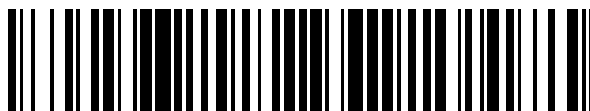


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 518**

51 Int. Cl.:

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: **08.03.2010 E 10708926 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2445948**

54 Título: **Agente de recubrimiento y recubrimientos producidos a partir del mismo que tienen alta resistencia a rayones y que dan al mismo tiempo buenos resultados en la prueba de embutición de Erichsen y tienen buenas propiedades de resistencia a astillado de piedra.**

30 Prioridad:

24.06.2009 DE 102009030481

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

25.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GROENEWOLT, MATTHIJS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 444 518 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

Agente de recubrimiento y recubrimientos producidos a partir del mismo que tienen alta resistencia a rayones y que dan al mismo tiempo buenos resultados en la prueba de embutición de Erichsen y tienen buenas propiedades de resistencia a astillado de piedra.

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento térmicamente curables a base de solventes apróticos, las cuales contienen polioles de poliácrlato que contienen grupos hidroxilo y/o de polimetacrilato que contienen grupos hidroxilo, y compuestos que contienen grupos isocianato y que contienen grupos silano (B).

10 En la WO 2001/98393 se describen composiciones de recubrimiento 2 K (de dos componentes) que contienen un poliol como componente aglutinante así como un poliisocianato en calidad de componente de reticulación, el cual está funcionalizado en pequeñas fracciones con alcoxililaminas, preferiblemente con bisalcoxililaminas. Estas composiciones de recubrimiento se emplean principalmente como imprimadores y se optimizan para la adhesión a sustratos metálicos, preferiblemente a sustratos de aluminio. Respecto de la resistencia al rayado, simultáneamente con buena embutición de Erichsen así como buenas propiedades de protección ante el astillado de piedra, de los recubrimientos resultantes, éstas composiciones de recubrimiento no están optimizadas y no se encuentran indicaciones de cómo pueden controlarse estas propiedades de los recubrimientos resultantes.

15 La US-A-2006/217472 describen composiciones de recubrimiento que contienen un poliol de poliácrlato que contienen grupos hidroxilo y/o de polimetacrilatos que contienen grupos hidroxilo, un componente poliol con bajo peso molecular, un poliisocianato así como un componente de alcoxisililo amino funcional, preferiblemente bisalcoxisililamina.

- 20 Si bien los sistemas descritos de esta manera presentan propiedades de resistencia al rayado, el uso de fracciones elevadas de bisalcoxisililaminas conduce, no obstante, la mayoría de las veces, a sistemas débiles ante la intemperie. El acrilato descrito tiene además un contenido de estireno relativamente alto y altas fracciones de metacrilatos, lo cual puede manifestarse en valores bajos durante la embutición de Erichsen.

25 En la EP-1 273 640 se describen composiciones 2K de recubrimiento compuestas de un componente de poliol y un componente entrelazador o agente de reticulación, compuesto de poliisocianatos, en los cuales algunos de los grupos isocianato han reaccionado con bisalcoxisililamina. Según este documento, todos los polioles con más de dos grupos hidroxilo son adecuados. Además de polioles de poliéster, polioles de policarbonato, polioles de poliéter y de polioles que contienen grupos uretano y éster, también pueden emplearse polioles de poliácrlato o de polimetacrilato. Sin embargo, en este documento faltan datos de qué influencia tienen los aglutinantes elegidos sobre las propiedades de los recubrimientos resultantes.

30 Estas composiciones de recubrimiento pueden emplearse para tura en serie de automóviles y tienen una buena resistencia al rayado simultáneamente con buena estabilidad frente a las influencias ambientales. No obstante, la embutición de Erichsen de los recubrimientos resultantes es tanto más baja cuanto mejor es la resistencia al rayado de los recubrimientos resultantes. Sin embargo, en este documento faltan datos de cómo pueden obtenerse recubrimientos con una buena resistencia rayado, pero simultáneamente con una embutición de Erichsen al menos suficiente y sin empeoramiento significativo de las propiedades de protección contra el astillado de piedra, como también datos respecto de la resistencia al rayado a largo plazo, es decir de la resistencia al rayado en caso de exposición repetida a rayones.

35 A partir de las WO 08/74491, WO 08/74490 y de la WO 08/74489 se conocen composiciones 2K de recubrimiento que contienen polioles tales como poliéster-polioles, poliuretano-polioles, polisiloxano-polioles, preferiblemente polioles poliácrlato y/o polimetacrilato que contienen grupos hidroxilo en los cuales una parte de los grupos isocianatos ha reaccionado con una mezcla de monoalcoxisililamina bisalcoxisililamina. Estas composiciones de recubrimiento tienen tanto una buena resistencia rayado como también una buena estabilidad a la intemperie. Pero para lograr una resistencia rayado muy alta se requieren contenidos relativamente altos de silanos en la composición de recubrimiento. Por lo tanto es deseable lograr una resistencia al rayado muy alta incluso en caso de contenidos muy bajos de silanos; o en caso de contenidos de silano que permanecen iguales seguir mejorando la resistencia al rayado. Pero en esto, las otras propiedades del recubrimiento, principalmente las buenas propiedades de protección ante el astillado de piedra y la embutición de Erichsen, no se empeoran o no se empeoran esencialmente.

40 A partir de la solicitud de patente aún no publicada DE 10 2007 0 61 855.9-43 se conocen también composiciones de recubrimiento que contienen al menos un compuesto (A) que contiene grupos hidroxilo, al menos un compuesto (B) que contiene grupos isocianato y al menos un catalizador que contiene fósforo, en cuyo caso uno o varios componentes de la composición de recubrimiento, preferiblemente los compuestos que contienen isocianato, tienen grupos de silano hidrolizables en una cantidad de 2,5 a 97,5 % molar, cada caso con respecto a la suma de grupos hidroxilo, grupos isocianato y grupos silano hidrolizables. En calidad de componente esencial para la invención, estas composiciones de recubrimiento contienen al menos una amina bicíclica como catalizador adicional. Como

compuestos que contienen grupos hidroxilo se emplean poliéster polioles, poliuretano polioles, polisiloxano polioles, preferiblemente poliacrilato polioles y/o polimetacrilato polioles que contienen grupos hidroxilo. Sin embargo, en este documento faltan indicaciones de cómo mejorar aún más la resistencia al rayado de las composiciones de recubrimiento mediante una elección adecuada de los aglutinantes.

5 La solicitud de patente aún no publicada DE 10 2008 060454.2-43 describe composiciones de recubrimiento que contienen al menos un compuesto que contienen grupos hidroxilo, al menos un compuesto que contienen grupos isocianato con grupos silano hidrolizables y al menos un catalizador que contiene fósforo. En este caso, para el mejoramiento de la impresión óptica es esencial en la invención que en calidad del compuesto que contienen grupos hidroxilo se empleen poliésteres especiales.

10 Además, a partir de la EP-B-692 007 se conocen composiciones de recubrimiento que en calidad de aglutinante contienen poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo a base de 4-hidroxi-butilacrilato o 4-hidroxi-butil-metacrilato y como agentes entrelazantes contienen poliisocianatos. Los recubrimientos resultantes tienen una resistencia al rayado mejorada frente a las composiciones de recubrimiento empleadas hasta ese momento y una buena resistencia a los ácidos. Sin embargo, el uso de poliisocianatos silanizados no se ha descrito. No obstante en este documento faltan datos de cual influencia tiene la temperatura de transición vítrea de los aglutinantes seleccionados sobre las propiedades de los recubrimientos resultantes, así como también datos de cómo pueden obtenerse recubrimientos con una resistencia al rayado adicionalmente mejorada simultáneamente con una buena embutición de Erichsen y buenas propiedades de protección ante el astillado de piedra.

15 Finalmente, a partir de la WO07/016234 se conocen composiciones de recubrimiento, principalmente barnices transparentes que presentan simultáneamente una buena resistencia al rayado y buenas propiedades de protección ante el astillado de piedra. Esto se logra gracias a que los recubrimientos correspondientes de varias capas, en las mediciones de rayado sencillo (single-scratch), tienen una fuerza de agrietamiento de al menos 26 mN y una resistencia a la deformación plástica de al menos 30mN/mm. Las composiciones de recubrimiento usadas allí contienen copolímeros de poliacrilato modificados con silano, poliésteres hiperramificados y poliisocianatos y resinas aminoplásticas en calidad de entrelazantes. Sin embargo, las composiciones de recubrimiento que en calidad de entrelazante contienen poliisocianatos modificados con alcoxisilaminas, tampoco se describen allí como datos para influir la embutición de Erichsen de los recubrimientos resultantes.

Problema

20 El problema de la presente invención era proporcionar composiciones de recubrimiento, principalmente para la capa de barniz transparente en las pinturas en series de automóviles y pinturas de reparación de automóviles que condujeran a recubrimientos con una muy buena resistencia al rayado, o sea también a la resistencia al rayado a largo plazo, es decir después de exponerse a rayones repetidos, simultáneamente con buenos resultados en la prueba de la embutición de Erichsen y simultáneamente con buenas propiedades de protección ante el astillado de piedra. Principalmente los recubrimientos deben tener una resistencia al rayado tan alta que el brillo residual (20° ángulo de medición) sea de al menos 40%, preferiblemente al menos 50%, según la prueba conocida como crockmeter (solidez al frote), pero que también se logren simultáneamente buenos valores de embutición de Erichsen de más de 7,0 mm (valor medio a partir de al menos 6 mediciones) y buenas propiedades de protección ante el astillado de piedra. Además, los recubrimientos, especialmente los barnices transparentes también deben poder producirse en espesores de capas mayores a 40 µm sin que se presenten grietas por tensión.

35 Adicionalmente, las composiciones de recubrimiento deben cumplir los requerimientos impuestos usualmente a la capa de barniz transparente en las pinturas en serie de automóviles y pinturas de reparación de automóviles. Finalmente, las nuevas composiciones de recubrimiento deben ser producibles de manera sencilla y de modo que se reproduzcan fácilmente, y durante la aplicación del barniz no causen problemas ecológicos.

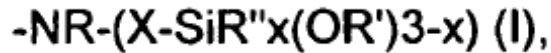
Solución al problema

40 En vista del planteamiento del problema arriba mencionado, se encontraron composiciones de recubrimiento que contienen

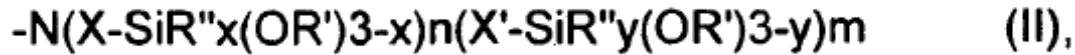
(A) al menos un poliacrilato que contienen grupos hidroxilo y/o al menos un polimetacrilato que contiene grupos hidroxilo

y

50 (B) al menos un compuesto (B) que contienen grupos isocianato con al menos una unidad estructural (I) de la fórmula (I)



y con al menos una unidad estructural (II) de la fórmula (II)



donde

- 5 R = hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en cuyo caso la cadena de carbonos puede estar interrumpida por oxígeno, azufre o grupos NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,
- R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, en cuyo caso la cadena de carbonos puede estar interrumpida por oxígeno, azufre o grupos NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R' = etilo y/o metilo,
- 10 X, X' = residuo lineal y/o ramificado de alquilenos o residuo de cicloalquilenos con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente
- X, X' = residuo de alquilenos con 1 a 4 átomos de carbono,
- Rⁿ = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en cuyo caso la cadena de carbonos puede estar interrumpida por oxígeno, azufre o grupos NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente Rⁿ = residuo de alquilo, principalmente con 1 a 6 átomos de C,
- 15 n = 0 a 2,
- m = 0 a 2,
- m+n = 2, así como
- x, y = 0 a 2,
- 20 caracterizadas porque
- (i) el poliacrilato y/o polimetacrilato que contienen grupos hidroxilo tienen una temperatura de transición vítrea de menos de 10 °C,
- (ii) el compuesto (B) que contiene grupos isocianato tiene más de 10 % molar a 90 % molar, preferiblemente 20 a 80 % molar, de al menos una unidad estructural de la fórmula (I) y 10 a menos de 90 % molar, preferiblemente 20 a 80 % molar, de al menos una unidad estructural de la fórmula (II), cada caso con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (I) y (II), y
- 25 (iii) 10 a 60 % molar de los grupos isocianato de la estructura básica del di- y/o poliisocianato del compuesto (B) se han convertido en las unidades estructurales de las fórmulas (I) y (II).
- Objeto de la presente invención son además métodos de recubrimiento de varias etapas usando estas composiciones de recubrimiento así como el uso de las composiciones de recubrimiento en calidad de barniz transparente o la aplicación del método de recubrimiento para la pintura en serie de automóviles, la pintura de componentes de automóvil y pintura de reparación de automóviles.
- 30 En vista del Estado de la técnica fue sorprendente, y no era previsible para el experto, que los problemas en los que se fundamenta la presente invención, pudieran resolverse con ayuda de las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención.
- 35 De esta manera es especialmente sorprendente que las composiciones de recubrimiento de la invención conduzcan a recubrimientos con una muy buena resistencia al rayado, o sea también a una resistencia al rayado a largo plazo, simultáneamente con buenos resultados en la prueba de embutición de Erichsen y simultáneamente con buenas propiedades de protección en el astillado de piedra. Los recubrimientos tienen principalmente una resistencia al

rayado tan alto que el brillo residual (20° de ángulo de medición) es de al menos 40%, preferiblemente de al menos 50%, de acuerdo con la prueba llamada crockmeter, pero simultáneamente también se logran buenos valores de embutición de Erichsen de más de 7,0 mm (valor medio de al menos 6 mediciones) y buenas propiedades de protección ante el astillado de piedra.

- 5 Las composiciones de recubrimiento de la invención proporciona simultáneamente nuevos recubrimientos y pinturas, especialmente pinturas transparentes, que pueden producirse también en espesores de capas mayores a 40 µm, sin que se presenten grietas por tensión. Por lo tanto, los recubrimientos y pinturas de acuerdo con la invención, principalmente las pinturas transparentes, pueden emplearse en el campo particularmente exigente desde el punto de vista tecnológico y estético de la pintura en serie de automóviles (OEM).
- 10 Finalmente, las composiciones de recubrimiento de la invención pueden producirse de modo particularmente sencillo y de manera muy bien reproducible y no presentan problemas toxicológicos y ecológicos significativos durante la aplicación de barniz.

Descripción de la invención

Las composiciones de recubrimiento según la invención

- 15 Los compuestos (A) que contienen grupos hidroxilo

Es esencial para la invención que las composiciones de recubrimiento contengan en calidad de componente (A) al menos un poliácrlato que contienen grupos hidroxilo y/o al menos un polimetacrilatos que contiene grupos hidroxilo, el cual presenta una temperatura de transición vítrea T_g de menos de 10 °C. El poliácrlato que contiene grupos hidroxilo, empleado como componente (A) y/o el polimetacrilato que contiene grupos hidroxilo, empleado como

20 componente (A), tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea T_g de -60°C a 5°C, particularmente preferible de -30°C a < 0°C.

La temperatura de transición vítrea se determina con ayuda de mediciones de DSC de acuerdo con la ISO 11357-2.

- 25 La temperatura de transición vítrea puede estimarse primero por parte del experto incluso teóricamente con ayuda de la siguiente ecuación de Fox (III), aunque después tenga que determinarse experimentalmente tal como se describió arriba:

$$1/T_g = \sum_{n=1}^{n=x} W_n/T_{gn} \quad (III)$$

donde

T_g = temperatura de transición vítrea del poliácrlato o del polimetacrilato,

x= número de los diversos monómeros incorporados al polímero,

- 30 W_n = fracción en peso del n-monómero

T_{gn} = temperatura de transición vítrea del homopolímero hecho del n-monómero.

- Es asombroso que empleando poliácrlatos que contienen grupos hidroxilo y/o polimetacrilatos que contienen grupos hidroxilo, que presentan una temperatura de transición vítrea T_g de menos de 10°C, respectivamente con la
- 35 condición de la misma fracción de agente de curado (B) con el mismo contenido de silanos y la misma proporción de las unidades estructurales (I) y (II), pueda mejorarse significativamente la resistencia al rayado de los recubrimientos resultantes en comparación con el uso de los correspondientes poli(met)acrilatos con el mismo número de OH, pero una temperatura de transición vítrea superior T_g > 10°C. Asimismo es sorprendente puedan mejorarse de manera significativa y simultáneamente los valores de embutición de Erichsen. Además, usando de conformidad los polioles de poli(met)acrilato (A) con una temperatura de transición vítrea de menos de 10°C, en comparación con
- 40 composiciones de recubrimiento a base de polioles de poli(met)acrilato con una temperatura de transición vítrea por encima de 10°C, se hace posible obtener igualmente buena resistencias al rayado mediante bajos contenidos de silanos, lo cual también es atractivo desde un punto de vista económico, ya que el componente aminosilano representa el bloque estructural más costoso en sistemas de pintura de este tipo.

ES 2 444 518 T3

Los poli(acrilatos polioles y/o polimetacrilatos polioles) empleados como componente (A) de acuerdo con la invención, llamados en lo sucesivo brevemente poli(met)acrilato-polioles, son copolímeros por lo regular. Como componente (A) preferiblemente se emplean copolímeros de (met)acrilato que pueden obtenerse al copolimerizar

5 (a) 10 a 80 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso, de un éster que contienen grupos hidroxilo del ácido acrílico o de mezclas de estos monómeros,

(b) 0 a 30 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso de un éster del ácido metacrílico, que contiene grupos hidroxilo, diferente de (a), o de una mezcla de tales monómeros,

10 (c) 5 a 90 % en peso, preferiblemente 20 a 70 % en peso, de un éster alifático o cicloalifáticos del ácido (met)acrílico, diferente de (a) y (b), con al menos 4 átomos de carbono en el residuo de alcohol o de una mezcla de tales monómeros,

(d) 0 a 5 % en peso, preferiblemente 0,5 a 3,5 % en peso, de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o de una mezcla de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados,

(e) 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0 a 20 % en peso, de un compuesto vinilo aromático o de una mezcla de tales monómeros

15 y

(f) 0 a 50 % en peso, preferiblemente 0 a 35 % en peso, de un monómero etilénicamente insaturado, diferente de (a), (b), (c), (d) y (e), o de una mezcla de tales monómeros,

en cuyo caso la suma de las fracciones en peso de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) da como resultado siempre 100 % en peso.

20 Como ésteres del ácido acrílico (a) que contienen grupos hidroxilo se emplean preferiblemente acrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo y acrilato de 4-hidroxibutilo así como mezclas de tales monómeros.

25 Como ésteres del ácido metacrílico (b) que contienen grupos hidroxilo se emplean preferiblemente metacrilatos de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo y metacrilatos de 4-hidroxibutilo así como mezclas de tales monómeros.

30 En calidad de otros bloques estructurales monoméricos (c) para los poli(met)acrilato-polioles se emplean preferiblemente acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo con al menos 4 átomos de C en el residuo de alquilo, como preferiblemente acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de ter-butilo, metacrilato de ter-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 de cicloalquilo y/o metacrilatos de cicloalquilo, tales como acrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo. Como monómero (c) preferiblemente se emplean acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo y metacrilatos de etilhexilo.

35 Como componente (e) se emplea principalmente estireno y como componente (d) se emplea principalmente ácido acrílico. Como componente (f) pueden emplearse principalmente ésteres de alquilo y ésteres de hidroxialquílicos de otros ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados.

40 Los poli(met)acrilato-polioles (A) empleados de acuerdo con la invención tienen preferentemente pesos moleculares, promedio en masa, M_w entre 1.000 y 20.000 Dalton, principalmente entre 1.500 y 10.000 Dalton, respectivamente medidos por medio de cromatografía de permeación de gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

45 Los poli(met)acrilato-polioles (A) tiene preferiblemente un número de OH de 60 a 300 mg KOH/g, principalmente entre 100 y 250 mgKOH/g, muy particularmente entre 150 y 200 mgKOH/g. El número de hidroxilo (número de OH) indica cuantos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que se enlaza durante la acetilación por 1 g de sustancia. La muestra se hierve durante la determinación con anhídrido acético-piridina y el ácido generado se titula con solución de hidróxido de potasio (DIN 53240-2).

Los polioles de poli(met)acrilato (A) tiene preferiblemente un número de ácido entre 0 y 30 mg KOH/g. El número de ácido tica aquí la cantidad de los miligramos de hidróxido de potasio que se consumen para la neutralización de 1 g del respectivo compuesto del componente (b) (DIN EN ISO 2114).

Los compuestos que contienen grupos isocianato (B)

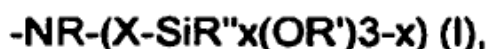
- 5 Como componente (B), las composiciones de recubrimiento según la invención contienen uno o varios compuestos con grupos isocianato libres, es decir no bloqueados, y/o bloqueados. Las composiciones de recubrimiento según la invención contienen preferiblemente compuestos (B) con grupos isocianato libres. Los grupos isocianato libres de los compuestos B que contienen grupos isocianato también pueden emplearse en forma bloqueada. Esto es preferible en el caso en que las composiciones de recubrimiento según la invención se empleen como sistemas mono-
10 componentes.

- Los di- y/o poliisocianatos que sirven como estructura fundamental para los compuestos (B) que contienen grupos isocianato, empleados preferiblemente de acuerdo con la invención, son poliisocianatos conocidos per se, aromáticos, sustituidos o no sustituidos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos. Ejemplos de poliisocianatos preferidos son: 2,4-toluenodiiisocianato, 2,6-toluenodiiisocianato, difenilmetan-4,4'-diisocianato, difenilmetan-2,4'-
15 diisocianato, p-fenilendiisocianato, bifenildiiisocianatos, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilendiisocianato, tetrametilen-1,4-diiisocianato, hexametilen-1,6-diiisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diiisocianato, isoforondiiisocianato, etilendiisocianato, 1,12-dodecandiiisocianato, ciclobutan-1,3-diiisocianato, ciclohexano-1,3-diiisocianato, ciclohexano-1,4-diiisocianato, metilciclohexildiiisocianatos, hexahidrotolueno-2,4-diiisocianato, hexahidrotolueno-2,6-diiisocianato, hexahidrofenilen-1,3-diiisocianato, hexahidrofenilen-1,4-diiisocianato, perhidrodifenilmetan-2,4'-diiisocianato, 4,4'-
20 metilendiciclohexildiiisocianato (por ejemplo Desmodur® W de la empresa Bayer AG), tetrametilxilildiisocianatos (por ejemplo TMXDI® de la empresa American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos mencionados previamente. Poliisocianatos preferidos son además los dímeros de biureta y los trímeros de isocianurato de los diisocianatos previamente mencionados.

- Las estructuras fundamentales de diisocianato y estructuras fundamentales de poliisocianato particularmente preferidas son diisocianatos y/o poliisocianatos con una temperatura de transición vítrea menor o igual a 0 °C, preferiblemente una temperatura de transición vítrea de -100°C a -20°C. La temperatura de transición vítrea se determina en tal caso por medio de mediciones de DSC según ISO 11357-2. Estructuras fundamentales de diisocianato muy particularmente preferidas son hexametileno-1,6-diiisocianato y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato.

- 30 En otra modalidad de la invención, los poliisocianatos son prepolímeros de poliisocianato con unidades estructurales de uretano que se obtienen mediante reacción con polioles con un exceso estequiométrico de los poliisocianatos previamente mencionados. Prepolímeros de poliisocianatos de este tipo están descritos, por ejemplo, en US-A-4,598,131.

- Los compuestos que contienen grupos isocianato empleados como componente (B) tienen al menos una unidad estructural (I) de la fórmula (I)



y al menos una unidad estructural (II) de la fórmula (II)



En cuyo caso

- 40 R = hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en cuyo caso la cadena de carbonos puede estar interrumpida por oxígeno, azufre o grupos NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, en cuyo caso la cadena de carbonos puede estar interrumpida por oxígeno, azufre o grupos NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R' = etilo y/o metilo,

- 45 X, X' = alquileno lineal y/o ramificado o un residuo cicloalquileno con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente X, X' = residuo de alquileno con 1 a 4 átomos de carbono,

R" = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo en cuyo caso la cadena de carbonos puede estar interrumpida por oxígeno, azufre o grupos NRA no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R" = residuo de alquilo, principalmente con 1 a 6 átomos de C,

n = 0 a 2,

5 m = 0 a 2,

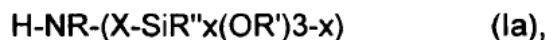
m+n = 2, así como

x,y = 0 a 2.

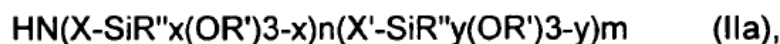
10 Los residuos alcoxi respectivos preferidos (OR') pueden ser iguales o diferentes, aunque lo decisivo para la estructura de los residuos es hasta qué punto influyen estos en la reactividad de los grupos silano hidrolizables. Preferiblemente R' es un residuo de alquilo, principalmente con 1 hasta 6 átomos de C. Particularmente se prefieren residuos R' que aumentan la reactividad de los grupos silano, es decir representan buenos grupos de partida. En este aspecto, se prefiere un residuo metoxi frente a un residuo etoxi y éste a su vez se prefiere frente a un residuo propoxi. Por lo tanto, particularmente se prefiere que R' = etilo y/o metilo, principalmente metilo.

15 Además, la reactividad de silanos órganos funcionales también pueden afectarse considerablemente por la longitud del espaciador X, X' entre la funcionalidad silano tonales orgánicos que sirven para la reacción con el componente modificador. Por ejemplo, para esto pueden mencionarse los silanos "alfa" que pueden obtenerse en la empresa Wacker, y en los cuales se encuentra un grupo metileno en lugar del grupo propileno presente en los silanos "gamma" entre el átomo de Si y el grupo funcional.

20 Los compuestos (B) que contienen grupos isocianato funcionalizados con las unidades estructurales (I) y (II), empleados de acuerdo con la invención, se obtienen particularmente preferible mediante reacción de los previamente mencionados di- y/o poliisocianatos con al menos un compuesto de la fórmula (Ia)



y con al menos un compuesto de la fórmula (IIa),



25 en cuyo caso los sustituyentes tienen el significado ya mencionado.

30 Los compuestos (IIa) preferidos de acuerdo con 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. De manera muy particularmente preferidas se prefiere bis(3-propiltrimetoxisilil)amina. Tales aminosilanos se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo los nombres de marca DYNASILAN® de la empresa DEGUSSA o Silquest® de la empresa OSI.

35 Compuestos preferidos (Ia) según la invención son aminoalquilo-trialcoxisilanos, como preferiblemente 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano. Compuestos (Ia) particularmente preferidos 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. Muy particularmente se prefiere N-(3-(trimetoxisilil)propil)butilamina. Tales aminosilanos se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo el nombre de marca DYNASILAN® de la empresa DEGUSSA o Silquest® de la empresa OSI.

40 Compuestos (B) que contienen grupos isocianato y que son muy particularmente preferidos son los productos de conversión de hexameten-1,6-diisocianato y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato con bis(3-propiltrimetoxisilil)amina y N-(3-(trimetoxisilil)propil)butilamina.

El contenido de sólidos de los agentes de curado poliisocianato (B) empleado según la invención es ventajosamente de al menos 50 % en peso, preferiblemente de al menos 70 % en peso.

45 Para la invención es esencial que el compuesto (B) que contiene grupos isocianato tenga más de 10 % molar hasta 90% molar, preferible 20 hasta 80% molar, particularmente preferible 30 hasta 70% molar, de al menos una unidad estructural (II) de la fórmula (II), cada caso respecto de la totalidad de las unidades estructurales (I) y (II).

De manera sorprendente se ha encontrado ahora que principalmente la relación entre las unidades estructurales (I) de la fórmula (I) y las unidades estructurales (II) de la fórmula (II) tiene una influencia muy decisiva en los resultados de la embutición de Erichsen del recubrimiento resultante. En esto, en general, la embutición de Erichsen de los recubrimientos resultantes aumenta con la fracción creciente de unidades estructurales de mono silano (I) y con la fracción decreciente de unidades estructurales de bis-silano (II). Esta influencia de la relación entre las unidades estructurales (I)/(II) sobre la embutición de Erichsen es en tal caso, en términos generales, tanto mayor cuanto más alta sea la fracción de los grupos isocianato de la estructura fundamental del poliisocianato, los cuales han sido convertidos en las unidades estructurales (I) y (II). Es decir que esta influencia de la relación entre las unidades estructurales (I) y (II) sobre la embutición de Erichsen es tanto mayor cuanto más alto sea el grado de silanización, es decir cuanto más alto sea el contenido de los grupos isocianatos convertidos en unidades estructurales (I) más (II), respecto de la estructura dura sólida total de la composición de recubrimiento. Estas influencias son válidas obviamente solamente cuando los demás parámetros de la composición de recubrimiento como, por ejemplo, la temperatura de transición vítrea del componente (A) y las fracciones de cantidad de los componentes individuales son respectivamente constantes.

Muy particularmente sorprendente y además altamente ventajoso es que simultáneamente en el mejoramiento de la embutición de Erichsen mediante una fracción creciente de mono-unidades (I) y una fracción decreciente de unidades estructurales de bis-silano (II), la resistencia al rayado del recubrimiento resultante así como las propiedades de protección ante el astillado de piedra de los recubrimientos resultantes se empeoran solamente de manera ínfima, en tanto el grado de silanización no es ni muy bajo y muy alto, es decir que la fracción de grupos isocianato convertidos en unidades estructurales (I) más (II), respecto de la estructura sólida total de la composición de recubrimiento, no es muy baja ni muy alta.

Simultáneamente, la resistencia al rayado de los recubrimientos resultantes aumenta en este caso en términos generales con el grado de silanización creciente, es decir la resistencia al rayado es tanto más alta cuanto más alta sea la fracción de los grupos isocianato convertidos en las unidades estructurales (I) y (II), respecto de la estructura sólida total de la composición de recubrimiento. De manera sorprendente, no obstante, de acuerdo con la invención puede lograrse una alta resistencia al rayado usando los poli(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, que tienen una temperatura de transición vítrea debajo de 10 °C, pero incluso también en caso de fracciones relativamente bajas de unidades estructurales (I) y (II), es decir en caso de grados relativamente bajos de silanización. De esta manera, de acuerdo con la invención se logra proporcionar composiciones de recubrimiento que conducen a composiciones con una alta resistencia rayado voluntariamente a valores altos de embutición de Erichsen y una buena protección contra el astillado de piedra.

De esta manera también es esencial para la invención que 10 a 60 % molar, preferiblemente 20 a 40 % molar, de los grupos isocianato de la estructura fundamental del poliisocianato del compuesto (B) haya sido convertido en las unidades estructurales de las fórmulas (I) y (II). En tal caso, la embutición de Erichsen de los recubrimientos resultantes aumenta en términos generales con la fracción decreciente de grupos isocianato que han sido convertidos en las unidades estructurales (I) y (II) si la proporción entre las unidades estructurales (I) y (II) se mantiene constante de todos los otros parámetros de la composición de recubrimiento como, por ejemplo, el número de OH y la temperatura de transición vítrea del componente (A) permanecen constantes. Además, también se obtienen altos valores de la embutición de Erichsen de los recubrimientos resultantes cuando la fracción de los grupos isocianatos convertidos en las unidades estructurales (I) y (II) es relativamente alta pero para esto la fracción de las unidades estructurales (I) es muy alta y la fracción de las unidades estructurales (II) es muy baja y simultáneamente, de manera preferida, la temperatura de transición vítrea del componente (A) es la más baja posible.

Particularmente se prefieren composiciones de recubrimiento según la invención que tienen un contenido de silicio calculado de 1,5 % en masa hasta 6,0 % en masa de Si, preferiblemente un contenido de silicio calculado de 2,0 % en masa hasta 5,0 % en masa de Si, en cada caso respecto del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento. Este contenido de silicio calculado indicado corresponde al contenido de silicio esperado en el análisis termografía en % en masa y se calcula a partir de las materias primas empleadas sustrayendo los residuos orgánicos enlazados al silicio y tomando en cuenta sólo la mitad de los átomos de oxígeno en el silicio. Por ejemplo, al calcular la fracción de silicio se considera cada grupo Si(OR)₃- con SiO_{1,5}. Esto contribuye a una comparabilidad de sistemas de barnices que están equipados con diferentes grupos de partida OR en el silicio. Principalmente los residuos metoxi y residuos etoxi no modifican la fracción de silicio calculado. Por lo tanto, esto no toma en cuenta que estos residuos OR ya no están contenidos en su mayor parte en la película de barniz curada.

El agente de curado de poliisocianato empleado de acuerdo con la invención contienen preferiblemente una trampa de agua, por ejemplo silanos reactivos con una reactividad frente al agua más alta que los isocianatos en calidad de trampa de agua se usan ventajosamente, principalmente, ésteres trialquílicos de ácido ortofórmico. En calidad de trampa de agua se usa de manera particularmente preferida el ortoformiato de trietilo. Preferentemente se adicionan 0,01 % en peso hasta 10 % en peso, preferiblemente 0,03 % en peso hasta 5,0 % en peso, de al menos una trampa de agua respecto del contenido total en la composición de recubrimiento de fracciones no volátiles.

La reacción de compuestos (B) que contienen grupos isocianato con los compuestos (Ia) y (IIa) se efectúa preferentemente en la atmósfera de gas inerte a temperaturas de máximo 100 °C, preferiblemente de máximo 60 °C. La reacción de compuestos (B) que contienen grupos isocianato con los compuestos (Ia) y (IIa) se efectúa en un solvente o en una mezcla de solventes en presencia de al menos una trampa de agua y en presencia de al menos una amina, preferiblemente en presencia de al menos una amina terciaria como, por ejemplo, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), trietilamina y diisopropiletilamina, principalmente trietilamina.

Durante la síntesis se adicionan preferiblemente al menos 1 % en peso, preferiblemente al menos 2 % en peso, de modo particularmente preferido al menos 3 % en peso y de modo muy particularmente preferido al menos 4 % en peso de al menos una trampa de agua, preferiblemente ortoformiato de trietilo, respecto del contenido total de fracciones no volátiles en la mezcla de reacción.

La amina se emplea preferiblemente durante la síntesis en una cantidad de 2 hasta 6 % en peso, respecto del contenido total de fracciones no volátiles en la mezcla de reacción. La trietilamina se emplea de modo particularmente preferible durante la síntesis en una cantidad de 1,5 hasta 3,5 % en peso, respecto del contenido total en la mezcla de reacción de fracciones no volátiles.

El solvente o mezcla de solventes donde se prepara el agente de curado del poliisocianato puede estar compuesto de hidrocarburos aromáticos tales como 1,2,4-trimetilbenceno, mesitileno, xileno, propilbenceno e isopropilbenceno. Un ejemplo de una mezcla de solventes adecuada compuesta de hidrocarburos aromáticos es el solvente nafta. El solvente en el cual se preparan los agentes de curado de poliisocianato también puede estar compuesto de hidrocarburos alifáticos, cetonas tales como la acetona, metilacetona o metilamiloacetona, ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de feniletilo o etoxi propionato de etilo, éteres o mezclas de los solventes previamente mencionados, en cuyo caso se prefiere una mezcla de solventes con un contenido alto de acetato de butilo, principalmente de al menos 60% en peso de acetato de butilo respecto del peso total de la mezcla de solventes. La mezcla de solventes contiene de modo particularmente preferido 80 % en peso de acetato de butilo, principalmente al menos 95 % en peso de acetato de butilo. De manera muy particularmente ventajosa se trabaja en acetato de butilo puro.

De manera alternativa, el agente de curado de poliisocianato también puede prepararse de manera preferida haciendo reaccionar en un primer paso, en promedio por molécula, máximo uno de los grupos isocianato del poliisocianato, principalmente un diisocianato, con los compuestos (Ia) y (IIa) y convirtiendo en un segundo paso el producto intermedio en un poliisocianato mediante dimerización, trimerización, formación de uretano, biureta o alofanato.

Los grupos isocianato libres del compuesto (B) que contiene grupos isocianato también pueden emplearse en forma bloqueada. Éste es preferiblemente el caso cuando las composiciones de recubrimiento según la invención se emplean como sistemas mono componentes. Para bloquear teóricamente puede usarse cada composición de bloqueo empleable para el bloqueo de poliisocianatos con una temperatura de desbloqueo crecientemente profunda. Este tipo de agentes de bloqueo son corrientes para el experto en la materia. Se prefiere emplear agentes de bloqueo como los descritos en la EP-A-0 626 888 y en la EP-A-0 692 007.

La combinación de los componentes (A) y (B) así como de otros componentes de la composición de recubrimiento

Las fracciones de peso del polioli (A) y del poliisocianato (B) se seleccionan preferentemente de modo que la relación equivalente molar entre los grupos isocianato no convertidos de los compuestos (B) que contienen isocianato y los grupos hidroxilo de los compuestos (A) que contienen grupos hidroxilo se encuentre entre 0,9:1 y 1:1,1, preferiblemente entre 0,95:1 y 1,05:1, particularmente preferible entre 0,98:1 y 1,02:1.

Preferiblemente se emplean composiciones de recubrimiento según la invención que contienen desde 20 hasta 80 % en peso, preferiblemente desde 30 hasta 70 % en peso, cada caso con respecto del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento, de al menos un poliacrilato (A) que contiene grupos hidroxilo y/o de al menos un polimetacrilato (A) que contiene grupos hidroxilo.

Preferiblemente se emplean composiciones de recubrimiento según la invención que contienen desde 20 hasta 80% en peso, preferiblemente desde 30 hasta 70% en peso, cada caso respecto del contenido de sólidos de la composición de recubrimiento, de al menos un compuesto (B) que contiene grupos isocianato.

Si se trata de composiciones de recubrimiento mono componentes, entonces se seleccionan los compuestos que contienen grupos isocianato (B) cuyos grupos isocianato libres estén bloqueados con los agentes de bloqueo descritos previamente.

En las composiciones de recubrimiento de dos componentes (2K) preferidas según la invención brevemente antes de la aplicación de la composición de recubrimiento se adicionan a la mezcla de una manera conocida per se un

componente de barniz que contienen el compuesto (A) que contiene grupos hidroxilo así como otros componentes que se describen a continuación, con otro componente de barniz que contiene el compuesto (B) que contiene grupos isocianato y opcionalmente otros componentes que se describen a continuación, en cuyo caso por lo regular el componente de barniz que contiene el compuesto (A) contiene el catalizador así como una parte del solvente.

5 Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden contener opcionalmente, aparte del componente (A) que contiene grupos hidroxilo, además uno o varios compuestos (C) que contienen grupos hidroxilo, diferente del componente (A). Preferiblemente, éstos aglutinantes (C) ocupan una fracción de 10 a 50% en peso, particularmente preferible de 20 a 40% en peso, respecto de la fracción no volátil de los componentes de poliol (A) + (C).

10 Como compuesto (C) que contiene grupos hidroxilo se emplean tanto polioles con bajo peso molecular como también polioles oligoméricos y/o poliméricos.

15 Como polioles con bajo peso molecular se emplean, por ejemplo, dioles tales como, preferiblemente, etilenglicol, neopentilglicol, 1,2-propandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,3-butandiol, 1,5-pentandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-ciclohexandimetanol y 1,2-ciclohexandimetanol, así como polioles tales como, preferiblemente, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolhexano, 1,2,4-butantriol, pentaeritritol así como dipentaeritritol.

Preferiblemente se incorporan a la mezcla aquellos polioles con bajo peso molecular en fracciones inferiores del componente poliol (A).

20 En calidad de polioles oligoméricos y/o poliméricos (C) se emplean preferiblemente, por ejemplo, poliéster-polioles, poliuretano-polioles, polisiloxano-polioles y preferiblemente poliacrilato polioles y/o polimetacrilatos polioles diferentes del componente (A), en cuyo caso como componente (C) se emplean muy particularmente preferible poliacrilato polioles y/o polimetacrilato polioles que tienen una temperatura de transición vítrea de al menos 10 °C, principalmente desde 20 hasta 80 °C. También aquí la temperatura de transición vítrea se determina experimentalmente de manera análoga a la determinación de la temperatura de transición vítrea del componente (A).

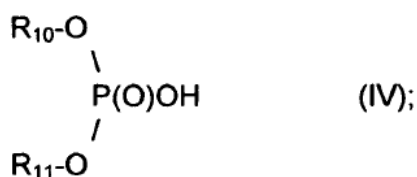
25 Catalizador (D)

30 Las composiciones de recubrimiento según la invención contienen preferiblemente al menos un catalizador (D) para la reticulación de los grupos silano. Ejemplos son complejos metálicos con ligandos de quelato a base de cinc o aluminio, tal como los titanatos o ácidos de Lewis descritos en la WO05/03340, pero en cuyo caso al seleccionar los catalizadores debe prestarse atención a que los catalizadores no conduzcan a un amarilleamiento de las composiciones de recubrimiento. Además, algunos catalizadores empleados de manera conocida son menos deseados debido a razones toxicológicas.

Por lo tanto, es preferible que en calidad de catalizador (D) se empleen catalizadores que contienen fósforo, principalmente que contienen fósforo y nitrógeno. En esto también pueden emplearse en mezclas de dos o más catalizadores (D) diferentes.

35 Ejemplos de catalizadores (D) fosforados adecuados son diésteres sustituidos de ácido fosfónico y diésteres sustituidos de ácido difosfónico, preferiblemente del grupo compuesto por diésteres acíclicos de ácidos fosfónicos, diésteres cíclicos de ácido fosfónico, diésteres acíclicos de ácido difosfónico y diésteres cíclicos de ácido difosfónico. Catalizadores de este tipo están descritos, por ejemplo, en la solicitud alemana de patente DE-A-102005045228.

40 Principalmente se emplean, sin embargo, monoésteres sustituidos de ácido fosfórico y diésteres sustituidos de ácido fosfórico, preferentemente del grupo compuesto por diésteres acíclicos de ácido fosfórico y diésteres cíclicos del ácido fosfórico, particularmente preferible productos de adición de amina de los mono- y diésteres de ácido fosfórico. En tal caso se seleccionan los diésteres acíclicos de ácido fosfórico (D) principalmente del grupo compuesto por diésteres acíclicos de ácido fosfórico (D) de la fórmula general (IV):



45 donde los residuos R₁₀ y R₁₁ se seleccionan del grupo compuesto por:

- alquilo sustituido y no sustituido, con 1 hasta 20, preferentemente 2 hasta 16 y principalmente 2 hasta 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 hasta 20, preferentemente 3 hasta 16 y principalmente 3 hasta 10 átomos de carbono y arilo con 5 hasta 20, preferentemente 6 hasta 14 y principalmente 6 hasta 10 átomos de carbono,

5 - grupos de alquilarilo, arilalquilo, alquilocicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilocicloalquilo, cicloalquilarilo, alquilocicloalquilarilo, alquilarilocicloalquilo, arilocicloalquilo alquilo, arilalquilocicloalquilo, cicloalquilalquilarilo y cicloalquilarilalquilo, sustituidos o no sustituidos, en cuyo caso los grupos alquilo, cicloalquilo y arilo presentes aquí contienen respectivamente el número descrito previamente de átomos de carbono y

10 - residuo del tipo descrito previamente, sustituido o no sustituido, que contiene al menos un, principalmente uno, heteroátomo seleccionado del grupo compuesto por átomos de oxígeno, de azufre, de nitrógeno, de fósforo y de silicio, principalmente un átomos de oxígeno, átomo de azufre y átomos de nitrógeno

y adicionalmente también pueden significar hidrógeno (esterificación parcial).

15 De manera muy particularmente preferida se emplean como catalizador (D) los correspondientes ésteres de ácido fosfórico, bloqueados con amina, y principalmente aquí ésteres de etilhexilo de ácido fosfórico bloqueados con amina y ésteres fenilo de ácido fosfórico bloqueados con amina, muy particularmente preferible ésteres bis(2-etilhexilo) de ácido fosfórico bloqueados con amina.

20 Como ejemplos de aminas con las cuales se bloquean los ésteres de ácido fosfórico pueden mencionarse principalmente aminas terciarias, por ejemplo aminas bicíclicas, tales como por ejemplo diazabicyclootano (DABCO), diazabicyclononas (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), dimetildodecilamina o trietilamina. Para bloquear ésteres de ácido fosfórico particularmente se prefiere emplear aminas terciarias que garantizan una buena efectividad del catalizador en condiciones de curado de 140 °C.

Determinados catalizadores de ácido fosfórico bloqueados con amina también pueden obtenerse en el comercio (por ejemplo, de tipo Nacure de la empresa King Industries). Por ejemplo, bajo la denominación Nacure 4167 de la empresa King Industries se ofrece un catalizador particularmente adecuado a base de un éster parcial de ácido fosfórico noqueado con amina.

25 Los catalizadores se emplean preferentemente en fracciones de 0,01 a 20 % en peso, particularmente preferible en fracciones de 0,1 a 10 % en peso, respecto de componentes no volátiles de la composición de recubrimiento según la invención. De manera correspondiente, una baja efectividad del catalizador puede compensarse parcialmente en este caso mediante cantidades de empleo superiores.

30 Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden contener además otros catalizador de amina a base de una amina bicíclicas, principalmente de una amina bicíclicas insaturada. Ejemplos de catalizadores de amina adecuados son 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

Estos catalizadores de amina se emplean preferiblemente en fracciones de 0,01 hasta 20 % en peso, particularmente preferible en fracciones de 0,1 hasta 10 % en peso, respecto de los componentes no volátiles de la composición de recubrimiento de la invención.

35 Como solventes para las composiciones de recubrimiento de la invención son principalmente adecuados aquellos que, en las composiciones de recubrimiento, son químicamente inertes frente a los compuestos (A), (B) y opcionalmente (C) y los cuales tampoco reaccionan durante el curado de la composición de recubrimiento con (A) ni (B). Ejemplos de tales solventes son hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, tales como tolueno, xileno, solvente nafta, Solvesso 100 o Hydrosol ® (empresa ARAL), cetonas tales como la acetona, metiletilcetona o metilamylcetona; ésteres como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de pentilo o etoxipropionato de etilo, éteres o mezclas de los solventes previamente mencionados. Los solventes apróticos o mezclas de solventes apróticos tienen preferiblemente un contenido de agua de máximo 1% en peso, particularmente preferible de máximo 0,5 % en peso, respecto del solvente.

40 Además de los compuestos (A), (B) y opcionalmente (C) también pueden emplearse otros aglutinantes (E) los cuales reaccionan y pueden formar puntos de red preferentemente con los grupos hidroxilo del poli(met)acrilato (A) y/o con los grupos isocianato libres del compuesto (B) y/o con los grupos alcoxisililo de los compuestos (B) y/o (C).

45 Por ejemplo, como componente (E) pueden usarse resinas amino plásticas o resinas epóxicas. Se toman en consideración las resinas amino plásticas conocidas y habituales, cuyos grupos metilol y/o metoximetilol pueden estar parcialmente desfuncionalizados por medio de grupos carbamato o alofanato. Los agentes de reticulación de este tipo se describen en los documentos patentes US-A-4 710 542 y EP-B-0 245 700 así como en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" en *Advanced Organic Coatings Science and Technology Series*, 1991, volumen 13, páginas 193 a 207.

Por lo regular tales componentes (E) se emplean en fracciones de hasta 40 % en peso, preferiblemente de hasta 30% en peso, particularmente preferible de hasta 25 % en peso, respecto de los componentes no volátiles de la composición de recubrimiento.

- 5 Además, la composición aglutinantes de la invención o la composición de recubrimiento de la invención pueden contener al menos un aditivo de barniz (F) habitual y conocido en cantidades efectivas, es decir en cantidades preferiblemente de hasta 30 % en peso, particularmente preferible hasta 25 % en peso y principalmente hasta 20 % en peso, en cada caso respecto de los componentes no volátiles de la composición de recubrimiento.

Ejemplos de aditivos de barniz (F) adecuados son:

- principalmente absorbentes de UV;
- 10 - principalmente protectores ante la luz tales como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
- trampas de radicales;
 - aditivos de deslizamiento;
 - inhibidores de polimerización;
 - antiespumantes;
- 15 - diluyentes de reactivos tal como se conocen en términos generales del estado de la técnica los cuales son preferiblemente inertes frente a los grupos -Si(OR)₃.
- humectantes tales como siloxanos, compuestos fluorados, hemiésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido fosfórico, poli ácidos acrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
 - agentes de adhesión como triciclododecandimetanol;
- 20 - agentes de control de flujo;
- aditivos formadores de película tales como los derivados de celulosa;
 - agentes de carga como, por ejemplo, nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio;
- 25 de manera complementaria se hace además referencia al Römpf Lexikon "Lacke und Druckfarben" ("Barnices y tintes"), editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- aditivos de control reológico tales como los aditivos conocidos de los documentos patentes WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micro partículas poliméricas reticuladas tal como se divulgan, por ejemplo, en la EP-A-0 008 127; Filosilicatos inorgánicos tales como silicato de aluminio-magnesio, filosilicatos de sodio-magnesio y de sodio-magnesio-flúor-litio del tipo montmorilonita; ácidos silícicos Aerosile®; o polímeros sintéticos con grupos iónicos y/o con efecto asociativo tales como alcohol polivinílico, poli(met)acrilamida, poliácido (met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido maleico o de etileno-anhídrido maleico y sus derivados o uretanos etoxilados modificados de modo hidrófugo o poliacrilatos;
- agentes ignífugos y/o
 - las ya mencionadas previamente trampas de agua.
- 35 En otra modalidad de la invención, la composición aglutinante según la invención o la composición de recubrimiento de la invención pueden contener además otros pigmentos y/o agentes de carga y servir para la producción de capas de acabado pigmentadas. Los pigmentos y/o materiales de carga empleados para esto son conocidos por el experto.
- 40 Puesto que los recubrimientos de la invención preparados a partir de las composiciones de recubrimiento de la invención también se adhieren de modo sobresaliente incluso a pinturas electro-depositadas, pinturas cebadoras, pinturas de base duras transparentes usuales y conocidas, además del empleo en la pintura de carrocerías de automóviles (OEM), son adecuados de manera excelente para la pintura de reparación de coches el equipamiento modular de resistencia a rayado de carrocerías de coches ya pintadas.

5 La aplicación de las composiciones de recubrimiento según la invención puede efectuarse por medio de todos los métodos de aplicación habituales tales como, por ejemplo, aspersión, aplicación con raspador, untando, vertiendo, sumergiendo, empapando, vertiendo gota a gota o laminando con rodillo. En esto, el sustrato a recubrirse puede estar en reposo como tal y el equipo o aparato de aplicación se mueve. Sin embargo, el sustrato a recubrirse, principalmente una bobina, puede moverse y el equipo de aplicación queda en reposo en relación al sustrato o se mueve de una manera adecuada.

Los métodos de aplicación por aspersión se aplican preferentemente, por ejemplo aspersión con aire comprimido, aspersión airless, rotación a alta velocidad, aplicación por aspersión electrostática (ESTA), opcionalmente conectada con la aplicación de aspersión caliente tal como, por ejemplo, aspersión caliente de Hot-Air.

10 El curado de las composiciones de recubrimiento aplicadas según la invención puede efectuarse después de cierto tiempo de reposo. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para dispersión y para desgasificación de las capas de barniz o para volatilizar los componentes volátiles tales como solventes. El tiempo de reposo puede apoyarse y/o acortarse mediante la aplicación de temperaturas elevadas y/o mediante una humedad del aire reducida, siempre que de esta manera no se presenten daños o modificaciones de las capas de pintura como, por ejemplo, un entrelazamiento completo precoz.

15 El curado térmico de las composiciones de recubrimiento no tiene particularidades metodistas sino que se efectúa de acuerdo con métodos habituales y conocidos tales como el calentamiento en un horno por convección o la irradiación con lámparas IR. De esta manera el curado térmico también puede efectuarse por etapas. Otro método de curado preferido es el curado con infrarrojo cercano (radiación NIR).

20 El curado térmico se efectúa ventajosamente a una temperatura de 30 a 200 °C, particularmente preferible 40 a 190 °C y principalmente 50 a 180 °C durante un tiempo de un minuto hasta 10 horas, particularmente preferible 2 minutos hasta 5 horas y principalmente 3 minutos hasta 3 horas, en cuyo caso pueden aplicarse tiempos de curación más largos en el caso de temperaturas aplicadas para la pintura de reparación de coches y para la pintura de partes plásticas, las cuales se encuentran preferiblemente entre 30 y 90 °C.

25 Las composiciones de recubrimiento de la invención proporcionan nuevos recubrimientos curados, principalmente pinturas, especialmente pinturas transparentes, piezas moldeadas, especialmente piezas moldeadas ópticas y láminas de autos soporte que son altamente resistentes al rayado, en cuyo caso la alta resistencia rayado permanece retenida incluso después de una exposición a largo plazo. Simultáneamente, los recubrimientos obtenidos de acuerdo con la invención se distinguen por buenos resultados en la prueba de embutición de Erichsen y por buenas propiedades de protección ante el astillado de piedra. Además, los recubrimientos obtenidos de acuerdo con la invención también tienen una muy buena apariencia óptica total. Finalmente, los recubrimientos y pinturas de la invención, especialmente las pinturas transparentes, también pueden producirse en espesores de capas > 40 µm, sin que se presenten grietas por tensión.

35 Las composiciones de recubrimiento según la invención son adecuadas, por lo tanto, de manera sobresaliente como recubrimientos y pinturas decorativos, protectores y/o efectivos, altamente resistentes al rayado de carrocerías de medios de transporte (principalmente vehículos automotores tales como motocicletas, buses, camiones o automóviles) o de partes de los mismos; de edificios en la parte interior y exterior; de muebles, ventanas y puertas; de moldes de plástico, principalmente CDs y ventanas; de pequeñas piezas industriales, de bobinas, contenedores y embalajes; de mercancías blancas; de láminas; de piezas de construcción ópticas, electro técnicas y mecánicas así como de cuerpos huecos de vidrio y objetos de necesidades cotidianas.

45 Las composiciones de recubrimiento y pinturas de la invención, principalmente las pinturas transparentes, se aplican en el campo industrial y estético particularmente exigente de la pintura de carrocerías de los automóviles (OEM) y para recubrimiento de las piezas plásticas de la estructura para carrocerías de automóviles, principalmente para carrocerías de automóviles de clase superior tales como, por ejemplo, para la producción de techos, cajuelas, capots, guardabarros, parachoques, spoilers, traviesas, bordes de protección, revestimientos laterales, entre otros, y también la pintura de reparación de automóviles.

50 Las partes plásticas están compuestas de ASA, policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, polimetilmetacrilatos o polimetilmetacrilatos modificados para ser resistentes al impacto, principalmente hechos de mezclas de ASA y policarbonatos, se usan preferiblemente con una fracción de policarbonato > 40%, principalmente > 50%.

Por ASA se entienden en este caso, en términos generales, polímeros de estireno-acrilonitrilo modificados para ser resistentes al impacto, en los cuales los copolímeros de injerto de compuestos vinilo aromáticos, principalmente estireno, y de cianuros de vinilo, principalmente acrilonitrilo, están presentes en cauchos de polialquilacrilato en una matriz de copolímero hecha principalmente de estireno y acrilonitrilo.

Particularmente se prefiere emplear las composiciones de recubrimiento de la invención en procesos de recubrimiento de varias etapas, principalmente en procesos en los que primero se aplican sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto una capa pigmentada de barniz de base y después una capa con la composición de recubrimiento de la invención. Por lo tanto, también son objeto de la invención las pinturas de varias capas que proporcionan efecto y color, hechas de al menos una capa pigmentada de barniz de base y al menos una capa de barniz transparente dispuesta sobre la primera, las cuales se caracterizan porque la capa de barniz transparente ácido producida a partir de la composición de recubrimiento de la invención.

Pueden emplearse barnices de base tanto diluibles con agua como también barnices de base a base de solventes orgánicos. Barnices de base adecuados son, por ejemplo, los descritos en la EP-A-0 692 007 y en los documentos citados allí en la columna 3, renglones 50 y siguientes. El barniz de base aplicado se seca preferiblemente primero, es decir que de la película de barniz de base se extrae al menos una parte del solvente orgánico o del agua en una fase de evaporación. El secamiento se efectúa preferentemente a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80 °C. Después del secamiento se aplica la composición de recubrimiento de la invención. A continuación, la pintura de dos capas se hornea, preferiblemente en condiciones empleadas para pintura de carrocería de automóviles, a temperaturas de 30 a 200 °C, particularmente preferible 40 a 190°C, y principalmente 50 a 180°C, durante un tiempo de 1 minuto hasta 10 horas, particularmente preferible 2 minutos hasta 5 horas y principalmente 3 minutos hasta 3 horas, y en el caso de temperaturas aplicadas para la pintura de reparación de automóviles, que se encuentran preferiblemente entre 30 y 90 °C, también pueden aplicarse tiempos más largos de curado.

Las capas generadas con la composición de recubrimiento de la invención se caracterizan ante todo por una particularmente alta resistencia al rayado, incluso después de una exposición a largo plazo y muestran simultáneamente buenos resultados en la prueba de embutición de Erichsen así como buenas propiedades de protección ante el astillado de piedra. Finalmente, también presentan una muy buena apariencia óptica total.

En otra modalidad preferida de la invención, la composición de recubrimiento de la invención se emplea como barniz transparente para recubrimiento de sustratos plásticos, principalmente de piezas plásticas. Estas piezas plásticas se recubren también en un proceso de recubrimiento con varias etapas en el cual, sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto o pre tratado para una adhesión mejorada de lo siguiente recubrimientos (por ejemplo, mediante tratamiento con llama, corona o plasma del sustrato) primero se aplica una capa pigmentada de barniz de base y después una capa con la composición de recubrimiento de la invención.

Finalmente, la composición de recubrimiento de la invención se emplea como barniz transparente para recubrimiento de sustratos plásticos transparentes. En este caso, las composiciones de recubrimiento incluyen absorbentes de UV, los cuales en términos de cantidad y tipo también están diseñados para protección efectiva del sustrato plástico de UV. Aquí también, los recubrimientos obtenidos son notables por una combinación sorprendente de resistencia al rayado, incluso en exposición a largo plazo, en conjunto con muy buenas propiedades en la prueba de embutición de Erichsen. Los sustratos de plástico transparente revestidos de esta manera se usan preferentemente como un sustituto para componentes de vidrio en la construcción de automóviles, en cuyo caso los sustratos de plástico se componen preferiblemente de polimetacrilato de metilo o policarbonato.

Ejemplos

Preparación de los poli(met)acrilato-poliolios A1 a A4

En un tanque de acero inoxidable de 4 litros de doble pared que se puede calentar por medio de un termostato de circulación con aceite y está equipado con termómetro, agitador de ancla, 2 embudos de goteo, y condensador de reflujo, se introduce solvente para la polimerización. Uno de los embudos de goteo es cargado con la mezcla de monómero, el segundo embudo de goteo con la solución iniciadora que contiene un iniciador adecuado (por lo general un peróxido). La carga inicial se calienta a una temperatura de polimerización de 140°C. Cuando la temperatura de polimerización ha sido alcanzada, la alimentación iniciadora se inicia primero que todo. 15 minutos después del comienzo de la alimentación iniciadora, inicia la alimentación de monómero (duración: 240 minutos). La alimentación iniciadora se ajusta para así continuar durante 30 minutos después del final de la alimentación de monómero. Después del final de la alimentación de iniciador, la mezcla se agita a 140°C durante 2 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se ajusta con solvente al contenido de sólidos especificado en la tabla 2.

50

Tabla 1: Composición monomérica de los aglutinantes (A1) a (A4) en partes en peso

| | Ejemplo 1 (A1) | Ejemplo comparativo C1 (A2) | Ejemplo 2 (A3) | Ejemplo comparativo C2 (A4) |
|---------------------------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|
| Componente | Partes en peso | Partes en peso | Partes en peso | Partes en peso |
| Estireno | | 4,6 | 8,3 | 8,3 |
| Metacrilato de 3-hidroxipropilo | | 13,0 | | 21,7 |
| Metacrilato de n-butilo | | 8,7 | 8,9 | 3,1 |
| Ácido acrílico | 1,7 | | 0,6 | 0,6 |
| Metacrilato de ciclohexilo | | | | 16,8 |
| Acrilato de 4-hidroxibutilo | 7,4 | 3,5 | 12,8 | 6,2 |
| Acrilato de etilhexilo | 5,0 | | | |
| Acrilato de t-butilo | 24,8 | 25,1 | | |
| Acrilato de 3-hidroxipropilo | 9,3 | | | |
| Metacrilato de etilhexilo | | | | 16,8 |
| Metacrilato de i-butilo | | 2,9 | | |
| Acrilato de 2-hidroxietilo | | | 12,8 | |
| Acrilato de n-butilo | 13,8 | | 20,4 | |

Tabla 2: Índices de los aglutinantes (A1) a (A4)

| | Ejemplo 1 | Ejemplo comparativo C1 | Ejemplo 2 | Ejemplo comparativo C2 |
|--|-----------|------------------------|-----------|------------------------|
| | (A1) | (A2) | (A3) | (A4) |
| Aglutinante | 65% | 60% | 65% | 65% |
| Cuerpos sólidos 1h 150°C | | | | |
| Número de ácido ¹⁾ calculado [mgKOH/g] | 20-25 | 5-10 | 8-12 | 5-10 |
| Número de OH ²⁾ calculado [mgKOH/g] | 110 | 110 | 175 | 175 |
| Tg (FOX) ³⁾ °C | -6 | 53 | -27 | 29 |
| ¹⁾ número ácido determinado experimentalmente ²⁾ número de OH calculado a partir de la cantidad de monómero que contiene grupos hidroxilo ³⁾ temperatura de transición vítrea calculada por medio de la ecuación de Fox | | | | |

- 5 Preparación de un agente de curado (B1) con 1° de conversión de los grupos isocianato de c=30mol% y una fracción de 10% molar de unidades estructurales de monosilano (I) y 90% molar de unidades estructurales de bissilano (II)

En un matraz de vidrio de tres cuellos, equipado con un condensador de reflujo y un termómetro, se cargan 51,4 partes de diisocianato de hexametileno trimerizado (HDI) (Desmodur N3600, Bayer Material Science), 2,4 partes de ortoformiato de trietilo y 17,8 partes de acetato de butilo. Con manto de nitrógeno y agitación, una mezcla de 26,4 partes de bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina (Dynasilan 1124, Degussa, Rheinfelden) y 2,0 partes de N-[3-(trimetoxisilil)propil]butilamina (Dynasilan 1189, Degussa, Rheinfelden) se dosifican de modo que no se exceda 50°C. Después del final de la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene en 50°C durante 60 minutos. El grado de bloqueo es investigado por medio de titulación (ω NCO = 8,1 %). El agente de curado tiene una fracción de no volátiles de 80% en peso.

- 15 Preparación de un agente de curado (B2) con un grado de conversión de los grupos isocianato c = 30% molar y 40% molar de unidades estructurales de monosilano (I) y 60% molar de unidades estructurales de bisilano (II)

En un matraz de vidrio de tres cuellos, equipado con un condensador de reflujo y un termómetro se cargan 53,4 partes de diisocianato de hexametileno trimerizado (HDI) (Desmodur N3600, Bayer Material Science), 2,4 partes de ortoformiato de trietilo y 17,6 partes de acetato de butilo. Con manto de nitrógeno y agitación, una mezcla de 18,2 partes de bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina (Dynasilan 1124, Degussa, Rheinfelden) y 8,4 partes de N-[3-(trimetoxisilil)propil]butilamina (Dynasilan 1189, Degussa, Rheinfelden) se dosifica de modo que no se exceda 50°C. Después del final de la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene en 50°C durante 60 minutos. El grado

de bloqueo es investigado por medio de titulación (ω NCO = 8.3%). El agente de curado tiene una fracción de no volátiles de 80% en peso.

Preparación de un agente de curación (B3) con un grado de conversión de los grupos isocianato $c = 30\%$ molar y 70% molar de unidades estructurales de monosilano (I) y 30% molar de unidades estructurales de bisilano (II)

- 5 En un matraz de vidrio de tres cuellos, equipado con un condensador de reflujo y un termómetro se cargan 55,4 partes de diisocianato de hexametileno trimerizado (HDI) (Desmodur N3600, Bayer Material Science), 2,4 partes de ortoformiato de trietilo y 17,6 partes de acetato de butilo. Con manto de nitrógeno y agitación, una mezcla de 9,5 partes de bis[3-(trimetoxisilil)propil]amina (Dynasilan 1124, Degussa, Rheinfelden) y 15,2 partes de N-[3-(trimetoxisilil)propil]butilamina (Dynasilan 1189, Degussa, Rheinfelden) se dosifica de modo que no se excede 50°C .
 10 Después del final de la dosificación, la temperatura de reacción se mantiene en 50°C durante 60 minutos. El grado de bloqueo es investigado por medio de titulación (ω NCO = 8.6%). El agente de curado tiene una fracción de no volátiles de 80% en peso.

Agente de curado (B4)

- 15 Como agente de curado (B4) se usa el diisocianato de hexametileno trimerizado usual en el comercio (HDI) (Desmodur N3600, Bayer Material Science).

Preparación de las composiciones de recubrimiento de los ejemplos 1 a 4 y de los ejemplos C1 a C8 (comparativos)

A partir de los componentes especificados en la tabla 3, los barnices transparentes de los ejemplos inventivos 1 a 4 y los barnices transparentes de los ejemplos comparativos C1 a C8 se preparan al combinar los componentes especificados en la tabla 3 y agitándolos hasta obtener una mezcla homogénea.

- 20 Las propiedades del recubrimiento fueron probadas después de la aplicación neumática de las composiciones de recubrimiento a 2,5 bar en tres pasos de aspersión sobre un barniz base acuoso negro de un solo color de BASF Coatings AG. El barniz base ha sido aplicado de antemano a paneles de acero bonderizado de Chemetall que se recubrieron con una electrocapa horneada comercial estándar de BASF Coatings AG y con una capa de imprimación horneada comercial estándar de BASF Coatings AG. Después de la aplicación, cada uno de los recubrimientos
 25 resultantes se airea a temperatura ambiente durante 5 minutos y después se hornea a 140°C durante 22 minutos.

La resistencia al rayado de las superficies de los recubrimientos resultantes se determinó por medio de la prueba crockmeter (de conformidad con EN ISO 105-X12) con 10 ciclos de vaivén y una fuerza de aplicación de 9 N, usando $9\ \mu\text{m}$ de papel abrasivo (3M 281Q wetordry TMproductionTM), con determinación posterior del brillo residual a 20° usando un metro de brillo comercial estándar.

- 30 La embutición de Erichsen de los recubrimientos resultantes se determinó de conformidad con DIN EN ISO 1520.

Las propiedades de anti-astillado de piedra se probaron de conformidad con ISO 20567-1:2007-1 con 2 veces 500 g de material de inyección y presión de 2 bar. El área dañada es evaluada visualmente y la calificación 0,5 denota el mejor valor, con el área dañada más pequeña, y la calificación 5,0 denota el peor valor, con el área dañada más grande.

- 35 Tabla 3. Composición de las composiciones de recubrimiento de ejemplos inventivos 1 a 4 y de ejemplos comparativos C1 a C8 en partes en peso

| Ejemplo | C1 | C2 | C3 | C4 | 1 | 2 | C5 | C6 | C7 | C8 | 3 | 4 |
|-----------------------|------|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|------|
| Acrilato A4 (Compar.) | 70 | 70 | 70 | | | | | | | | | |
| Acrilato A3 | | | | 70 | 70 | 70 | | | | | | |
| Acrilato A2 (Compar.) | | | | | | | 75,8 | 75,8 | 76 | | | |
| Acrilato A1 | | | | | | | | | | 70 | 70 | 70 |
| Acetato de butilo | 38,9 | 38,3 | 38 | 38,9 | 38 | 37,7 | 23,0 | 22,7 | 22 | 29 | 28,5 | 28,2 |
| Dynoadd F1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Tinuvin® 384 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| Tinuvin® 292 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

ES 2 444 518 T3

(continuación)

| Ejemplo | C1 | C2 | C3 | C4 | 1 | 2 | C5 | C6 | C7 | C8 | 3 | 4 |
|--|------|------|-----|------|-----|------|------|------|-----|-----|------|------|
| Nacure® 4167 | 4,3 | 3,6 | 3,0 | 4,3 | 3,6 | 3,0 | 2,7 | 2,2 | 1,8 | 2,7 | 2,2 | 1,8 |
| Agente de curado B1 (Compar.) | 74,0 | | | 74,0 | | | 46,9 | | | 47 | | |
| Agente de curado B2 | | 71,6 | | | 72 | | | 45,4 | | | 45,4 | |
| Agente de curado B3 | | | 69 | | | 69,2 | | | 44 | | | 43,9 |
| Dynoadd F1 = aditivo tensioactivo, polifuncional, habitual en el comercio de la empresa Hertfelder GmbH, Bielefeld Tinuvin® 384 = agente de protección ante la luz usual en el comercio a base de un benzotriazol de la empresa Ciba Tinuvin® 292 = agente de protección ante la luz usual en el comercio a base de una amina estéricamente impedida de la empresa Ciba Nacure® 4167 = catalizador a base de un éster parcial de ácido fosfórico bloqueados con amina de la empresa King Industries, contenido no volátil 25% | | | | | | | | | | | | |

5 Tabla 4. Propiedades de los componentes de barniz y propiedades de los recubrimientos resultantes de los ejemplos inventivos 1 a 4 y los ejemplos comparativos C1 a C8

| Ejemplo | C1 | C2 | C3 | C4 | 1 | 2 | C5 | C6 | C7 | C8 | 3 | 4 |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------------|
| Aglutinante | A4 | A4 | A4 | A3 | A3 | A3 | A2 | A2 | A2 | A1 | A1 | A1 ⁵ |
| Tg del aglutinante | 29°C | 29°C | 29°C | -27°C | -27°C | -27°C | 53°C | 53°C | 53°C | -6°C | -6°C | -6°C |
| Número de OH calculado (mgKOH/g) | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 175 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 | 110 |
| Agente de curado B1 (Compar.) | 74,0 | | | 74,0 | | | 46,9 | | | 47 | | |
| Agente de curado B2 | | 71,6 | | | 72 | | | 45,4 | 45,4 | | 45,4 | |
| Agente de curado B3 | | | 69 | | | 69,2 | | | 44 | | | 43,9 |
| Monosilano (I): bis-silano (II) (% molar) | 10: 90 | 40: 60 | 70: 30 | 10: 90 | 40: 60 | 70: 30 | 10: 90 | 40: 60 | 70: 30 | 10: 90 | 40: 60 | 70: 30 |
| % en masa de Si ¹⁾ | 3,4 | 2,9 | 2,3 | 3,4 | 2,9 | 2,3 | 2,7 | 2,3 | 1,9 | 2,7 | 2,3 | 1,9 |
| Erichsen. (mm) ²⁾ | 5,4 | 6,6 | 7,4 | 7,1 | 7,5 | 7,8 | 7,1 | 8,1 | 8,1 | 7,9 | 8,5 | 8,6 |
| Brillo residual (%) ³⁾ | 67% | 58% | 53% | 91 % | 80% | 73% | 37% | 27% | 18% | 52% | 45% | 40% |
| Astillado de piedra ⁴⁾ | 2,0 | | | 2,0 | | | 2,0 | | | 1,5 | | |
| ¹⁾ = contenido de silicio teórico calculado en porcentaje en masa. Se calcula a partir de las materias primas empleadas sustrayendo todos los residuos orgánicos enlazados al silicio y tomando en cuenta sólo la mitad de los átomos de oxígeno en el silicio. ²⁾ = valores de embutición de Erichsen en mm, determinados de acuerdo con DIN EN ISO 1520 ³⁾ = brillo residual de acuerdo con crockmeter en % ⁴⁾ = evaluación visual de la superficie dañada según la prueba de astillado de piedra | | | | | | | | | | | | |

Discusión de los resultados de prueba de la tabla 4:

La comparación de los ejemplos inventivos 1 y 2 con el ejemplo comparativo C4 muestra que, para el mismo aglutinante y el mismo grado de silanización (30% molar), la embutición de Erichsen aumenta conforme la fracción de unidades estructurales de monosilano (I) sube y, de manera correspondiente, la fracción de unidades estructurales de bisilano (II) baja. Al mismo tiempo, de hecho, la resistencia a rayado incluso disminuye, pero en el ejemplo 2 también, con el mejor valor para embutición de Erichsen, la resistencia a rayado todavía permanece a un nivel muy alto, es decir que se logra una resistencia a rayado muy buena.

La misma dependencia de la resistencia al rayado y de la embutición de Erichsen de la relación entre las unidades estructurales (I) y las unidades estructurales (II) también se hace clara al comparar los ejemplos inventivos 3 y 4 con el ejemplo comparativo C8. Aquí, una vez más, con el mismo aglutinante y el mismo grado de silanización, hay un aumento en la embutición de Erichsen y una disminución en la resistencia a rayado conforme la fracción de unidades estructurales de monosilano (I) sube, y, de manera correspondiente, la fracción de unidades estructurales de bisilano (II) baja.

La misma dependencia de la resistencia a rayado y de la embutición de Erichsen de la relación entre las unidades estructurales (I) y las unidades estructurales (II) también se observa, además, al comparar los ejemplos comparativos C1, C2 y C3 y al comparar los ejemplos comparativos C5, C6 y C7.

También cabe señalar aquí que la resistencia al rayado del recubrimiento precisamente está mejorada no sólo por el uso de los agentes de reticulación (B) de la invención, sino también, de manera sorprendente, por el uso inventivo de los polioles de (met)acrilato (A) con una temperatura de transición vítrea debajo de 10°C. Así, la comparación del ejemplo inventivo 1 con el ejemplo comparativo C2 muestra que, para el mismo grado de silanización y la misma proporción de 40% molar de unidades estructurales de monosilano (I) y 60% molar de unidades estructurales de bisilano (II), así como también con el mismo número de OH de los aglutinantes, se logran resistencias a rayado significativamente mayores cuando se usan los aglutinantes inventivos con una temperatura de transición vítrea menor de 10°C, como en el ejemplo inventivo 1, que cuando se usan aglutinantes que tienen una temperatura de transición vítrea arriba de 10°C, como en el ejemplo comparativo C2. A pesar de esta resistencia a rayado aumentada del recubrimiento del ejemplo 1, debido al empleo de los aglutinantes de la invención con una temperatura de transición vítrea menor de 10°C también presentan simultáneamente una embutición de Erichsen mejorada frente a aquella del ejemplo comparativo C2 correspondiente.

Asimismo, esto es confirmado por la comparación del ejemplo inventivo 3 con el ejemplo comparativo C6. La comparación del ejemplo inventivo 3 con el ejemplo comparativo C6 también muestra que, con el mismo grado de silanización y la misma relación de 40% molar de unidades estructurales de monosilano (I) y 60% molar de unidades estructurales de bisilano (II), así como con el mismo número de OH de los aglutinantes, se logran resistencias a rayado claramente superiores al usar los aglutinantes inventivos que tienen una temperatura de transición vítrea por debajo de 10 °C, como en el ejemplo inventivo 3, que al usar aglutinantes con una temperatura de transición vítrea arriba de 10°C, como en el ejemplo comparativo C6. A pesar de esta elevada resistencia a rayado del recubrimiento del ejemplo inventivo 3, no obstante, este recubrimiento también tiene al mismo tiempo una embutición de Erichsen mejorada frente a aquella del ejemplo comparativo correspondiente C6.

Además, de manera correspondiente, esto también es confirmado por la comparación del ejemplo inventivo 2 con el ejemplo comparativo C3 y mediante la comparación del ejemplo inventivo 4 con el ejemplo comparativo C7.

Sólo a través de la combinación inventiva de los aglutinantes que tienen una temperatura de transición vítrea debajo de 10°C con los agentes de curado inventivos (B) que se modifican con las unidades estructurales (I) y (II) se logra con éxito, de conformidad con la invención, proveer composiciones de recubrimiento, y recubrimientos producidos a partir de ellas, que muestran no sólo una alta resistencia a rayado sino también, al mismo tiempo, buena embutición de Erichsen y buenas propiedades de anti-astillado de piedra.

La prueba de la resistencia a rayado a largo plazo, es decir, la prueba del brillo residual de los recubrimientos después de exposición a rayones repetida varias veces, también mostró aquí muy buenos resultados para los recubrimientos producidos de conformidad con la invención.

Preparación de las composiciones de recubrimiento de los ejemplos comparativos C9 a C12

Los barnices transparentes de los ejemplos comparativos C9 a C12 se preparan a partir de los componentes especificados en la tabla 5 al combinar los componentes especificados en la tabla 5 y agitándolos hasta producir una mezcla homogénea. En la misma manera como para la producción de los recubrimientos de los ejemplos inventivos 1 a 4 y de los ejemplos comparativos C1 a C8, las composiciones de recubrimiento de los ejemplos comparativos C9 a C12 se aplican y curan y se prueban la resistencia a rayados y propiedades de anti-astillado de piedra. Los resultados se presentan en la tabla 6.

Tabla 5: Composición de las composiciones de recubrimiento de los ejemplos de la invención 1 a 4 y de los ejemplos comparativos C9 a C12 en partes en peso

| | Ejemplo comparativo C9 | Ejemplo comparativo C10 | Ejemplo comparativo C11 | Ejemplo comparativo C12 |
|-------------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Acrilato A1 | 70 | | | |
| Acrilato A2(Compar.) | | 75,8 | | |
| Acrilato A3 | | | 70 | |
| Acrilato A4(Compar.) | | | | 70 |
| Acetato de butilo | 31,9 | 31,9 | 18,6 | 18,6 |
| Dynoadd F1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Tinuvin 384 | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| Tinuvin 292 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Nacure 4167 | 4,3 | 4,3 | 2,7 | 2,7 |
| Agente de curado B4 (Compar.) | 27,1 | 27,1 | 17,2 | 17,2 |

Tabla 6: Resultados de ensayo de los recubrimientos de los ejemplos comparativos C9 a C12

| | Ejemplo comparativo C9 | Ejemplo comparativo C10 | Ejemplo comparativo C11 | Ejemplo comparativo C12 |
|--|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Acrilato | A1 | A2 | A3 | A4 |
| Tg (°C) | -6°C | 53°C | -27°C | 29°C |
| Número de OH (mgKOH/g) | 110 | 110 | 175 | 175 |
| Agente de curado | B4 | B4 | B4 | B4 |
| % en masa de Si ¹⁾ | -- | -- | -- | -- |
| Brillo residual Crockmeter (%) ²⁾ | 18% | 0% | 37% | 14% |
| Astillado de piedra ³⁾ | 1,5 | 2,5 | 1,5 | 2,0 |
| Explicaciones de la tabla 6: ¹⁾ = contenido de silicio teóricamente calculado (corresponde al contenido esperado en el análisis termo gravimétrico) en porcentaje en masa. Se calcula a partir de las materias primas empleadas sustrayendo todos los residuos orgánicos enlazados al silicio y tomando en cuenta sólo la mitad de los átomos de oxígeno en el silicio. ²⁾ = Brillo residual según crockmeter en % ³⁾ = evaluación visual de la superficie dañada según la prueba de astillado de piedra | | | | |

5

Discusión de los resultados de prueba de la tabla 6:

La comparación del ejemplo comparativo C9 con el ejemplo comparativo C10 aquí una vez más muestra el efecto ya encontrado en la discusión de los resultados de prueba de la tabla 4, a saber que, con el mismo agente de reticulación (B) y el mismo número de OH de los aglutinantes, al usar los aglutinantes de la invención con una temperatura de transición vítrea menor de 10°C, como en el ejemplo comparativo C9 o C11, se logran resistencias a rayado significativamente mayores que al usar aglutinantes con una temperatura de transición vítrea de más de 10°C, como en el ejemplo comparativo C10 o C12.

Sin embargo, al mismo tiempo, estos ejemplos comparativos C9 a C12 ilustran el hecho de que las resistencias a rayones suficientes no se logran solo por la selección de los aglutinantes, sino que estas se logran sólo a través de la combinación con los agentes de reticulación (B) de la invención. Finalmente, no obstante, una vez más se señala que también es esencial para la invención al seleccionar los agentes de reticulación no sólo usar agentes de reticulación con grupos silano sino que los agentes de reticulación se modifiquen con la mezcla de la invención de las unidades estructurales (I) y (II), ya que sólo así se asegura que simultáneamente con la buena resistencia a rayado, de manera correspondiente también se logran buenos valores de embutición de Erichsen (cf. Discusión de los resultados de prueba de la tabla 4).

15

20

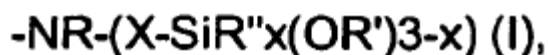
REIVINDICACIONES

1. Composiciones de recubrimiento que contienen

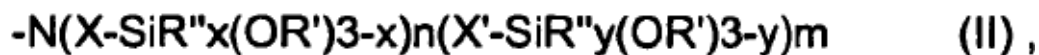
(A) al menos un poliacrilato que contienen grupos hidroxilo y/o al menos un polimetacrilato que contiene grupos hidroxilo

5 y

(B) al menos un compuesto que contienen grupos isocianato con al menos una unidad estructural (I) de la fórmula (I)



y con al menos una unidad estructural (II) de la fórmula (II)



10 donde

R = hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en cuyo caso la cadena de carbonos puede estar interrumpida por oxígeno, azufre o grupos NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

15 R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo en cuyo caso la cadena de carbono puede estar interrumpida por oxígeno, azufre o grupos NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R' = etilo y/o metilo,

X, X' = residuo de alquileo lineal/o ramificado o de cicloalquileo con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente X, X' = residuo de alquileo con 1 a 4 átomos de carbono,

20 R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo en cuyo caso la cadena de carbonos puede estar interrumpida por oxígeno, azufre o grupos NRa no adyacentes donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R'' = residuo de alquilo, principalmente con 1 a 6 átomos de C,

n = 0 a 2,

m = 0 a 2,

m + n = 2, así como

x, y = 0 a 2,

25 caracterizadas porque

(i) el poliacrilato que contiene grupos hidroxilo y/o el polimetacrilato que contiene grupos hidroxilo, empleados en calidad de componente (A) tiene una temperatura de transición vítrea, determinada con ayuda de mediciones de DSC de conformidad con ISO 11357-2, de menos de 10°C,

30 (ii) el compuesto que contienen grupos isocianato (B) tiene más de 10% molar a 90 % molar de al menos una unidad estructural de la fórmula (I) y 10 a menos de 90% molar de al menos una unidad estructural de la fórmula (II), cada caso respecto a la totalidad de las unidades estructurales (I) y (II), y

(iii) 10 a 60 % molar de los grupos isocianato de la estructura fundamental del di- y/o poliisocianato del compuesto (B) han sido convertidos en las unidades estructurales de las fórmulas (I) y (II).

35 2. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas porque el poliacrilato que contienen grupos hidroxilo y/o el polimetacrilato que contienen grupos hidroxilo, empleados en calidad de

componente (A), tienen una temperatura de transición vítrea T_g , determinada con ayuda de mediciones de DSC de conformidad con ISO 11357-2, de -60°C a 5°C .

5 3. Composiciones de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizadas porque el poliacrilato que contienen grupos hidroxilo y/o el polimetacrilato que contiene grupos hidroxilo, empleados en calidad de componente (A), tienen una temperatura de transición vítrea T_g , determinada con ayuda de mediciones de DSC según ISO 11357-2, de -30°C a $< 0^{\circ}\text{C}$.

10 4. Composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque el compuesto que contienen grupos isocianato (B) tiene 20 a 80 % molar de al menos una unidad estructural de la fórmula (I) y 80 a 20 % molar de al menos una unidad estructural de la fórmula (II), cada caso respecto a la totalidad de las unidades estructurales (I) y (II).

5. Composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque el compuesto que contienen grupos isocianato (B) tiene 30 a 70 % molar de al menos una unidad estructural de la fórmula (I) y 70 a 30 % molar de al menos una unidad estructural de la fórmula (II), cada caso respecto a la totalidad de las unidades estructurales (I) y (II).

15 6. Composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque la composición de recubrimiento tiene un contenido calculado de silicio de 1,5 % en masa a 6,0 % en masa de Si, cada caso respecto del contenido de sólidos de la composición de recubrimientos.

20 7. Composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizadas porque el di- y/o poliisocianato empleado para la preparación del compuesto que contiene grupos isocianato (B) tiene una temperatura de transición vítrea, determinada con ayuda de mediciones de DSC según ISO 11357-2, menor o igual a 0°C .

8. Composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizadas porque el di- y/o poliisocianato empleado para la preparación del compuesto que contienen grupos isocianato (B) es diisocianato de 1,6-hexametileno y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato.

25 9. Composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizadas porque el compuesto que contiene grupos isocianato (B) ha sido preparado haciendo reaccionar diisocianatos y/o poliisocianatos con al menos un compuesto de la fórmula (Ia)



y con al menos un compuesto de la fórmula (IIa),



30 y los sustituyentes tienen el significado mencionado en la reivindicación 1.

35 10. Composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizadas porque las composiciones de recubrimiento contienen de 20 a 80 % en peso, cada caso respecto del contenido de sólidos de las composiciones de recubrimiento, de al menos un poliacrilato que contienen grupos hidroxilo (A) y/o de al menos un polimetacrilato que contienen grupos hidroxilo (A).

11. Composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizadas porque el poliacrilato que contienen grupos hidroxilo y/o el polimetacrilato que contiene grupos hidroxilo puede obtenerse copolimerizando

(a) 10 a 80 % en peso de un éster del ácido acrílico el cual contiene grupos hidroxilo o mezclas de estos monómeros,

40 (b) 0 a 30 % en peso de un éster del ácido metacrílico que contiene grupos hidroxilo, distinto de (a), o de una mezcla de estos monómeros,

(c) 5 a 90 % en peso de un éster alifático o cicloalifático del ácido (met)acrílico, diferente de (a) y (b), con al menos 4 átomos de carbono en el residuo de alcohol o de una mezcla de estos monómeros,

(d) 0 a 5 % en peso de un ácido carboxílico etilénicamente insaturado o de una mezcla de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados,

5 (e) 0 a 50 % en peso de un compuesto vinilo aromático o de una mezcla de estos monómeros y

(f) 0 a 50 % en peso de un monómero etilénicamente insaturado, diferente de (a), (b), (c), (d) y (e)

o de una mezcla de estos monómeros, en cuyo caso la suma de las fracciones en peso de los componentes (a), (b), (c), (d), (e) y (f) siempre da como resultado 100 % en peso.

10 12. Composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizadas porque la composición de recubrimiento contiene al menos un catalizador fosforado y nitrogenado.

13. Proceso de recubrimiento de varias etapas, caracterizado porque sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto se aplica una capa de barniz de base pigmentado y después una capa de la composición de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12.

15 14. Proceso de recubrimiento de varias etapas de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque después de aplicar la capa de barniz de base transparente primero se seca el barniz de C aplicado a temperaturas desde la temperatura ambiente hasta 80 °C y después de la aplicación de la composición de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 se cura a temperaturas de 30 a 200°C durante un tiempo de un minuto hasta 10 horas.

20 15. Uso de las composiciones de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 en calidad de barniz transparente o aplicación del proceso de acuerdo con la reivindicación 13 o 14 para la pintura de carrocerías de automóviles, la pintura de partes de automóviles y la pintura en la reparación de automóviles.

16. Pintura de varias capas que proporcionan un efecto y/o un color hecha de al menos una capa de barniz base pigmentado y de al menos una capa de barniz transparente dispuesta sobre la primera, caracterizada porque la capa de barniz transparente ha sido preparada de una composición de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12.