como comonómero (a5) adicional a los monómeros etilénicamente insaturados (a1) a (a4) hasta un 10% en peso, con respecto a la suma de (a1) a (a5), de una amida de ácido carboxílico etilénicamente insaturada. Como ejemplos de amidas de ácido carboxílico adecuadas se mencionan: acrilamida, metacrilamida, diamida de ácido itacónico, α -etilacrilamida, amida de ácido crotonico, amida de ácido fumárico y diamida de ácido maleico.

45 Son especialmente preferentes aquellos productos de revestimiento donde el ligante (A) con grupos alcoxisilanos se puede obtener por polimerización de

50 (a1) entre un 10 y un 50% en peso, preferentemente entre un 15 y un 40% en peso, de forma especialmente preferente entre un 20 y un 35% en peso, de uno o más monómeros etilénicamente insaturados (a1) de fórmula (I) y/o de fórmula (II),
 (a2) entre un 15 y un 85% en peso, preferentemente entre un 25 y un 60% en peso, de uno o más alquil ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados,
 (a3) entre un 0 y un 50% en peso, preferentemente entre un 10 y un 30% en peso, de uno o más compuestos vinilaromáticos,
 (a4) entre un 0 y un 20% en peso, preferentemente entre un 0 y un 10% en peso, de uno o más monómeros etilénicamente insaturados con al menos dos enlaces dobles polimerizables etilénicamente insaturados, y
 55 (a5) entre un 0 y un 40% en peso, preferentemente entre un 0 y un 20% en peso, de uno o más compuestos etilénicamente insaturados adicionales diferentes de los monómeros (a1) a (a4),

siendo la suma de las proporciones en peso de los monómeros (a1) a (a5) igual al 100% en peso en cada caso.

5 En general, los polioles de poliacrilato totalmente preferentes según la invención son copolímeros y preferentemente tienen pesos moleculares promedio en peso M_w entre 1.000 y 20.000u (dalton), en particular entre 1.500 y 10.000u (dalton), medidos en cada caso mediante cromatografía de filtración en gel (GPC) contra un patrón de metacrilato de polimetilo.

10 La polimerización por radicales para la preparación de los ligantes con grupos alcoxisilano se lleva a cabo normalmente en un disolvente orgánico a temperaturas de 80 - 180°C, preferentemente de 90 - 160°C. Ventajosamente, la polimerización por radicales para la preparación del polímero que contiene grupos alcoxisilano se lleva a cabo de modo que resulta una solución polimérica con un contenido en sólidos del 40 al 85% en peso.

15 Como disolventes para la polimerización radical entran en consideración disolventes no reactivos, tales como ésteres, por ejemplo acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo; éter-ésteres, por ejemplo acetato de metoxipropilo o acetato de butilglicol; cetonas como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona o ciclohexanona; éteres; hidrocarburos aromáticos, alifáticos, aralifáticos y/o cicloalifáticos y cetonas, así como mezclas de los disolventes mencionados. Preferiblemente se utiliza acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, nafta disolvente y/o xileno.

20 La reacción de polimerización se lleva a cabo habitualmente en presencia de un iniciador y en caso dado en presencia de un regulador de polimerización sin grupos OH o NH activos, utilizándose preferentemente mercaptosilanos como reguladores. Los compuestos descritos en la solicitud de patente internacional WO 88/02010 son ejemplos de reguladores adecuados.

25 Como iniciadores entran en consideración azoiniciadores, por ejemplo azobisisobutironitrilo. En caso de emplearse una proporción baja o nula de monómeros etilénicamente poliinsaturados (a4), se utilizan principalmente peroxiésteres como iniciadores. Como ejemplos se mencionan peróxido de di-terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo. Evidentemente también se pueden utilizar azoiniciadores con grupos silicio reactivos, tal como se describen por ejemplo en los documentos EP-A-159 715 y EP-A-159 716.

30 Los ligantes (A) con grupos alcoxisilano se utilizan en los productos de revestimiento según la invención preferentemente en una cantidad del 70,0 al 99,0% en peso, de forma especialmente preferente del 85,0 al 95,0% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención. Además, los productos de revestimiento según la invención contienen normalmente entre un 20 y un 45% en peso, en particular entre un 30 y un 40% en peso, en cada caso con respecto al peso total del producto de revestimiento, de uno o más disolventes, indicándose la cantidad de disolventes sin tener en cuenta los diluyentes reactivos.

35 **Catalizador (B)**

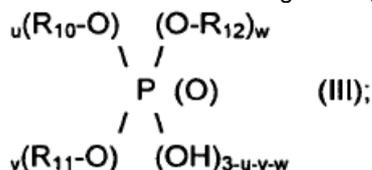
Como catalizador (B) se utilizan catalizadores que contienen fósforo y nitrógeno. También se pueden emplear mezclas de dos o más catalizadores (B) diferentes.

40 Como ejemplos de catalizadores con contenido en fósforo (B) bloqueados con amina se mencionan: diésteres de ácido fosfónico sustituidos bloqueados con amina y/o diésteres de ácido difosfónico sustituidos bloqueados con amina, preferentemente del grupo consistente en diésteres de ácido fosfónico acíclicos bloqueados con amina, diésteres de ácido fosfónico cíclicos bloqueados con amina, diésteres de ácido difosfónico acíclicos bloqueados con amina y diésteres de ácido difosfónico cíclicos bloqueados con amina y/o diésteres de ácido fosfónico bloqueado con amina y/o monoésteres de ácido fosfónico sustituidos bloqueados con amina y/o triésteres de ácido fosfónico sustituidos bloqueados con amina. Por ejemplo, en la solicitud de patente DE-A-102005045228 se describen diésteres de ácido fosfónico y diésteres de ácido difosfónico no bloqueados de este tipo, adecuados para la preparación de los catalizadores bloqueados con amina (B) correspondientes.

50 Preferentemente, el producto de revestimiento contiene como catalizador (B) al menos un diéster de ácido fosfónico y/o un diéster de ácido difosfónico y/o un monoéster de ácido fosfónico y/o un diéster de ácido fosfónico sustituido bloqueado con amina terciaria saturado, principalmente fosfato de bis-2-etilhexilo bloqueado con amina, en especial fosfato de bis-2-etilhexilo bloqueado con trietilamina y/o 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano.

55 En los productos de revestimiento según la invención se utilizan preferentemente catalizadores o mezclas de diferentes catalizadores que, en caso dado bajo adición de disolventes correspondientes, presentan una solubilidad suficiente en los productos de revestimiento, de modo que se evita la cristalización del catalizador.

No obstante, para la preparación de los catalizadores con contenido en fósforo bloqueados con amina (B) se utilizan principalmente monoésteres de ácido fosfórico, diésteres de ácido fosfórico y triésteres de ácido fosfórico sustituidos, preferentemente del grupo consistente en monoésteres de ácido fosfórico acíclicos, diésteres de ácido fosfórico acíclicos y diésteres de ácido fosfórico cíclicos, así como triésteres de ácido fosfórico acíclicos. En este contexto, los diésteres de ácido fosfórico acíclicos (B) y triésteres de ácido fosfórico acíclicos se seleccionan principalmente de entre el grupo consistente en diésteres de ácido fosfórico acíclicos (B) y triésteres de ácido fosfórico acíclicos de fórmula general (III):



donde

10 $u = 0$ a 3 , $v = 0$ a 3 , $w = 0$ a 3 y $u+v+w \leq 3$ y

los grupos R_{10} , R_{11} y R_{12} se seleccionan de entre el grupo consistente en:

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

y además también pueden representar hidrógeno (esterificación parcial).

Como ejemplos de ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina adecuados como catalizadores (B) se mencionan fosfato de tributilo bloqueado con amina, fosfato de tris(2-etilhexilo) bloqueado con amina, fosfato de bis(2-etilhexilo) bloqueado con amina, fosfato de 2-etilhexilo bloqueado con amina, fosfato de tris(butoxietilo) bloqueado con amina, fosfato de tris(lauriltriethylenglicol) bloqueado con amina, fosfato de bis(lauriltriethylenglicol) bloqueado con amina, fosfato de mono(lauriltriethylenglicol) bloqueado con amina, fosfato de dihexadecilo bloqueado con amina, fosfato de diisononilo bloqueado con amina, fosfato de monoisododecilo bloqueado con amina y alquilfosfatos comerciales de uso habitual bloqueados con amina, por ejemplo Korantin SMK bloqueado con amina de la firma BASF SE.

Preferentemente, como catalizador (B) se utilizan monoésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina y diésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina, en particular fosfatos alquilo (C_2 a C_{18}) bloqueados con amina, por ejemplo fosfato de dibutilo bloqueado con amina, fosfato de bis(2-etilhexilo) bloqueado con amina, fosfato de 2-etilhexilo bloqueado con amina, fosfato de dihexadecilo bloqueado con amina, fosfato de diisononilo bloqueado con amina, fosfato de monoisododecilo bloqueado con amina, preferentemente fosfatos de alquilo (C_6 a C_{10}) bloqueados con amina y mezclas de dos o más de los catalizadores arriba mencionados. En este contexto, principalmente se utilizan monoetilhexil ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina, dietilhexil ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina, fenil ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina y mezclas de dichos catalizadores, de forma totalmente preferente bis(2-etilhexil) éster de ácido fosfórico bloqueado con amina.

Como ejemplos de aminas con las que bloquear los ésteres de ácido fosfórico o de ácido fosfónico se pueden mencionar principalmente aminas terciarias, por ejemplo aminas bicíclicas, por ejemplo diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), dimetildodecilamina o trietilamina. De forma especialmente preferente, para bloquear los catalizadores con contenido en fósforo se utilizan aminas terciarias que aseguran una buena eficacia del catalizador bajo condiciones de endurecimiento de como máximo 90°C y que preferentemente tienen un punto de ebullición $< 100^\circ\text{C}$ a una presión de 1013,25 mbar. Por ello, de forma totalmente preferente se utiliza trietilamina para bloquear los catalizadores con contenido en fósforo.

También existen en el comercio determinados catalizadores de ácido fosfórico bloqueados con amina (por ejemplo los tipos Nacure de la firma King Industries). Por ejemplo, como catalizador especialmente adecuado basado en un éster parcial de ácido fosfórico bloqueado con amina se puede mencionar el producto Nacure 4167 de la firma King Industries.

Los catalizadores se utilizan preferentemente en proporciones de entre el 0,1 y el 10,0% en peso, de forma especialmente preferente en proporciones entre el 0,5 y el 5,0% en peso, de forma totalmente preferente en proporciones entre el 0,5 y el 3,0% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención. En este contexto, una menor eficacia del catalizador se puede compensar en parte utilizando cantidades correspondientemente mayores.

5 **Monoalcohol alifático (C)**

Preferentemente, los productos de revestimiento según la invención también contienen uno o más monoalcoholes alifáticos (C) diferentes del disolvente, ya que con esta adición se prolonga el tiempo útil de empleo de los productos de revestimiento. Como ejemplos de monoalcoholes adecuados (C) se mencionan en particular monoalcoholes primarios alifáticos de 2 a 4 átomos de carbono, por ejemplo etanol, propanol y n-butanol. Preferiblemente se utilizan n-propanol y/o n-butanol.

El componente (C) se utiliza preferentemente en una cantidad de entre el 0 y el 20,0% en peso, en particular en una cantidad entre el 0,5 y el 10,0% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención.

15 **Otros componentes del producto de revestimiento**

En caso dado, los productos de revestimiento pueden contener además uno o más diluyentes reactivos. Diluyentes reactivos adecuados son, por ejemplo, compuestos monoméricos y/u oligoméricos con contenido en grupos silano, en particular silanos carbamato funcionales y/o silanos vinil funcionales. Como ejemplos de diluyentes reactivos adecuados se mencionan carbamato de N-trimetoxisililmetil-O-metilo y carbamato de N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilo, vinildimetoximetilsilano, viniltrióxidosilano, viniltrimetoxisilano y viniltris(2-metoxietoxi)silano.

Los diluyentes reactivos se utilizan preferentemente en una cantidad del 0 al 20% en peso, en particular en una cantidad del 0,5 al 10,0% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención.

En general, los productos de revestimiento contienen menos de un 5% en peso, en particular menos de un 2% en peso de isocianato, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención, y de forma especialmente preferente no contienen isocianato. Además, en general, los productos de revestimiento según la invención contienen menos de un 5% en peso, en particular menos de un 2% en peso de resina aminoplástica, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención, y de forma especialmente preferente no contienen resina aminoplástica.

Además, el producto de revestimiento según la invención puede contener al menos un aditivo para laca habitual y conocido en cantidades eficaces, es decir, preferentemente en cantidades de hasta un 30% en peso, de forma especialmente preferente hasta un 25% en peso y en particular hasta un 20% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento.

Ejemplos de aditivos para laca adecuados son:

- en particular absorbentes UV;
- en particular productos fotoprotectores como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
- captadores de radicales;
- 40 – aditivos de deslizamiento (*slip*);
- antiespumantes;
- humectantes como siloxanos, compuestos con contenido en flúor, semiésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- agentes de adherencia como triciclododecanodimetanol;
- 45 – 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 Römp Lexikon "Lacke und Druckfarben", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- 50 – aditivos de control de reología, como los aditivos 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
- 55 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;
- y/o productos de apresto ignífugo.

Preferentemente, el producto de revestimiento es transparente.

- 5 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 a utilizar para ello.

- 10 La obtención de los productos de revestimiento según la invención se lleva a cabo siguiendo los métodos habituales, procesando el ligante que contiene grupos alcoxisilano (A), el disolvente orgánico, en caso dado el monoalcohol alifático (C) y aditivos y adyuvantes mediante mezcla y en caso dado dispersión para obtener una masa de revestimiento, y añadiendo y mezclando el catalizador (B) poco antes de su utilización.

Aplicación y endurecimiento de los productos de revestimiento y utilización de los revestimientos resultantes

- 15 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 inmersión, vertido, impregnación, aplicación gota a gota o aplicación 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.

- 20 Preferentemente se utilizan métodos de aplicación por pulverización, por ejemplo pulverización por aire a presión, pulverización sin aire, de alta rotación, aplicación por pulverización electrostática (ESTA), aplicación por pulverización neumática con una pistola pulverizadora, siendo especialmente preferente la aplicación por pulverización neumática con una pistola pulverizadora.

- 25 El endurecimiento de los productos de revestimiento según la invención no presenta ninguna particularidad, sino que puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas hasta 200°C. En caso de utilizar los productos de revestimiento para el lacado de reparación de automóviles o para el revestimiento de componentes de plástico, el endurecimiento tiene lugar a temperatura ambiente o a temperaturas ligeramente elevadas, de como máximo 90°C, en particular como máximo 60°C. El endurecimiento térmico a temperaturas de como máximo 90°C puede tener lugar con los dispositivos usuales y conocidos, como sopladores calefactores y radiadores calefactores que irradian en el infrarrojo cercano y lejano. Las temperaturas utilizadas y la duración del calentamiento se rigen por las necesidades de cada caso individual, en particular por la reactividad de los componentes endurecibles térmicamente, y pueden ser elegidas y ajustadas fácilmente por los especialistas basándose en sus conocimientos técnicos generales y su capacidad profesional.

- 35 Ventajosamente, el endurecimiento tiene lugar a una temperatura de 20 a 90°C, preferentemente de 40 a como máximo 60°C, durante un tiempo de 1 minuto a 10 horas, de forma especialmente preferente de 20 minutos a 5 horas.

- 40 Gracias al endurecimiento a bajas temperaturas, los productos de revestimiento descritos son particularmente adecuados para el lacado de reparación de carrocerías de turismos, incluyendo el lacado de reparación de lacados originales en línea y/o para el revestimiento de piezas de moldeo de plástico o piezas de montaje de plástico para carrocerías de turismos, en particular para carrocerías de turismos de gama alta, por ejemplo para la producción de techos, tapas de maletero, capós de motor, guardabarras, parachoques, alerones traseros, apoyapiés, molduras protectoras, revestimientos laterales y similares. Pero también se pueden utilizar para el lacado original de carrocerías de medios de transporte (en particular vehículos a motor como motocicletas, autobuses, camiones o turismos) o de partes de los mismos, o de componentes para la construcción de barcos y aviones, el lacado en serie de automóviles; para el revestimiento de interiores y exteriores de edificios; muebles, ventanas y puertas; piezas moldeadas de plástico, en particular CD y ventanas; piezas industriales pequeñas, bobinas, recipientes y embalajes; electrodomésticos; componentes de aparatos domésticos y eléctricos, láminas; componentes ópticos, electrotécnicos y mecánicos, y de cuerpos huecos de vidrio y objetos de uso diario.

- 50 Los productos de revestimiento según la invención proporcionan nuevos revestimientos endurecidos, en particular lacados de reparación, con un excelente aspecto óptico general (denominado excelente "appearance"). En particular, los revestimientos resultantes están libres de defectos superficiales y tienen una alta transparencia. Además, los productos de revestimiento se caracterizan por un endurecimiento rápido en presencia de humedad y al mismo tiempo tienen un tiempo útil de empleo ("potlife") de al menos 30 minutos, en particular al menos 2 horas. Además, mediante el uso al menos proporcional de alcoxisilanos con

funcionalidad acrilato o metacrilato con grupos etoxi en lugar de grupos metoxi para la producción de los ligantes, se pueden proporcionar productos de revestimiento que, durante el endurecimiento, liberan la menor cantidad posible de metanol y no obstante se endurecen de la forma rápida exigida.

Ejemplos

5 1. Producción de los ligantes A1 a A3 que contienen grupos alcoxisilano (según la invención) y del ligante A4 (comparativo)

En un recipiente de acero fino de 4 l de pared doble, calentable mediante termostato de circulación de aceite, equipado con termómetro, agitador de ancla, 2 embudos de adición y refrigerador de reflujo, se introduce el disolvente indicado en la Tabla 1 para la polimerización (= carga previa). En uno de los embudos de adición se dispone la mezcla de monómeros indicada en la Tabla 1 y en el segundo embudo de adición se dispone la solución de iniciador indicada en la Tabla 1. La carga previa se calienta a una temperatura de polimerización de 145°C. Después de alcanzar la temperatura de polimerización, en primer lugar se comienza la alimentación de iniciador. Quince minutos después del comienzo de la alimentación de iniciador, comienza la alimentación de los monómeros (duración 240 minutos). La alimentación de iniciador se ajusta de modo que, una vez finalizada la alimentación de monómeros, continúa durante otros 30 minutos. Después de finalizar la alimentación de iniciador, la mezcla se agita durante otras 2 horas a 145°C.

Tabla 1 Componentes para la preparación de los ligantes (A1) a (A4)

		Ejemplo 1 (A1)	Ejemplo 2 (A2)	Ejemplo 3 (A3)	Ej. Comp. 1 (A4)
	Componente	Partes en peso	Partes en peso	Partes en peso	Partes en peso
Carga previa	Nafta disolvente	42,0	42,0	42,0	42,0
Mezcla de monómeros	Acrilato de n-butilo	15,0	15,0	15,0	15,0
	Metacrilato de n-butilo	10,0	10,0	10,0	10,0
	Metacrilato de metilo	20,0	20,0	20,0	20,0
	Estireno	25,0	25,0	25,0	25,0
	Genosil XL 36 ¹⁾ (metacrililoioximetil-trietoxisilano)	30,0			
	Genosil XL 34 ²⁾ (metacrililoioximetil metildietoxisilano)		30,0		
	Genosil XL 33 ³⁾ (metacrililoioximetil-trimetoxisilano)			30,0	
Solución de iniciador	3-metacrililoixipropil-trietoxisilano ⁴⁾				30
	Peróxido de di-terc-butilo	3,0	3,0	3,0	3,0
	Nafta disolvente	12,0	12,0	12,0	12,0

Aclaraciones a la Tabla 1:

¹⁾ Metacrililoioximetiltriethoxisilano comercial de la firma Wacker-Chemie AG; ²⁾ (Metacrililoioximetil)metildietoxisilano comercial de la firma Wacker-Chemie AG; ³⁾ Metacrililoioximetiltrimetoxisilano comercial de la firma Wacker-Chemie AG; ⁴⁾ Producto comercial de Shin-Etsu Chemical Ltd. Japón

Tabla 2 Índices característicos de los ligantes (A1) a (A4)

Ligante	Ejemplo 1 (A1)	Ejemplo 2 (A2)	Ejemplo 3 (A3)	Ejemplo comp. V1 (A4)
Contenido en sólidos 1 h 130°C	65,6%	66,1	66,6	65,4
Índice de acidez [mgKOH/g]	0,9	1,2	0,8	0,4
Viscosidad ICI placa-cono ⁵⁾	12,4	13,2	10,4	19,3
M _n ⁶⁾ (dalton)	3876 u	3449 u	3041 u	3977 u
M _w ⁶⁾ (dalton)	22568 u	15567 u	6945 u	13650 u

Aclaraciones a la Tabla 2:

⁵⁾ Viscosidad medida a 22°C con viscosímetro ICI de placa-cono después de producir el ligante con el contenido en sólidos indicado en la Tabla 1 ("viscosidad de producción"); ⁶⁾ Medido por cromatografía de filtración en gel (GPC) con patrón de polimetilmetacrilato.

2. Producción del producto de revestimiento según la invención de los ejemplos 1 a 3 y del producto de revestimiento del ejemplo comparativo V1, y revestimientos producidos con los mismos

A partir de los componentes indicados en la Tabla 3 se producen, mediante mezcla, los productos de revestimiento de los ejemplos 1 a 3 según la invención y del ejemplo comparativo V1. Después, los productos de revestimiento así obtenidos se aplican directamente sobre 2 placas de vidrio en cada caso, con una rasqueta de caja, a un espesor de película húmeda de aproximadamente 100 µm. Una de las placas de vidrio se conserva a temperatura ambiente y la otra se seca durante 30 minutos a 60°C en un horno de ventilación forzada, después de 15 minutos de ventilación. La evaluación de las lacas se lleva a cabo de acuerdo con los siguientes criterios:

10 Tiempo útil de empleo ("potlife"):

Se evalúa cuándo la laca presenta las primeras partículas de gel.

Sequedad al tacto con el test Zapon-Tack (ZTT):

Una tira de aluminio con un espesor de aproximadamente 0,5 mm, una anchura de 2,5 cm y una longitud de aproximadamente 11 cm se dobla en un ángulo de 110° de tal modo que se forma una superficie de 2,5 x 2,5 cm. El lado largo de la chapa se dobla aproximadamente 15° después de otros 2,5 cm de modo que la chapa se mantiene justo en equilibrio mediante un peso de 5 g dispuesto centrado sobre la superficie cuadrada. Para medir la sequedad al tacto según ZTT, la chapa doblada se coloca sobre la película de laca y se carga durante 30 segundos con un peso de 100 g. Una vez retirado el peso, la laca se considera seca al tacto cuando el ángulo de la chapa cae en un plazo de 5 s. El test se repite a intervalos de 15 minutos. Antes de aplicar el test, la pegajosidad de la película de laca se evalúa cualitativamente por contacto.

Dureza pendular:

La dureza de las películas de laca se determina mediante amortiguación pendular de acuerdo con Koenig según DIN 53157. Se indican las oscilaciones del péndulo.

25

Tabla 3 Composición de los productos de revestimiento en partes en peso y resultados de ensayo del revestimiento resultante

Comp.	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comp. V1
Ligante (A1)	18,3			
Ligante (A2)		18,3		
Ligante (A3)			18,3	
Ligante (A4)				18,3
Propanol	1,0	1,0	1,0	1,0
Acetato de butilo	0,3	0,3	0,3	0,3
Nacure 4167 ¹⁾	0,36	0,36	0,36	0,36
Potlife	> 6 h	> 5 h	38 min	2 h 30 min
(ZTT) TA ²⁾	2 h 50 min	4 h 50 min	2 h 42 min	4 h
(ZTT) 30' 60°C ³⁾	5 min	5 min	5 min	5 min
Dureza pendular 1 día TA ⁴⁾	47	40	54	27
Dureza pendular 3 días TA ⁵⁾	62	52	69	46
Dureza pendular 7 días TA ⁶⁾	107	57	86	52
Dureza pendular 1 día secado 30' 60°C ⁷⁾	84	60	85	51
Dureza pend. 3 días secado 30' 60°C ⁸⁾	113	66	100	64
Dureza pend. 7 días secado 30' 60°C ⁹⁾	132	68	115	66

Aclaraciones a la Tabla 3:

¹⁾ Catalizador comercial de la firma King Industries basado en un éster parcial de ácido fosfórico bloqueado con amina, al 25% en isopropanol; ²⁾ Medición de la sequedad al tacto con el test Zapon-Tack manteniendo el revestimiento a temperatura ambiente; ³⁾ Medición de la sequedad al tacto con el test Zapon-Tack. Endurecimiento 30 minutos a 60°C y posterior mantenimiento a temperatura ambiente; ⁴⁾ Medición de la dureza pendular después de conservar el revestimiento 1 día a temperatura ambiente; ⁵⁾ Medición de la dureza pendular después de conservar el revestimiento 3 días a temperatura ambiente; ⁶⁾ Medición de la dureza pendular después de conservar el revestimiento 7 días a temperatura ambiente.; ⁷⁾ Medición de la dureza pendular después de endurecer el revestimiento durante 30 minutos a 60°C y conservarlo después 1 día a temperatura ambiente; ⁸⁾ Medición de la dureza pendular después de endurecer el revestimiento durante 30 minutos a 60°C y conservarlo después 3 días a temperatura ambiente; ⁹⁾ Medición de la dureza pendular después de endurecer el revestimiento durante 30 minutos a 60°C y conservarlo después 7 días a temperatura ambiente.

Descripción de los resultados de los ensayos:

5 La comparación de los ejemplos muestra claramente la influencia de los monómeros con grupos alcoxisililo utilizados para la producción de los ligantes. Por ejemplo, la comparación del ejemplo 1 con el ejemplo comparativo V1 muestra que los alfa-silanos presentan una reactividad claramente mayor que la de los gamma-silanos comparables. Esto se puede ver principalmente al alcanzar la sequedad al tacto (test ZTT) y la mayor dureza final después de 7 días de almacenamiento.

10 A pesar de esta alta reactividad de los alfa-silanos, de acuerdo con la invención se pueden proporcionar productos de revestimiento con un tiempo útil de empleo suficiente, tal como muestran los ejemplos 1 a 3 según la invención.

15 Además, debido a la mayor reactividad de los alfa-silanos, de acuerdo con la invención se pueden proporcionar productos de revestimiento que durante el endurecimiento no liberan metanol, toxicológicamente nocivo, sino que, usando los alfa-etoxisilanos, durante el endurecimiento se disocia particularmente etanol. A pesar de la reactividad teóricamente menor de los grupos etoxisililo, estos productos de revestimiento basados en alfa-etoxisilanos presentan una reactividad sorprendentemente alta en comparación con los grupos metoxisililo y correspondientemente también un buen endurecimiento a temperatura ambiente, tal como muestran los ejemplos 1 y 2 según la invención.

20 **3. Producción de los productos de revestimiento según la invención de los ejemplos 4 a 6 y de los productos de revestimiento de los ejemplos comparativos V2 a V7, y revestimientos producidos a partir de los mismos**

A partir de los componentes indicados en la Tabla 4 se producen, mediante mezcla, los productos de revestimiento de los ejemplos 4 a 6 según la invención y de los ejemplos comparativos V2 a V7. Las soluciones de catalizador utilizadas se obtienen de la siguiente manera:

Preparación de la sal de catalizador K1 (fosfato de bis-2-etilhexilo bloqueado con trietilamina):

25 En un matraz de tres bocas de 100 ml con imán agitador, termómetro interior y embudo de adición se cargan 14,68 g de trietilamina, 13,75 g de metil isobutil cetona y 27,32 g de acetato de etilo. Después se añaden lentamente gota a gota bajo agitación y enfriamiento 44,25 g de fosfato de bis-2-etilhexilo de modo que la temperatura no supera 50°C. La mezcla se mantiene durante otras 2 horas a 50°C y a continuación se retiran por destilación los disolventes de proceso en un rotavapor y el residuo se disuelve con isopropanol hasta un contenido en sólidos del 25%.

Preparación de la sal de catalizador K2 (fosfato de bis-2-etilhexilo bloqueado con DABCO):

35 En un matraz de tres bocas de 100 ml con imán agitador, termómetro interior y embudo de adición se cargan 13,25 g de diazabiclo[2.2.2]octano (DABCO), 16,9 g de metil isobutil cetona y 33,59 g de acetato de etilo. Después se añaden lentamente gota a gota bajo agitación y enfriamiento 36,26 g de fosfato de bis-2-etilhexilo de modo que la temperatura no supera 50°C. La mezcla se mantiene durante otras 2 horas a 50°C y a continuación se retiran por destilación los disolventes de proceso en un rotavapor y el residuo se disuelve con isopropanol hasta un contenido en sólidos del 25%.

Tabla 4 Composición de los productos de revestimiento en partes en peso y resultados de los ensayos de los revestimientos resultantes

Comp.	Ej. 4	Ej. 5	Ej.6	Ej. c. V2	Ej. c. V3	Ej. c. V4	Ej. c. V5	Ej. c. V6	Ej. c. V7
BM (A1) ¹⁾	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3	18,3

ES 2 442 748 T3

Comp.	Ej. 4	Ej. 5	Ej.6	Ej. c. V2	Ej. c. V3	Ej. c. V4	Ej. c. V5	Ej. c. V6	Ej. c. V7
Propanol	1	0	1	1	1	1	1	1	1
Acetato de butilo	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Cat. K1 ²⁾	0,36	0,36							
Cat. K2 ³⁾			0,36						
DBTL ⁴⁾				0,36					
Trietilamina					0,09				
DABCO ⁵⁾						0,36			
DBN ⁶⁾							0,09		
DBU ⁷⁾								0,09	
Fosfato ⁸⁾									0,09
<i>Potlife</i>	4h 4min	2h 30min	>7h	5 min	4h 12min	2h 44min	3 min	5 min	2h 47min
(ZTT)	2h 52min	> 5h	>6h	>4h	>4h	>4h	120min	120min	180
PD 1 día TA ⁹⁾	103	46	28	49	10	65	66	62	83
PD 7 días TA ¹⁰⁾	126	122	75	75	13	114	100	101	101
PD 1 día 30' 60°C ¹¹⁾	86	66	45	64	6	61	100	90	114
PD 7 días 30' 60°C ¹²⁾	100	103	81	78	15	111	111	110	125
Aspecto ¹³⁾	e. o.	e. o.	e. o.	e. o.	e. o.	T. ¹⁴⁾	Est. ¹⁵⁾	Est. ¹⁵⁾	Est. ¹⁵⁾

Aclaraciones a la Tabla 4:

¹⁾ Ligante A1 descrito en la Tabla 1; ²⁾ Solución de catalizador al 25% K1 arriba descrita de un fosfato de bis-2-etilhexilo bloqueado con trietilamina; ³⁾ Solución de catalizador al 25% K2 arriba descrita de un fosfato de bis-2-etilhexilo bloqueado con DABCO; ⁴⁾ DBTL = dilaurato de dibutilestano; ⁵⁾ DABCO = 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano; ⁶⁾ DBN = 1,5-siazabicyclo[4.3.0]-non-5-eno; ⁷⁾ DBU = 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno; ⁸⁾ Fosfato de bis(2-etilhexilo); ⁹⁾ Medida de la dureza pendular después de mantener el revestimiento durante 1 día a temperatura ambiente; ¹⁰⁾ Medición de la dureza pendular después de mantener el revestimiento durante 7 días a temperatura ambiente; ¹¹⁾ Medición de la dureza pendular después de endurecer el revestimiento durante 30 minutos a 60°C y mantener después el revestimiento durante 1 día a temperatura ambiente; ¹²⁾ Medición de la dureza pendular después de endurecer el revestimiento durante 30 minutos a 60°C y mantener después el revestimiento durante 7 días a temperatura ambiente; ¹³⁾ Evaluación visual; ¹⁴⁾ Ligera turbiedad visible, comienzo de cristalización.; ¹⁵⁾ Los revestimientos presentan después del endurecimiento estructuras superficiales no deseadas.

Descripción de los resultados de los ensayos:

5 La comparación de los ejemplos 4 y 6 y los ejemplos comparativos V2 a V7 muestra claramente la influencia de los catalizadores utilizados en las propiedades de los productos de revestimiento y los revestimientos producidos a partir de éstos.

10 Por ejemplo, la utilización según la invención de ésteres parciales de ácido fosfórico bloqueados con amina de acuerdo con los ejemplos 4 y 6 según la invención conduce a productos de revestimiento que muestran un buen endurecimiento y al mismo tiempo una *potlife* larga: más de 2 horas. Además se obtienen revestimientos según la invención con una alta dureza y un excelente aspecto óptico general. La utilización de ésteres parciales de ácido fosfórico bloqueados con trietilamina de acuerdo con el ejemplo 4 según la invención es preferible en comparación con la utilización de ésteres parciales de ácido fosfórico bloqueados con DABCO según el ejemplo 6, ya que de este modo se obtiene un endurecimiento claramente mejor y no obstante una excelente *potlife*.

15 La utilización de DBTL, que además es menos deseable por motivos toxicológicos, conduce a productos de revestimiento con una *potlife* totalmente insuficiente, como muestra el ejemplo comparativo V2.

La utilización exclusiva de diferentes aminas también conduce a productos de revestimiento o a revestimientos con propiedades inaceptables.

20 Por ejemplo, la utilización de trietilamina según el ejemplo comparativo V3 conduce a productos de revestimiento que presentan un endurecimiento totalmente insuficiente. Incluso en caso de un secado forzado de 30 minutos a 60°C y posterior mantenimiento a temperatura ambiente durante 7 días, la dureza pendular

del ejemplo comparativo V3 es demasiado baja y permite deducir que sólo se ha producido un endurecimiento mínimo (si es que se puede hablar de endurecimiento), que de ningún modo es aceptable.

La utilización de aminas cíclicas según los ejemplos comparativos V4 a V6 como catalizador conduce a productos de revestimiento que presentan un buen endurecimiento, pero las propiedades ópticas de los productos de revestimiento o de los revestimientos resultantes no son aceptables. Por ejemplo, la utilización de DABCO según el ejemplo comparativo V4 conduce a productos de revestimiento demasiado turbios, mientras que tanto la utilización de DBN según el ejemplo comparativo V5 como la utilización de DBU según el ejemplo comparativo V6 conducen a revestimientos con una marcada estructura superficial. Además, la utilización de DBN y DBU como catalizador conduce a productos de revestimiento que presentan una *potlife* totalmente insuficiente.

Por último, la utilización de ésteres parciales de ácido fosfórico no bloqueados con aminas conduce a productos de revestimiento con un buen endurecimiento y una buena *potlife*, pero en este caso también se obtienen revestimientos no aceptables con una marcada estructura superficial, como muestra el ejemplo comparativo V7.

4. Producción de los ligantes que contienen grupos alcoxisilano A5 y A6 (según la invención)

La producción de los ligantes A5 y A6 a partir de los componentes indicados en la Tabla 5 se lleva a cabo de forma análoga a la producción de los ligantes A1 a A4, pero en la producción de los ligantes A6 la temperatura de polimerización y la temperatura de la polimerización posterior es sólo de 140°C en lugar de 145°C como en la producción de los ligantes A1 a A5.

Tabla 5 Componentes utilizados para la producción de los ligantes A5 y A6

		Ejemplo 7 (A5)	Ejemplo 8 (A6)
	Temperatura de polimerización	145°C	140°C
	Componente	Partes en peso	Partes en peso
Carga previa	Nafta disolvente	42,0	--
	Acetato de 1-metoxi-2-propilo	-	50,0
Mezcla de monómeros	Acrilato de n-butilo	15,0	20,0
	Metacrilato de n-butilo	10,0	--
	Metacrilato de metilo	20,0	20,0
	Metacrilato de isobornilo	15,0	-
	Metacrilato de ciclohexilo	10,0	-
	Dimetacrilato de hexanodiol	--	10
	Estireno	--	10,0
	Geniosil XL 36 ¹⁾ (metacrililoil-oximetiltriethoxisilano)	30,0	30,0
Solución de iniciador	Peróxido de di-terc-butilo	3,0	8,0
	Nafta disolvente	12,0	--
	Acetato de 1-metoxi-2-propilo	--	32,0

Aclaraciones a la Tabla 5:

¹⁾ Metacrililoiloximetiltriethoxisilano comercial de la firma Wacker-Chemie AG

Tabla 6 Índices característicos de los ligantes (A5) y (A6)

Ligante	Ejemplo 7 (A5)	Ejemplo 8 (A6)
Contenido de sólidos 1 h 130°C	65,4%	60,86%
Viscosidad ICI placa-cono ¹⁾	2,6 mPa·s	2,2 mPa·s
M _n ²⁾	1709 dalton	3112 dalton
M _w ²⁾	6860 dalton	117690 dalton

Aclaraciones a la Tabla 6:

¹⁾ Viscosidad medida a 23°C con viscosímetro ICI de placa-cono después de la producción del ligante con el contenido de sólidos indicado en la Tabla 5 ("viscosidad de producción"); ²⁾ Medido por cromatografía de filtración en gel (GPC) contra patrón de polimetilmetacrilato.

5. Producción de los productos de revestimiento según la invención de los Ejemplos 7 a 10 y los revestimientos producidos a partir de los mismos

A partir de los componentes indicados en la Tabla 7 se producen, mediante mezcla, los productos de revestimiento de los ejemplos 7 a 10 según la invención. Después, los productos de revestimiento así obtenidos se aplican directamente sobre 2 placas de vidrio en cada caso, con una rasqueta de caja, a un

espesor de película húmeda de aproximadamente 100 µm. Una de las placas de vidrio se conserva a temperatura ambiente y la otra se seca durante 30 minutos a 60°C en un horno de ventilación forzada después de 15 minutos de ventilación. La evaluación de las lacas se lleva a cabo de acuerdo con los criterios mencionados en los ejemplos 1 a 6.

5 **Tabla 7 Composición de los productos de revestimiento en partes en peso y resultados de ensayo del revestimiento resultante**

Componente	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Ligante (A5)	10,0		10,0	
Ligante (A6)		10,0		10,0
Catalizador K2 ¹⁾	0,26	0,26	0,26	0,26
Ag. fotoprotector ²⁾	0,22	0,22		
Ag. de nivelación ³⁾	0,02	0,02		
Ag. de nivelación ⁴⁾	0,05	0,05	0,05	0,05
Acetato de butilo	0,15	0,15	0,15	0,15
Propanol	0,5	0,5	0,5	0,5
<i>Potlife</i>	> 4 h	35 min	> 4 h	60 min
(ZTT) TA ⁵⁾	120 min	120 min	120 min	120 min
Dureza pendular 1 día TA ⁶⁾	82	54	54	46
Dureza pendular 7 días TA ⁷⁾	98	66	63	51
Dureza pendular 1 día secado 30' 60°C ⁸⁾	75	51	58	54
Dureza pendular 7 días secado 30' 60°C ⁹⁾	85	54	66	53

Aclaraciones a la Tabla 7:

¹⁾ Solución de catalizador al 25% K2 arriba descrita de un fosfato de bis-2-etilhexilo bloqueado con DABCO; ²⁾ Agente fotoprotector comercial basado en 60 partes de una mezcla de agentes fotoprotectores basado en aminas impedidas estéricamente (HALS) y 40 partes de un absorbente UV, al 97% en acetato de 1-metoxi-2-propilo; ³⁾ Agente de nivelación comercial basado en un polidimetilsiloxano modificado con poliéter; ⁴⁾ Agente de nivelación comercial basado en un copolímero de poliácrlato, al 52% en nafta disolvente; ⁵⁾ Medición de la sequedad al tacto con el test Zappon-Tack manteniendo el revestimiento a temperatura ambiente; ⁶⁾ Medición de la dureza pendular después de conservar el revestimiento durante 1 día a temperatura ambiente; ⁷⁾ Medición de la dureza pendular después de conservar el revestimiento durante 7 días a temperatura ambiente; ⁸⁾ Medición de la dureza pendular después de endurecer el revestimiento durante 30 minutos a 60°C y conservación subsiguiente del revestimiento durante 1 día a temperatura ambiente; ⁹⁾ Medición de la dureza pendular después de endurecer el revestimiento durante 30 minutos a 60°C y conservación subsiguiente del revestimiento durante 7 días a temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Producto de revestimiento endurecible por humedad basado en disolventes apróticos, que contiene (A) al menos un ligante con grupos alcoxisilano y (B) al menos un catalizador de reticulación, caracterizado porque

5 como ligante (A) contiene al menos un poliacrilato y/o polimetacrilato que se puede obtener utilizando uno o más monómeros etilénicamente insaturados (a1) de fórmula (I)



donde

- 10 R = hidrógeno o un grupo metilo,
 R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo,
 R" = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbonos con grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, siendo Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,
 x = 0 a 2, y
 15 que incluye como catalizador de reticulación al menos un catalizador con contenido en fósforo y nitrógeno (B).

2. Producto de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como ligante (A) contiene al menos un poliacrilato y/o un polimetacrilato obtenible mediante la utilización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados de fórmula (II)



- 20 done R, R' y R" tienen el significado indicado para la fórmula (I) y
 x = 0 a 2,
 y = 1 a 3, y
 1 < x + y < 3.

3. Producto de revestimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el monómero etilénicamente insaturado de fórmula (II) se selecciona entre el grupo consistente en alfa-metacriloximetildietoximetilsilano, alfa-metacriloximetiltrietoxisilano, alfa-acriloximetildietoximetilsilano y/o alfa-acriloximetiltrietoxisilano.

4. Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el ligante (A) con grupos alcoxisilano se puede obtener mediante polimerización de

- 30 (a1) entre un 10 y un 50% en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados (a1) de fórmula (I) y/o de fórmula (II),
 (a2) entre un 15 y un 85% en peso de uno o más alquil ésteres de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados
 (a3) entre el 0 y un 50% en peso de uno o más compuestos vinilaromáticos,
 35 (a4) entre el 0 y un 20% en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados con al menos dos enlaces dobles polimerizables etilénicamente insaturados, y
 (a5) entre el 0 y un 40% en peso de uno o más compuestos etilénicamente insaturados adicionales diferentes de los monómeros (a1) a (a4),
 40 siendo la suma de las proporciones en peso de los monómeros (a1) a (a5) del 100% en peso en cada caso.

5. Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque contiene entre un 70,0 y un 99,0% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención, de al menos un ligante (A), y/o porque contiene entre un 0,1 y un 10,0% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención, de al menos un catalizador (B).

6. Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador se selecciona de entre el grupo de diésteres de ácido fosfónico sustituidos bloqueados

con amina y/o diésteres de ácido difosfónico sustituidos bloqueados con amina, monoésteres de ácido fosfórico sustituidos bloqueados con amina y/o diésteres de ácido fosfórico sustituidos bloqueados con amina y/o triésteres de ácido fosfórico sustituidos bloqueados con amina.

- 5 **7.** Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como catalizador (B) contiene al menos un diéster de ácido fosfónico y/o un diéster de ácido difosfónico y/o un monoéster de ácido fosfórico y/o un diéster de ácido fosfórico, sustituidos, bloqueados con amina terciaria, saturados.
- 8.** Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque adicionalmente contiene uno o más monoalcoholes alifáticos (C) diferentes del disolvente.
- 10 **9.** Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque contiene entre el 0 y un 20% en peso, en cada caso con respecto al peso de los componentes no volátiles del producto de revestimiento según la invención, de al menos un monoalcohol alifático (C).
- 10.** Producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque es transparente.
- 15 **11.** Procedimiento para la producción de un lacado multicapa, en el que sobre un sustrato, en caso dado previamente revestido, se aplica una capa de laca base pigmentada y después una capa de laca transparente, caracterizado porque la capa de laca transparente es una capa del producto de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 20 **12.** Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el lacado multicapa consiste en un lacado de reparación, un lacado de vehículos industriales o un lacado de piezas de moldeo de plástico o componentes de plástico.
- 13.** Utilización del procedimiento según la reivindicación 11 o 12 para el revestimiento de componentes interiores o exteriores de carrocerías, o de componentes para la construcción de barcos y aviones, o de componentes para electrodomésticos y aparatos eléctricos, o de piezas de moldeo de plástico o láminas.
- 25