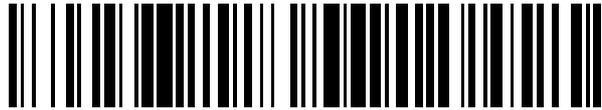


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 821**

51 Int. Cl.:

**C08G 12/40** (2006.01)

**C08G 12/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2011** **E 11702847 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014** **EP 2536773**

54 Título: **Resinas aminoplásticas sililadas**

30 Prioridad:

**16.02.2010 EP 10153705**

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

**11.06.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**NOLLER, BASTIAN;  
SCHWALM, REINHOLD;  
RÖSCH, CHRISTINE;  
BREINER, THOMAS;  
STUMBE, JEAN-FRANCOIS y  
HAAF, CHRISTINA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 466 821 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

Resinas aminoplásticas sililadas.

La presente invención se refiere a resinas aminoplásticas sililadas, a procedimientos para su producción, a su uso y a masas de recubrimiento que contienen las mismas.

- 5 Las pinturas pigmentadas y pinturas transparentes a partir de o a base de resinas aminoplásticas se conocen ya desde hace algunas décadas.

10 En Römpps Chemielexikon se describen compuestos aminoplásticos como "productos de policondensación principalmente de peso molecular relativamente bajo de compuestos carbonílicos (en particular formaldehído, desde hace poco también aldehídos y cetonas superiores), componentes nucleófilos (todos compuestos H-ácidos, que en el sitio de condensación presentan un par de electrones no enlazado) y compuestos que contienen grupos NH tales como por ejemplo urea (resinas de urea), melamina (resinas de melamina, por ejemplo resinas de melamina-formaldehído), uretano (resinas de uretano), cianamida o dicianamida (resinas de cianamida o resinas de dicianamida), aminas aromáticas (resinas de anilina) y sulfonamidas (resinas de sulfonamida), que se unen entre sí en una reacción de condensación".

- 15 Entre las resinas aminoplásticas están muy extendidas en particular resinas de melamina-formaldehído debido a sus propiedades favorables en masas de recubrimiento.

20 Las resinas de melamina-formaldehído no plastificadas sirven o bien solas o bien en combinación con otros reticulantes químicamente distintos, por ejemplo poliisocianatos bloqueados, trisalquilcarbamoiltriazinas (TACT) o epóxidos, como componente de reticulación en mezclas de aglutinantes. Después del endurecimiento de los constituyentes de pintura se obtiene un recubrimiento, que es resistente frente a influencias químicas, mecánicas y medioambientales. Las resinas de melamina-formaldehído plastificadas pueden presentar modificaciones con estructuras de carbamato, mezclas con poliésteres o resinas alquídicas o condensaciones previas con los mismos. Las resinas de melamina-formaldehído no plastificadas necesitan, en el caso del uso en sustratos de recubrimiento flexibles, sin estabilidad de forma, una elastificación exterior para que el recubrimiento no se rompa; los reticulantes como único constituyente de formulación forman únicamente redes quebradizas.

25 Las resinas de melamina-formaldehído pueden caracterizarse de acuerdo con los campos de aplicación (materiales de moldeo, colas, resinas de impregnación, pinturas), sustancias de alquilación (eterificación con butanol, metanol, eterificación mixta) o tal como se expone en este caso de acuerdo con la relación de triazina : formaldehído : alcohol de eterificación:

- 30 1. resinas de completamente a altamente metiloladas y de completamente alquiladas a altamente alquiladas (tipos HMMM)  
2.1 resinas parcialmente metiloladas y altamente alquiladas (tipos con gran contenido de imino)  
2.2. resinas parcialmente metiloladas y parcialmente alquiladas (tipos metilol)  
3. resinas escasamente metiloladas (condensados de melamina-formaldehído)

35 El primer gran grupo de las resinas de melamina-formaldehído completamente eterificadas, en las que la denominada relación de incorporación de melamina:formaldehído:alcohol asciende teóricamente a 1:6:6, en la práctica por regla general asciende a 1 :>5,5:>5,0 y en la mayoría de los casos asciende a 1 :>5,5:>4,5, se caracterizan por un comportamiento de gran contenido de sólidos marcadamente adecuado (viscosidad relativamente baja con alto contenido en sólidos). En este grupo de reticulantes puede reducirse fácilmente el formaldehído libre debido a la baja viscosidad de la resina de amino. Actualmente puede alcanzarse un contenido en formaldehído libre < 0,3 % en peso. A este respecto los productos comerciales contienen como alcohol en la mayoría de los casos metanol, en cambio se conocen también tipos eterificados mixtos o completamente butilados.

45 Las resinas de melamina-formaldehído completamente eterificadas se utilizan en la práctica preferentemente en recubrimientos de envases (recubrimiento de latas) y bandas de metal (recubrimientos de bobinas) a nivel mundial y en NAFTA también para todas las capas de la pintura de automóviles.

50 La baja reactividad térmica en condiciones de secado al horno, tal como 20 minutos a 140 °C, requiere, para estas resinas de melamina-formaldehído completamente eterificadas, la catálisis con ácidos fuertes. De esta manera se obtiene un endurecimiento muy rápido, mediante transesterificación con el aglutinante con liberación de los alcoholes de eterificación, una red conjunta homogénea. Con esta catálisis con ácidos fuertes son posibles tiempos de endurecimiento muy cortos, tal como en el caso de las resinas de melamina-formaldehído parcialmente metiloladas. Durante la reticulación es posible una emisión de formaldehído, que se encuentra claramente por encima del formaldehído libre y se basa en la escisión de grupos metilol.

55 El segundo gran grupo de las resinas de melamina-formaldehído parcialmente eterificadas, que en la práctica presenta en la mayoría de los casos una relación de incorporación de melamina:formaldehído:alcohol de 1 : 3 a 5,4 : 2 a 4,3 se caracterizan por una reactividad térmica claramente elevada en comparación con el primer grupo sin catálisis con ácido. Durante la producción de estos reticulantes tiene lugar una autocondensación, que lleva a una

- mayor viscosidad (bajo comportamiento de gran contenido de sólidos) y de esta manera dificulta la eliminación del formaldehído libre en la destilación. Para estos productos son norma un contenido en formaldehído libre del 0,5 al 1,5 %, sin embargo, hay también productos con un contenido en formaldehído libre del 0,3 al 3 % en peso. También en este caso están muy extendidos como productos comerciales los tipos metilados, butilados así como eterificados mixtos. La eterificación con otras sustancias de alquilación está descrita en la bibliografía o puede obtenerse como productos especiales.
- Los tipos de gran contenido de imino y metilol como subgrupos respectivos presentan ambos una metilolación incompleta, es decir relaciones molares de formaldehído-incorporación de menos de 1 : 5,5. Los tipos de gran contenido de imino se diferencian de los tipos de metilol sin embargo por un alto grado de alquilación, es decir el porcentaje de los grupos metilol eterificados en los equivalentes de formaldehído incorporados, de principalmente hasta el 80 %, mientras que los tipos de metilol presentan por regla general < 70 %.
- Los campos de uso para las resinas de melamina-formaldehído parcialmente metiloladas se extienden a lo largo de todos los campos de aplicación, también en combinación con tipos HMMM para adaptar la reactividad donde se necesitan temperaturas de endurecimiento de 100 a 150 °C. Una catálisis adicional es posible con ayuda de ácidos débiles y práctica habitual.
- Además de la reacción de la resina de amino con el aglutinante tiene lugar un porcentaje claramente elevado de autorreticulación del reticulante consigo mismo. La consecuencia es una elasticidad reducida del sistema global, que puede compensarse mediante la elección adecuada del componente de combinación. Por el contrario, es ventajosa la emisión de formaldehído global reducida de los recubrimientos producidos a partir de la misma.
- Además de las resinas de amino, en particular resinas de melamina-formaldehído, con sólo un alcohol de eterificación, productos eterificados mixtos ganan importancia cada vez más.
- El documento EP 1784466 describe masas de recubrimiento a partir de resinas de melamina-formaldehído con silanos hidroxifuncionales.
- En esto es desventajoso que los silanos hidroxifuncionales deban producirse de forma costosa en una polimerización.
- En el documento US 2004/214017 se describen productos de reacción de resinas de melamina-formaldehído con silanos epoxi- o isocianato-funcionalizados.
- En estos compuestos es desventajoso que estos silanos funcionalizados, con la reacción con la resina de melamina-formaldehído generan una funcionalidad adicional, por ejemplo un grupo hidroxilo o urea que, por su parte, reacciona con la resina de melamina-formaldehído (grupo hidroxilo) o reduce la solubilidad del producto (grupo urea).
- Las resinas de melamina-formaldehído modificadas con alcoxisilano se describieron ya en la solicitud de patente europea no publicada con el número de registro 09172660.4 y la fecha de presentación de 9 de octubre de 2009. En estos compuestos es desventajoso el nitrógeno amínico, que une ácidos utilizados para acelerar el endurecimiento y por lo tanto reduce su efecto catalítico.
- Un grupo adicional de la resina aminoplástica, que se comportan en estructura y propiedades de forma muy similar a las resinas de melamina-formaldehído, son las resinas de benzoguanamina (resinas de benzoguanamina/formaldehído). Los grupos OH libres pueden estar eterificados también al menos en parte con alcoholes inferiores, especialmente alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de manera especialmente preferente metanol o n-butanol.
- Como resinas aminoplásticas adicionales pueden mencionarse por ejemplo resinas de urea, es decir, productos de policondensación de urea y formaldehído (abreviatura UF, según la norma DIN EN ISO 1043-1: 2002-6). Los grupos OH libres pueden estar eterificados también al menos en parte con alcoholes inferiores, especialmente alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de manera especialmente preferente metanol o n-butanol.
- Era objetivo de la presente invención proporcionar nuevas modificaciones para resinas aminoplásticas, que presentaran a través de los grupos sililo unidos un mecanismo de endurecimiento adicional, y que dieran como resultado recubrimientos con propiedades mejoradas.
- El objetivo se alcanzó mediante un procedimiento para la producción de resinas aminoplásticas que portan grupos sililo en el que
- en una primera etapa se eterifica o transesterifica al menos una resina aminoplástica opcionalmente eterificada (A) con al menos un alcohol insaturado (B) que porta al menos un doble enlace C=C y al menos un grupo hidroxilo, y
  - a continuación se adiciona a al menos una parte de los dobles enlaces C=C así unidos a la resina aminoplástica mediante una hidrosililación al menos un compuesto de silano (C) que porta al menos un enlace Si-H.

Mediante la estructura de dos etapas especial de los compuestos, las resinas aminoplásticas obtenidas de acuerdo con la invención no contienen las estructuras de amina perturbadoras mencionadas anteriormente.

5 En el caso de las resinas aminoplásticas (A) puede tratarse preferentemente de resinas de melamina-formaldehído, resinas de benzoguanamina/formaldehído y resinas de urea/formaldehído, que respectivamente pueden estar eterificadas opcionalmente al menos en parte y preferentemente están eterificadas al menos en parte.

De manera especialmente preferente se trata de resinas de melamina-formaldehído parcialmente eterificadas o resinas de benzoguanamina/formaldehído, de manera muy especialmente preferente de resinas de melamina-formaldehído eterificadas al menos en parte.

10 De acuerdo con la invención resinas de melamina-formaldehído que pueden utilizarse como resinas aminoplásticas (A) están constituidas por ejemplo tal como sigue:

Tal como se menciona al principio, las resinas de melamina-formaldehído se caracterizan con frecuencia por la relación molar de incorporación de melamina:formaldehído:alcohol. A este respecto el alcohol se selecciona preferentemente del grupo constituido por metanol, etanol, iso-butanol y n-butanol o mezclas de los mismos, preferentemente seleccionados del grupo constituido por metanol y n-butanol.

15 Las resinas de melamina-formaldehído que pueden utilizarse de acuerdo con la invención pueden presentar una relación molar de incorporación de 1:2 a 6:1 a 6, pudiendo concebirse en casos individuales mediante la formación de cadenas de oligoformal también una relación de incorporación de formaldehído de hasta 8.

Se prefieren relaciones molares de incorporación de 1:3 a 6:1,5 a 6.

20 Para resinas de melamina-formaldehído metil-eterificadas se prefieren especialmente relaciones molares de incorporación de 1:3,6 a 5,7:2,1 a 4,7, se prefieren muy especialmente relaciones molares de incorporación de 1:5 a 6:3,5 a 6, en particular de 1:5 a 6:4,0 a 5,0.

Para resinas de melamina-formaldehído n-butyl-eterificadas se prefieren especialmente relaciones molares de incorporación de 1:3,2 a 5,7:1,3 a 4, se prefieren muy especialmente relaciones molares de incorporación de 1:5 a 6:3,5 a 6, en particular de 1:5 a 6:3,5 a 4,5.

25 Las resinas de melamina-formaldehído que pueden utilizarse no pueden presentar sólo un grupo melamina por policondensado sino más bien también varios, preferentemente hasta seis, de manera especialmente preferente hasta cuatro, de manera muy especialmente preferente hasta tres y especialmente hasta dos.

Las resinas de benzoguanamina/formaldehído que pueden utilizarse de acuerdo con la invención como resinas aminoplásticas se construyen por ejemplo tal como sigue.

30 También las resinas de benzoguanamina-formaldehído se caracterizan con frecuencia por la relación molar de incorporación de benzoguanamina:formaldehído:alcohol. A este respecto el alcohol se selecciona preferentemente del grupo constituido por metanol, etanol, iso-butanol y n-butanol o mezclas de los mismos, preferentemente se seleccionan del grupo constituido por metanol y n-butanol.

35 Las resinas de benzoguanamina-formaldehído que pueden utilizarse de acuerdo con la invención pueden presentar una relación molar de incorporación de 1:1,5 a 4:1 a 4, pudiendo concebirse en casos individuales mediante la formación de cadenas de oligoformal también una relación de incorporación de formaldehído de hasta 6.

Se prefieren relaciones molares de incorporación de 1:2 a 4:1,5 a 4.

40 Para resinas de benzoguanamina-formaldehído metil-eterificadas se prefieren especialmente relaciones molares de incorporación de 1:2,2 a 3,7:2,1 a 3,0, se prefieren muy especialmente relaciones molares de incorporación de 1:3 a 4:1,5 a 4, en particular de 1:3 a 4:2,0 a 3,0.

Para resinas de benzoguanamina-formaldehído n-butyl-eterificadas se prefieren especialmente relaciones molares de incorporación de 1:2,2 a 3,7:1,3 a 2, se prefieren muy especialmente relaciones molares de incorporación de 1:3 a 4:1,5 a 4, en particular de 1:3 a 4:1,5 a 2,5.

45 Las resinas de benzoguanamina-formaldehído que pueden utilizarse no pueden presentar sólo un grupo benzoguanamina por policondensado sino más bien varios, preferentemente hasta cinco, de manera especialmente preferente hasta cuatro, de manera muy especialmente preferente hasta tres y especialmente hasta dos.

Las resinas de urea/formaldehído que pueden utilizarse de acuerdo con la invención como resinas aminoplásticas están constituidas por ejemplo tal como sigue.

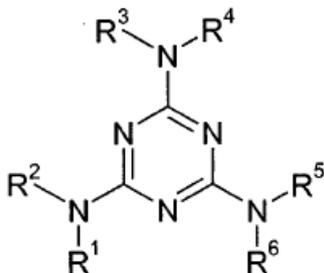
50 Las resinas de urea-formaldehído que pueden utilizarse de acuerdo con la invención presentan una relación molar de incorporación de urea / formaldehído / alcohol de 1:1-4: 0,3:3, preferentemente de 1 : 1-3 : 0,4-2, de manera especialmente preferente de 1 : 1,5-2,5 : 0,5-1,5, de manera muy especialmente preferente de 1: 1,6-2,1 : 0,6-1,3.

A este respecto el alcohol se selecciona preferentemente del grupo constituido por metanol, etanol, iso-butanol y n-butanol o mezclas de los mismos, preferentemente se selecciona del grupo constituido por metanol y n-butanol.

Entre las resinas de urea/formaldehído figuran también las denominadas resinas de glicolurilo, que se generan mediante reacción de glicolurilo, el producto de reacción de glioxal con dos equivalentes de urea, con formaldehído, opcionalmente eterificadas con uno o varios alcoholes.

5

Otro objeto de la presente invención son resinas de melamina-formaldehído sililadas de fórmula (I)



en la que los restos R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> pueden significar respectivamente independientemente entre sí

a) un átomo de hidrógeno (-H) como resto,

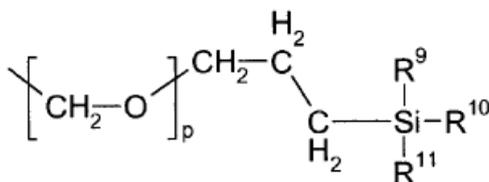
10

b)  $[-CH_2-O-]_m-H$ ,  
en la que m significa un número entero positivo de al menos 1,

c)  $[-CH_2-O-]_n-R^7$ ,  
en la que n significa un número entero positivo de al menos 1 y  
R<sup>7</sup> significa un resto alquilo,

15

d) un resto de fórmula (II)



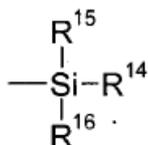
en la que p un número entero positivo de al menos 1,  
R<sup>9</sup> a R<sup>11</sup> pueden significar independientemente entre sí

20

- un resto alquilo o
- un resto  $-O-R^{12}$ ,

en el que  
R<sup>12</sup> un resto alquilo o arilo

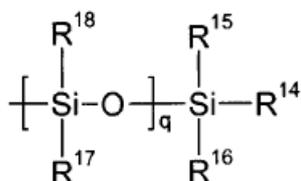
- un resto de fórmula (IIIa)



25

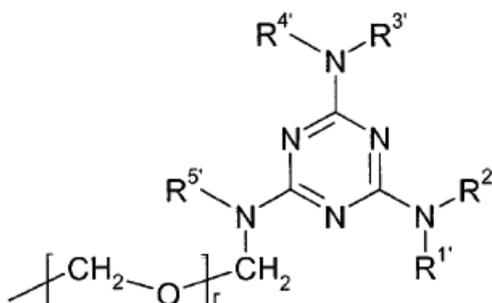
o

- un resto de fórmula (IIIb)



en las que  $\text{R}^{14}$  a  $\text{R}^{18}$  pueden significar independientemente entre sí alquilo, arilo, alquioxilo, ariloxilo, cicloalquilo y cicloalquioxilo,  
y q significa un número entero positivo de al menos 1,

5 e) un resto de fórmula (IV)



en la que r puede significar cero o un número entero positivo de al menos 1 y  
los restos  $\text{R}^{1'}$  a  $\text{R}^{5'}$  respectivamente independientemente entre sí pueden seleccionarse de los grupos a) a d),  
con la condición de que al menos uno de los restos  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^6$ , así como de los restos  $\text{R}^{1'}$  a  $\text{R}^{5'}$ , siempre que  
10 estén presentes, sea un resto de fórmula (II) y no más de dos restos  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^6$  representen respectivamente un  
resto de fórmula (IV).

Las resinas de melamina-formaldehído sililadas de acuerdo con la invención muestran, con respecto a las resinas de melamina-formaldehído no modificadas un mayor brillo y/o una resistencia a arañazos mejorada.

Las variables de la fórmula (I) anterior tienen el siguiente significado:

15  $\text{R}^7$  significa alquilo, preferentemente Alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , de manera especialmente preferente metilo, etilo, *iso*-butilo o *n*-butilo, de manera muy especialmente preferente metilo o *n*-butilo y en particular metilo.

Por alquilo se entiende en el contexto del presente documento grupos alquilo de cadena lineal o ramificados con uno a 20 átomos de carbono, preferentemente grupos alquilo  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_8$ , es decir, por ejemplo metil-, etil-, *n*-propil-, *iso*-propil-, *n*-butil-, *iso*-butil-, 2-butil-, *terc*-butil-, 1-pentilo, 2-pentilo, *iso*-amil, *n*-hexilo, *n*-octilo o 2-etilhexilo.

20 Por alquilo  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_4$  se entiende en este documento metil-, etil-, *n*-propil-, *iso*-propil-, *n*-butil-, *iso*-butil-, 2-butil-, o *terc*-butil-.

$\text{R}^9$  a  $\text{R}^{11}$  son independientemente entre sí alquilo, un resto de fórmula  $-\text{O}-\text{R}^{12}$ , o de fórmula (IIIa) o (IIIb), preferentemente un resto de fórmula  $-\text{OR}^{12}$ , de manera especialmente preferente con  $\text{R}^{12}$  alquilo, de manera muy especialmente preferente metilo o etilo y en particular etilo.

25 Los restos  $\text{R}^{1'}$  a  $\text{R}^{5'}$  pueden seleccionarse respectivamente independientemente entre sí de los grupos a) a d). Se entiende que los restos  $\text{R}^{1'}$  a  $\text{R}^{5'}$  sólo están presentes entonces en las resinas de melamina-formaldehído sililadas de acuerdo con la invención cuando al menos uno de los restos  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^6$  significa un resto de fórmula (IV).

m significa un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 1 a 3, de manera especialmente preferente de 1 a 2 y de manera muy especialmente preferente 1.

30 n significa un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 1 a 3, de manera especialmente preferente de 1 a 2 y de manera muy especialmente preferente 1.

p significa cero o un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 0 a 3, de manera especialmente preferente de 0 a 2, de manera muy especialmente preferente cero o 1 y en particular 1.

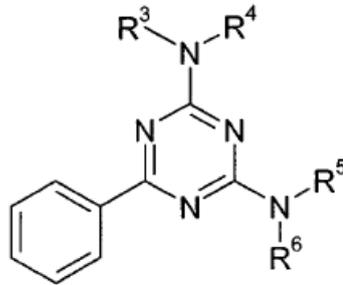
35 q significa un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 1 a 3, de manera especialmente preferente de 1 a 2 y de manera muy especialmente preferente 1.

r significa cero o un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 0 a 3, de manera especialmente preferente

de 0 a 2, de manera muy especialmente preferente cero o 1 y en particular 1.

Preferentemente no más de uno de los restos R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> representa un resto de fórmula (IV), de manera especialmente preferente únicamente uno o ninguno.

Otro objeto de la presente invención son resinas de benzoguanamina-formaldehído sililadas de fórmula (Ia)



5

en la que los restos R<sup>3</sup> a R<sup>6</sup> pueden significar respectivamente independientemente entre sí

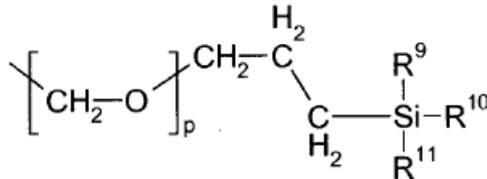
a) un átomo de hidrógeno (-H) como resto,

b)  $[-CH_2-O-]_m-H$ ,  
en la que m significa un número entero positivo de al menos 1,

10

c)  $[-CH_2-O-]_n-R^7$ ,  
en la que n significa un número entero positivo de al menos 1 y  
R<sup>7</sup> significa un resto alquilo,

d) un resto de fórmula (II)



15

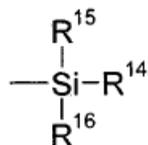
en la que p un número entero positivo de al menos 1, R<sup>9</sup> a R<sup>11</sup> pueden significar independientemente entre sí

- un resto alquilo o
- un resto  $-O-R^{12}$ ,

en el que  
R<sup>12</sup> un resto alquilo o arilo

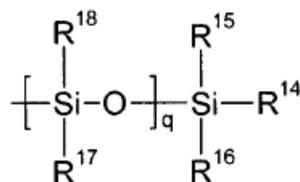
20

- un resto de fórmula (IIIa)



o

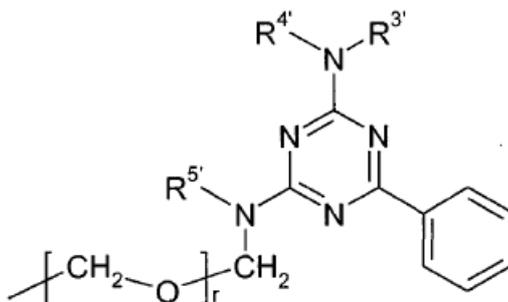
- un resto de fórmula (IIIb)



en las que  $R^{14}$  a  $R^{18}$  pueden significar independientemente entre sí alquilo, arilo, alquioxilo, ariloxilo, cicloalquilo y cicloalquioxilo,

y q significa un número entero positivo de al menos 1,

e) un resto de fórmula (IVa)



en la que r puede significar cero o un número entero positivo de al menos 1 y los restos  $R^{3'}$  a  $R^{5'}$  respectivamente independientemente entre sí pueden seleccionarse de los grupos a) a d), con la condición de que al menos uno de los restos  $R^3$  a  $R^6$ , así como de los restos  $R^{3'}$  a  $R^{5'}$ , siempre que estén presentes, sea un resto de fórmula (II) y no más de dos restos  $R^3$  a  $R^6$  representen respectivamente un resto de fórmula (IVa).

Las resinas de benzoguanamina-formaldehído sililadas de acuerdo con la invención muestran con respecto a las resinas de benzoguanamina-formaldehído no modificadas un mayor brillo y/o una resistencia a arañazos mejorada.

Las variables en la fórmula (Ia) anterior tienen el siguiente significado:

$R^7$  significa alquilo, preferentemente alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , de manera especialmente preferente metilo, etilo, *iso*-butilo o *n*-butilo, de manera muy especialmente preferente metilo o *n*-butilo y en particular metilo.

Por alquilo se entiende en el contexto del presente documento grupos alquilo de cadena lineal o ramificados con uno a 20 átomos de carbono, preferentemente grupos alquilo  $C_1$  -  $C_8$ , es decir por ejemplo metil-, etil-, *n*-propil-, *iso*-propil-, *n*-butil-, *iso*-butil-, 2-butil-, *terc*-butil-, 1-pentilo, 2-pentilo, *iso*-amil, *n*-hexilo, *n*-octilo o 2-etilhexilo.

Por alquilo  $C_1$  -  $C_4$  se entiende en este documento metil-, etil-, *n*-propil-, *iso*-propil-, *n*-butil-, *iso*-butil-, 2-butil-, o *terc*-butil-.

$R^9$  a  $R^{11}$  son independientemente entre sí alquilo, un resto de fórmula  $-O-R^{12}$ , o de fórmula (IIIa) o (IIIb), preferentemente un resto de fórmula  $-OR^{12}$ , de manera especialmente preferente con  $R^{12}$  alquilo, de manera muy especialmente preferente metilo o etilo y en particular etilo.

Los restos  $R^3$  a  $R^5$  pueden seleccionarse respectivamente independientemente entre sí de los grupos a) a d). Se entiende que los restos  $R^3$  a  $R^5$  sólo están presentes entonces en las resinas de benzoguanamina-formaldehído sililadas de acuerdo con la invención cuando al menos uno de los restos  $R^3$  a  $R^6$  significa un resto de fórmula (IVa).

m significa un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 1 a 3, de manera especialmente preferente de 1 a 2 y de manera muy especialmente preferente 1.

n significa un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 1 a 3, de manera especialmente preferente de 1 a 2 y de manera muy especialmente preferente 1.

p significa cero o un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 0 a 3, de manera especialmente preferente de 0 a 2, de manera muy especialmente preferente cero o 1 y en particular 1.

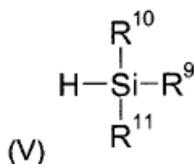
q significa un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 1 a 3, de manera especialmente preferente de 1 a 2 y de manera muy especialmente preferente 1.

r significa cero o un número entero positivo de 1 a 4, preferentemente de 0 a 3, de manera especialmente preferente de 0 a 2, de manera muy especialmente preferente cero o 1 y en particular 1.

Preferentemente no más de uno de los restos  $R^3$  a  $R^6$  representa un resto de fórmula (IVa), de manera especialmente preferente únicamente uno o ninguno.

Las resinas aminoplásticas sililadas de acuerdo con la invención pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción en dos etapas de los compuestos aminoplásticos correspondientes, por ejemplo de las resinas de melamina-

5 formaldehído correspondientes a los compuestos de fórmula (I), es decir resinas de melamina-formaldehído de fórmula (I) en las que el resto de fórmula (II) está sustituido por un grupo  $[-CH_2-O]_p-H$ . En la primera etapa se hace reaccionar este compuesto con un monoalcohol insaturado (B), preferentemente alcohol alílico, se adiciona a este doble enlace, en la etapa siguiente, mediante hidrosililación catalizada con metal de transición, preferentemente con platino, un compuesto (C) de fórmula (V).



en la que  $R^9-R^{11}$  tienen el significado indicado anteriormente.

10 Esta hidrosililación catalizada con platino se lleva a cabo con frecuencia de la siguiente manera: el producto de reacción de la resina aminoplástica (A) utilizada con el monoalcohol insaturado (B) se mezcla con agitación a temperatura ambiente en un recipiente de reacción que está equipado con un dispositivo para mantener una cubierta de gas inerte, preferentemente nitrógeno o argón, bajo cubierta de gas inerte con el hidruro de silicio (V) disuelto en un disolvente inerte anhidro, se añade un catalizador, tal como por ejemplo un metal de transición, preferentemente un metal noble del grupo VIIIb, de manera especialmente preferente se añade entonces níquel, sales de níquel, sales de iridio y de manera muy especialmente preferente ácido cloroplatínico. La temperatura se aumenta bajo cubierta de gas inerte hasta aproximadamente 60 °C. La reacción puede seguirse mediante espectroscopía de RMN con respecto a la desaparición de los multipletes del protón de metino vinílico ( $-CH=$  5,9 ppm en  $CDCl_3$ ) del grupo alilo.

15 La resina aminoplástica utilizada puede contener al menos un disolvente, por ejemplo agua, alcoholes alquílicos  $C_1-C_4$ , tales como por ejemplo metanol, etanol, *iso*-propanol, *n*-propanol, *n*-butanol, *iso*-butanol, *sec*-butanol o *terc*-butanol, o hidrocarburos aromáticos, tales como por ejemplo tolueno o mezclas isoméricas de xileno.

El contenido en formaldehído libre de la resina aminoplástica utilizada asciende por regla general a no más del 1,5 % en peso, por ejemplo puede ascender a no más del 1,0 %, preferentemente a no más del 0 %, de manera especialmente preferente a no más del 0,3 % y de manera muy especialmente preferente a no más del 0,1 % en peso.

25 En el caso del compuesto (B) se trata de al menos uno, preferentemente justo un alcohol insaturado (B), que porta al menos uno, preferentemente justo un doble enlace  $C=C$  y al menos uno, preferentemente justo un grupo hidroxilo.

En el caso de los dobles enlaces  $C=C$  se trata de acuerdo con la invención de dobles enlaces no activados, es decir, aquellos dobles enlaces  $C=C$  o sistemas de dobles enlaces conjugados que no están unidos directamente con ningún otro grupo como hidrógeno y átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ , es decir directamente vecinales. En el caso de los átomos de carbono con hibridación  $sp^3$  puede tratarse por ejemplo de grupos alquilo, grupos metileno no sustituidos, grupos alquilenos sustituidos una vez (grupos 1,1-alquilenos) o sustituidos dos veces (grupos *n,n*-alquilenos).

30 En el caso de sistemas de dobles enlaces conjugados, el doble enlace  $C=C$  está conjugado con uno o varios dobles enlaces  $C=C$  adicionales y/o sistema aromático, tratándose preferentemente de uno a tres, de manera especialmente preferente de uno a dos y de manera muy especialmente preferente junto un doble enlace  $C=C$  adicional o preferentemente de justo un sistema de anillo aromático carbocíclico. De acuerdo con la invención es importante que en este caso el sistema de doble enlace conjugado no esté unido directamente con ningún otro grupo como hidrógeno y átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ . En el caso del sistema de anillo aromático se trata de un sistema de anillo carbocíclico, los sistemas heteroaromáticos están excluidos de acuerdo con la invención.

35 Preferentemente, en el caso de los dobles enlaces  $C=C$  se trata de doble enlace aislado, son menos preferidos alcoholes (B) con sistemas de dobles enlaces conjugados.

Por el contrario se excluyen aquellos dobles enlaces  $C=C$ , que están electrónicamente activados, es decir, por ejemplo grupos vinil éter, grupos acrilato o metacrilato.

40 Entre los dobles enlaces  $C=C$  y grupos hidroxilo se encuentra al menos un átomo de carbono con hibridación  $sp^3$ , preferentemente de uno a diez, de manera especialmente preferente de uno a cinco, de manera muy especialmente preferente de uno a tres, en particular de uno a dos y especialmente uno.

Ejemplos de compuestos (B) de este tipo son alcohol alílico (2-propen-1-ol), alcohol metalílico (2-metil-2-propen-1-ol), alcohol homoalílico (3-buten-1-ol), 1-buten-3-ol, 3-metil-2-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 1-octen-3-ol, 2-hexen-1-ol, 1-penten-3-ol así como también fitol, farnesol y linalool.

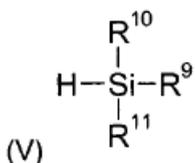
50 Ejemplos de compuestos (B) con varios dobles enlaces  $C=C$  son 1,4-pentadien-3-ol, 1,4-hexadien-3-ol y 5-metil-1,4-

hexadien-3-ol. Sin embargo se prefieren menos compuestos con varios dobles enlaces C=C.

Un ejemplo de compuestos (B) con dobles enlaces C=C que están conjugados dando un sistema de anillo aromático carbocíclico es alcohol cinámico. Sin embargo se prefieren menos compuestos con dobles enlaces C=C conjugados que den un compuesto aromático.

- 5 Se prefieren alcohol alílico, alcohol metalílico y alcohol homoalílico, se prefiere especialmente alcohol alílico.

En el caso del compuesto (C) se trata de aquéllos de fórmula (V):



en la que R<sup>9</sup>-R<sup>11</sup> tienen el significado indicado anteriormente. Ahí significan R<sup>9</sup> a R<sup>11</sup> independientemente entre sí preferentemente

- 10 - un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o  
- un resto -O-R<sup>12</sup>,  
en el que  
R<sup>12</sup> un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o resto fenilo.

- 15 De manera especialmente preferente R<sup>9</sup> a R<sup>11</sup> se seleccionan del grupo constituido por metilo, etilo, iso-propilo, n-butilo, terc-butilo, metoxilo, etoxilo, terc-butiloxilo y fenoxilo, de manera muy especialmente preferente del grupo constituido por metilo, etilo, metoxilo y etoxilo.

En el caso de los silanos (C) utilizados se trata preferentemente de tris(alquiloxi)silanos o alquil-bis(alquiloxi)silanos, de manera especialmente preferente se trata de tris(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiloxi)silanos o alquil C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>- bis(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquiloxi)silanos.

- 20 En el caso de los silanos (C) utilizados se trata de manera muy especialmente preferente de trietilsilano, trietilsilano, tri-iso-propilsilano, dimetilfenilsilano, dietoximetilsilano, dimetoximetilsilano, etoxidimetilsilano, fenoxidimetilsilano, trietoxisilano, trimetoxisilano, bistrimetilsiloximetilsilano o mezclas de los mismos.

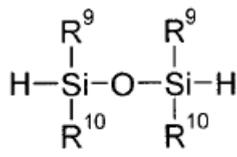
Una forma de realización preferida de la presente invención, como mezclas de silanos (C), la representa una mezcla de tris(alquiloxi)silanos con alquil-bis(alquiloxi)silanos en una relación de 5:1 a 1:5, preferentemente de 4:2 a 2:4 y de manera especialmente preferente de aproximadamente 3:3.

- 25 La estequiometría de alcohol insaturado (B) con respecto a los grupos éter en la resina aminoplástica que van a sustituirse asciende por regla general a de 0,2:1 a 1,0:2.

- 30 La estequiometría de silano (C) según la fórmula (V) con respecto a los dobles enlaces en la resina aminoplástica así eterificada o transesterificada obtenida mediante reacción con un alcohol insaturado asciende por regla general a de 0,1:1 a 1,0:1, preferentemente de 0,5:1 a 1,0:1, de manera especialmente preferente de 0,6:1 a 1,0:1 y de manera muy especialmente preferente de 0,8:1 a 1,0:1.

Puede concebirse también el uso de compuestos (C) que porten más de un enlace Si-H, por ejemplo al menos dos, preferentemente de dos a cuatro, de manera especialmente preferente dos o tres y de manera muy especialmente preferente dos.

Ejemplo de ello son compuestos con puente de siloxano (C<sub>1</sub>) de fórmula



- 35 en la que R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> pueden tener los significados anteriores.

Ejemplos de ello son tetrametilsiloxano, tetraetilsiloxano y tetrafenilsiloxano.

- 40 La reacción para dar las resinas aminoplásticas sililadas de acuerdo con la invención puede realizarse en la primera etapa preferentemente entre 40 y 120 °C, de manera especialmente preferente entre 60 y 110 °C y de manera muy especialmente preferente entre 80 y 100 °C y en la segunda etapa preferentemente entre 40 y 80 °C, de manera

especialmente preferente entre 50 y 70 °C y de manera muy especialmente preferente a 60 °C.

La reacción puede llevarse a cabo en sustancia, preferentemente también en un disolvente inerte, anhidro.

5 La reacción de la resina aminoplástica utilizada con el alcohol insaturado puede realizarse catalizada o no catalizada, con o sin adición de un agente de arrastre, por ejemplo tolueno. Cuando se utiliza un catalizador, entonces se trata en el caso del mismo, preferentemente, de un ácido. Ejemplos de ácidos se exponen a continuación. El alcohol insaturado se utiliza de acuerdo con el grado de sustitución deseado en una relación de 1:1-20:1 (molar) con respecto a resina aminoplástica, preferentemente en una relación de 6:6 a 15:6, de manera especialmente preferente en una relación de aproximadamente 10:6. El alcohol en exceso se elimina después de finalizar la reacción a presión reducida a como máximo 50 °C a partir de la mezcla de reacción. Un calentamiento adicional de la mezcla de reacción puede llevar a la polimerización de la resina aminoplástica.

15 Una forma de realización preferida de la presente invención la representa seleccionar la relación de alcohol (B) con respecto a resina aminoplástica (A) de modo que la resina generada presente un grado de sustitución de alcohol (B) por núcleo de melamina de preferentemente al menos tres, de manera especialmente preferente de cuatro a seis y de manera muy especialmente preferente de cinco a seis. Si es necesario puede hacerse reaccionar adicionalmente un producto que porte sólo pocos grupos alcohol (B) mediante adición de alcohol adicional (B).

20 La reacción del alcohol insaturado (B) con la resina aminoplástica (A) puede tener lugar en el sentido de una transesterificación, en la que se escinden grupos alquilo contenidos en la resina aminoplástica y se sustituyen por el alcohol insaturado (B), o en el sentido de una eterificación, sustituyéndose grupos hidroxilo libres contenidos en la resina aminoplástica por el alcohol insaturado (B). Por regla general la eterificación y transesterificación discurren al mismo tiempo, siempre se existan grupos hidroxilo libres.

25 La adición del silano (C) al doble enlace del alcohol insaturado (B) tiene lugar de manera catalizada con metal de transición. Como metales de transición se tienen en cuenta preferentemente aquellos del grupo VIIIb, de manera especialmente preferente platino, rodio, paladio, cobalto y níquel de manera metálica o en forma de complejos. Un catalizador preferido es por ejemplo el denominado catalizador de Karstedt (platino-diviniltetrametildisiloxano) o ácido hexacloroplatínico hidratado, por ejemplo también en forma de catalizador de Speier, es decir, en forma de la disolución en iso-propanol, así como platino sobre carbón activo.

Por regla general la reacción en la primera etapa se lleva a cabo de modo que el alcohol insaturado utilizado se dispone previamente dado el caso junto con el catalizador, se lleva a la temperatura deseada y se añade lentamente la resina aminoplástica opcionalmente disuelta en un disolvente adecuado.

30 El metanol liberado se recoge de manera continua en un separador de agua y se interrumpe la reacción después de haberse separado la cantidad teórica de metanol. Cuando está contenida agua en la mezcla de reacción, se utiliza de manera ventajosa una columna Vigreux corta para la separación efectiva del azeótropo de alcohol insaturado y agua del metanol formado. No obstante, preferentemente la reacción se lleva a cabo con exclusión de agua. Para este fin se destila el alcohol insaturado utilizado antes de su uso sobre carbonato de potasio u otro desecante adecuado.

35 El producto de reacción obtenido puede purificarse mediante cromatografía en columna en gel de sílice (Silicagel Si 60, 40-63 µm, Merck) con una mezcla de eluyentes de acetato de etilo y pentano en una relación 1:2. No obstante, el producto bruto contiene por regla general sólo pequeñas impurezas y puede utilizarse sin purificación adicional en la siguiente síntesis.

40 Por regla general la segunda etapa de reacción se lleva a cabo de modo que el producto previo de la primera etapa de reacción se dispone previamente bajo atmósfera inerte junto con el silano correspondiente en un disolvente inerte, anhidro y se mezcla con agitación fuerte con un disolvente del catalizador de metal de transición en el mismo disolvente. La mezcla de reacción se agita a la temperatura mencionada anteriormente durante 30 minutos a 3 horas, preferentemente de 1 a 2 horas y opcionalmente se libera del disolvente a continuación a presión reducida.

45 No es necesario un tratamiento del producto.

Catalizadores ácidos adecuados son ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido para-toluenosulfónico, ácido benzenosulfónico, ácido dodecibenzenosulfónico, ácido metanosulfónico o mezclas de los mismos, pueden concebirse también intercambiadores de iones ácidos. Se prefieren ácidos sulfónicos, se prefiere especialmente ácido para-toluenosulfónico.

50 El catalizador ácido se añade por regla general en cantidades del 0,1 al 1 % en peso, preferentemente del 0,1 al 0,5 % en peso. Puede ser útil introducir el catalizador en varias porciones.

La resina aminoplástica sililada obtenida presenta una viscosidad a 23 °C según la norma ISO 3219/B de preferentemente entre 100 y 20000 mPas, de manera especialmente preferente entre 500 y 10000 mPas.

La velocidad de cizalladura ascenderá a este respecto preferentemente a 250 s<sup>-1</sup>.

El peso molecular promedio en número  $M_n$  de las resinas aminoplásticas siliadas obtenidas, en particular resinas de melamina-formaldehído, asciende por regla general a menos de 3500 g/mol, preferentemente de menos de 3000 g/mol y de manera especialmente preferente de menos de 2500 (determinado mediante cromatografía de permeación en gel con tetrahidrofurano y poliestireno como patrón, norma DIN 55672, parte 1).

- 5 En una forma de realización preferida el índice de acidez de las resinas aminoplásticas obtenidas, especialmente de las resinas de melamina-formaldehído, asciende a menos de 3, de manera especialmente preferente menos de 2 mg de KOH/g, determinado según la norma ISO 3682.

- 10 El contenido en formaldehído libre en las resinas aminoplásticas siliadas de acuerdo con la invención asciende por regla general a no más del 0,2 % en peso, preferentemente a no más del 0,15 % en peso y de manera especialmente preferente a no más del 0,1 % en peso.

El contenido en formaldehído libre se determina según la norma EN ISO 9020.

Las resina aminoplástica obtenida de acuerdo con la invención, especialmente resina de melamina-formaldehído, puede mezclarse a continuación con disolventes habituales.

- 15 Ejemplos de disolventes de este tipo son hidrocarburos aromáticos y/o (ciclo)alifáticos y mezclas de los mismos, hidrocarburos halogenados, ésteres, éteres y alcoholes.

Se prefieren hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos (ciclo)alifáticos, ésteres alquílicos de ácido alcanoico, ésteres alquílicos de ácido alcanoico alcoxilados y mezclas de los mismos.

- 20 Se prefieren especialmente bencenos y naftalenos alquilados una o varias veces, ésteres alquílicos de ácido alcanoico y ésteres alquílicos de ácido alcanoico etoxilados así como mezclas de los mismos. Como mezclas de hidrocarburos aromáticos se prefieren aquellas que pueden comprender principalmente hidrocarburos  $C_7$  a  $C_{14}$  aromáticos y un intervalo de ebullición de 110 a 300 °C, se prefieren especialmente tolueno, o-, m- o p-xileno, isómeros de trimetilbenceno, isómeros de tetrametilbenceno, etilbenceno, cumeno, tetrahidronaftaleno y aquellas mezclas contenidas.

- 25 Ejemplos de ello son las marcas Solvesso® de la empresa ExxonMobil Chemical, especialmente Solvesso® 100 (N° de CAS 64742-95-6, principalmente compuestos aromáticos  $C_9$  y  $C_{10}$ , intervalo de ebullición aproximadamente 154 - 178 °C), 150 (intervalo de ebullición aproximadamente 182 - 207 °C) y 200 (N° de CAS 64742-94-5), así como las marcas Shellsol® de la empresa Shell. Mezclas de hidrocarburos de parafinas, cicloparafinas y compuestos aromáticos se encuentran comercialmente disponibles con los nombres Kristallöl (por ejemplo Kristallöl 30, intervalo de ebullición aproximadamente 158 -198 °C o Kristallöl 60: N° de CAS 64742-82-1), aguarrás (por ejemplo así mismo N° de CAS 64742-82-1) o nafta disolvente (ligero: intervalo de ebullición aproximadamente 155 - 180 °C, pesado: intervalo de ebullición aproximadamente 225 - 300 °C.). El contenido en compuestos aromáticos de tales mezclas de hidrocarburos asciende por regla general a más del 90 % en peso, preferentemente más del 95 %, de manera especialmente preferente más del 98 % y de manera muy especialmente preferente más del 99 % en peso. Puede ser útil utilizar mezclas de hidrocarburos con un contenido especialmente reducido en naftaleno.

- 35 La densidad a 20 °C según la norma DIN 51757 de los hidrocarburos puede ascender a menos de 1 g/cm<sup>3</sup>, preferentemente menos de 0,95 y de manera especialmente preferente menos de 0,9 g/cm<sup>3</sup>.

El contenido en hidrocarburos alifáticos asciende por regla general a menos de 5, preferentemente menos de 2,5 y de manera especialmente preferente menos de 1 % en peso.

Hidrocarburos halogenados son por ejemplo clorobenceno y diclorobenceno o mezclas isoméricas de los mismos.

- 40 Ésteres son por ejemplo acetato de n-butilo, acetato de etilo, 1-metoxipropilacetato-2 y acetato de 2-metoxietilo, así como los ésteres mono- y diacetílicos de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol, tales como por ejemplo acetato de butilglicol. Otros ejemplos son también carbonatos, tales como preferentemente carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,2-propileno o carbonato de 1,3-propileno.

- 45 Éteres son por ejemplo tetrahidrofurano (THF), dioxano así como los dimetil-, -etil o -n-butil éteres de etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol.

Hidrocarburos (ciclo)alifáticos son por ejemplo decalina, decalina alquilada y mezclas isoméricas de alcanos y/o cicloalcanos lineales o ramificados.

Además se prefieren acetato de n-butilo, acetato de etilo, 1-metoxipropilacetato-2, acetato de 2-metoxietilo, así como mezclas de los mismos, en particular con las mezclas de hidrocarburos aromáticos expuestos anteriormente.

- 50 Las mezclas de este tipo pueden producirse en una relación en volumen de 10:1 a 1:10, preferentemente en una relación en volumen de 5:1 a 1:5 y de manera especialmente preferente en una relación en volumen de 1:1.

Ejemplos preferidos son acetato de butilo/xileno, acetato de metoxipropilo/xileno 1:1, acetato de butilo/nafta

disolvente 100 1:1, acetato de butilo/Solvesso® 100 1:2 y Kristallöl 30/Shellsol® A 3:1.

Alcoholes son por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butanol, iso-butanol, mezclas isoméricas de pentanol, mezclas isoméricas de hexanol, 2-etilhexanol u octanol.

5 Representa una ventaja de las resinas aminoplásticas silladas de acuerdo con la invención que éstas, en pinturas, muestras propiedades comparables o incluso mejoradas con respecto al brillo y la dureza a las de las resinas aminoplásticas no silladas. Adicionalmente presentan un mecanismo de reticulación adicional a través de los grupos sililo contenidos.

10 El endurecimiento tiene lugar por regla general de modo que después de aplicarse el recubrimiento de los sustratos con las masas de recubrimiento o formulaciones de pintura que contienen las resinas aminoplásticas de acuerdo con la invención, dado el caso mezcladas con aditivos típicos de pinturas adicionales y resinas termoendurecibles, dado el caso se seca a una temperatura por debajo de 80 °C, preferentemente de temperatura ambiente a 60 °C y de manera especialmente preferente de temperatura ambiente a 40 °C a lo largo de un periodo de tiempo de hasta 72 horas, preferentemente hasta 48 horas, de manera especialmente preferente hasta 24 horas, de manera muy especialmente preferente hasta 12 y en particular hasta 6 horas, y se trata térmicamente (endurece) bajo atmósfera que contiene oxígeno, preferentemente aire, o bajo gas inerte a temperaturas entre 80 y 270, preferentemente entre 15 100 y 240 y de manera especialmente preferente entre 120 y 180 °C. El endurecimiento de pintura tiene lugar en función de la cantidad de sustancia de recubrimiento aplicada y de la energía de reticulación introducida a través de radiación de alta energía, transmisión térmica de superficies calentadas o a través de convección de medios gaseosos a lo largo de un periodo de tiempo de segundos, por ejemplo en la pintura de banda en combinación con secado NIR, hasta 5 horas, por ejemplo sistemas de película gruesa en materiales sensibles a la temperatura, en la mayoría de los casos no menos de 10 min, preferentemente no menos de 15, de manera especialmente preferente no menos de 30 y de manera muy especialmente preferente no menos de 45 min. En el secado se elimina esencialmente el disolvente presente, además puede tener lugar ya también una reacción con el aglutinante, mientras que el endurecimiento comprende esencialmente la reacción con el aglutinante.

25 El endurecimiento puede realizarse también adicionalmente o en lugar del endurecimiento térmico mediante radiación IR y NIR, denominándose como radiación NIR en este caso la radiación electromagnética en el intervalo de longitud de onda de 760 nm a 2,5 µm, preferentemente de 900 a 1500 nm.

El endurecimiento tiene lugar en un periodo de tiempo de 1 segundo a 60 min, preferentemente de 1 min a 45 min.

30 Otro objeto de la presente invención son masas de recubrimiento que contienen al menos una resina aminoplástica sillada de acuerdo con la invención.

Como aglutinante las masas de recubrimiento de este tipo contienen al menos un aglutinante que contiene grupos reactivos frente a resinas aminoplásticas. Estos se seleccionan por regla general del grupo constituido por aglutinantes que contienen grupos epóxido, aglutinantes que contienen grupos hidroxilo, aglutinantes que contienen grupos carboxilo y aglutinantes que contienen grupos amino.

35 Preferentemente, en el caso de los aglutinantes que contienen grupos hidroxilo se trata de polieteroles, poliesteroles, poliacrilatopolioles, policarbonatopolioles, resinas alquídicas o resinas epoxídicas. Se prefieren especialmente poliesteroles y poliacrilatopolioles, se prefieren muy especialmente poliacrilatopolioles.

40 Los aglutinantes presentan por molécula estadística de media al menos dos, preferentemente de dos a diez, de manera especialmente preferente de tres a diez y de manera muy especialmente preferente de tres a ocho grupos hidroxilo.

El Índice de OH, medido según la norma DIN 53240-2, asciende por regla general a de 10 a 200 mg de KOH/g, preferentemente de 30 a 140.

Adicionalmente los aglutinantes pueden presentar un índice de acidez según la norma DIN EN ISO 3682 de 0 a 200 mg de KOH/g, preferentemente 0 - 100 y de manera especialmente preferente de 0 a 10 mg de KOH/g.

45 En el caso de los poliacrilatopolioles se trata por ejemplo de aquellos copolímeros de ésteres de ácido (met)acrílico con al menos un compuesto con al menos uno, preferentemente justo un grupo hidroxilo y al menos uno, preferentemente justo un grupo (met)acrilato.

50 Estos últimos pueden ser por ejemplo monoésteres de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico (denominado de forma abreviada en este documento como "ácido(met)acrílico"), con di- o polioles, que presentan preferentemente de 2 a 20 átomos de C y al menos dos grupos hidroxilo, tal como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,1-dimetil-1,2-etanodiol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, tripropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, neopentilglicol, éster de neopentilglicol del ácido hidroxipiválico, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 1,6-hexanodiol, 2-metil-1,5-pentanodiol, 2-etil-1,4-butanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,4-dietiloctan-1,3-diol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-bis(hidroximetil)-ciclohexano, 1,2-, 1,3- o 1,4-

ciclohexanodiol, glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, pentaeritritol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol, isomaltol, poli-THF con un peso molecular entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol o polipropilenglicol con un peso molecular entre 134 y 2000 o polietilenglicol con un peso molecular entre 238 y 2000.

- 5 Se prefieren acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2- o 3-hidroxipropilo, monoacrilato de 1,4-butanodiol o acrilato de 3-(acrililoixi)-2-hidroxipropilo y de manera especialmente preferente acrilato de 2-hidroxietilo y/o metacrilato de 2-hidroxietilo.

Los monómeros que portan grupos hidroxilo se componen en la copolimerización en mezcla con otros monómeros polimerizables, preferentemente polimerizables por radicales, preferentemente aquellos que se componen en más del 50 % en peso de (met)acrilato de alquilo  $C_1-C_{20}$ , compuestos aromáticos de vinilo con hasta 20 átomos de C, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos que contienen hasta 20 átomos de C, halogenuros de vinilo, hidrocarburos no aromáticos con 4 a 8 átomos de C y 1 o 2 dobles enlaces, nitrilos insaturados y mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente los polímeros que se componen en más del como 60 % en peso de (met)acrilatos de alquilo  $C_1-C_{10}$ , estireno o mezclas de los mismos.

- 15 Además los polímeros pueden contener monómeros hidroxifuncionales de manera correspondiente al contenido en grupos hidroxilo anterior y opcionalmente otros monómeros, por ejemplo ácidos etilénicamente insaturados, en particular ácidos carboxílicos, anhídridos de ácido o amidas de ácido.

Otros aglutinantes son poliesteroles, tal como pueden obtenerse mediante condensación de ácidos policarboxílicos, en particular ácidos dicarboxílicos con polioles, en particular dioles.

- 20 Los poliesterpolioles se conocen por ejemplo por Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 19, pág. 62 a 65. Preferentemente se utilizan poliesterpolioles que se obtienen mediante reacción de alcoholes dihidroxílicos con ácidos dicarboxílicos. En lugar de los ácidos policarboxílicos libres pueden usarse también los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o ésteres de ácido policarboxílico correspondiente de alcoholes inferiores o mezclas de los mismos para la producción de los poliesterpolioles. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos o heterocíclicos y opcionalmente, estar insaturados y/o sustituidos por átomos de halógeno. Como ejemplos de ello se mencionan:

30 ácido oxálico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodico, ácido o-ftálico, ácido iso-ftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido azelaico, ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico o ácido tetrahidroftálico, ácido subérico, ácido azelaico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido tetracloroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, ácidos grasos dímeros, isómeros de los mismos y productos de hidrogenación así como derivados que pueden esterificarse, tales como anhídridos o ésteres dialquílicos, por ejemplo ésteres alquílicos  $C_1-C_4$ , preferentemente ésteres metílicos, etílicos o n-butílicos, de los ácidos mencionados. Se prefieren ácidos dicarboxílicos de fórmula general  $HOOC-(CH_2)_y-COOH$ , siendo y un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20, de manera especialmente preferente ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico y ácido dodecanodicarboxílico.

40 Como alcoholes polihidroxílicos para la producción de los poliesteroles se tienen en cuenta 1,2-propanodiol, etilenglicol, 2,2-dimetil-1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metilpentano-1,5-diol, 2- etilhexano-1,3-diol, 2,4-dietiloctano-1,3-diol, 1,6-hexanodiol, poli-THF con una masa molecular entre 162 y 2000, poli-1,3-propanodiol con una masa molecular entre 134 y 1178, poli-1,2-propanodiol con una masa molecular entre 134 y 898, polietilenglicol con una masa molecular entre 106 y 458, neopentilglicol, éster de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico, 2-etil-1,3-propanodiol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)-propano, 1,1-, 1,2-, 1,3- y 1,4-ciclohexandimetanol, 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodiol, trimetilolbutano, trimetilolpropano, trimetiloletano, neopentilglicol, pentaeritritol, glicerol, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, sorbitol, manitol, diglicerol, treitol, eritritol, adonitol (ribitol), arabitol (lixitol), xilitol, dulcitol (galactitol), maltitol o isomaltol, que opcionalmente pueden estar alcoxilados tal como se describió anteriormente.

45 Se prefieren alcoholes de fórmula general  $HO-(CH_2)_x-OH$  en la que x es un número de 1 a 20, preferentemente un número par de 2 a 20. Se prefieren etilenglicol, butano-1,4-diol, hexano-1,6-diol, octano-1,8-diol y dodecano-1,12-diol. Además se prefiere neopentilglicol.

50 Así mismo se tienen en cuenta también policarbonato-dioles, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los poliesterpolioles.

55 Son adecuados también poliesterdioles a base de lactona, tratándose de homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, preferentemente de productos de adición que presentan grupos hidroxilo terminales de lactonas en moléculas iniciadoras difuncionales adecuadas. Como lactonas se tienen en cuenta preferentemente aquéllas que se derivan de compuestos de fórmula general  $HO-(CH_2)_z-COOH$ , siendo z un número de 1 a 20 y pudiendo estar sustituido un átomo de H de una unidad de metileno también por un resto alquilo  $C_1$  a  $C_4$ . Ejemplos son  $\epsilon$ -

- caprolactona,  $\beta$ -propiolactona, gamma-butirolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona, ácido 4-hidroxibenzoico, ácido 6-hidroxi-2-naftaleno o pivalolactona así como mezclas de los mismos. Componentes iniciadores adecuados son por ejemplo los alcoholes dihidroxílicos de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componente estructural para los poliesterpolioles. Los polímeros correspondientes de la  $\epsilon$ -caprolactona se prefieren especialmente. También pueden utilizarse poliesterdioles o polieterdioles inferiores como iniciadores para la producción de los polímeros de lactona. En lugar de los polímeros de lactonas pueden utilizarse también los policondensados correspondientes, químicamente equivalentes de los ácidos hidroxicarboxílicos correspondientes a las lactonas.
- Además son adecuados como polímeros también polieteroles que se producen mediante adición de óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno a componentes H-activos. Así mismo son adecuados policondensados de butanodiol.
- En el caso de los polímeros puede tratarse naturalmente también de compuestos con grupos amino primario y secundario.
- Así mismo se tienen en cuenta también policarbonatopolioles, tal como pueden obtenerse por ejemplo mediante reacción de fosgeno con un exceso de alcoholes de bajo peso molecular mencionados como componentes estructurales para los poliesterpolioles.
- En el caso de las resinas alquídicas se trata de resinas de policondensación de polioles, ácidos carboxílicos polivalentes y aceites grasos o ácidos grasos naturales y/o sintéticos libres; al menos un poliol tiene que ser trifuncional o de funcionalidad superior.
- Como polioles y ácidos policarboxílicos pueden utilizarse por ejemplo los componentes que se mencionan anteriormente en el caso de los poliesteroles.
- Alcoholes policarboxílicos preferidos son glicerol, pentaeritritol, trimetiloletano, trimetilolpropano, distintos dioles tales como etano-/propanodiol, dietilenglicol, neopentilglicol.
- Ácidos policarboxílicos preferidos son (anhídrido de) ácido ftálico (PSA), ácido isoftálico, ácido tereftálico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico.
- Como componentes de aceite o ácido graso se tienen en cuenta por ejemplo aceites secantes, tales como aceite de linaza, aceite de oiticica o aceite de madera, aceites semisecantes, tales como aceite de soja, aceite de girasol, aceite de cártamo, aceite de ricino o talol, aceites no secantes, tales como aceite de ricino, aceite de coco o aceite de cacahuete, o ácidos grasos libres de aceites anteriores o ácidos monocarboxílicos sintéticos.
- La masa molecular de resinas alquídicas típicas se encuentra entre 1500 y 20000, preferentemente entre 3500 y 6000. El índice de acidez asciende preferentemente a de 2 a 30 mg de KOH/g, en el caso de resinas que pueden diluirse en agua también 35-65 mg de KOH/g. El índice de OH asciende por regla general hasta 300, preferentemente hasta 100 mg de KOH/g.
- Los poliacrilatopolioles, poliesteroles y/o polieteroles de este tipo presentan preferentemente un peso molecular  $M_n$  de al menos 1000, de manera especialmente preferente al menos 2000 y de manera muy especialmente preferente al menos 5000 g/mol. El peso molecular  $M_n$  puede ascender por ejemplo hasta 200.000, preferentemente hasta 100.000, de manera especialmente preferente hasta 80.000 y de manera muy especialmente preferente hasta 50.000 g/mol.
- A las masas de recubrimiento pueden añadirse además correticulantes, por ejemplo trisalquilcarbamoiltriazinas (TACT), preferentemente trismetilcarbamoiltriazinas, tris-n-butilcarbamoiltriazinas y trisalquilcarbamoiltriazinas metiladas / n-butiladas mixtas.
- Además las resinas aminoplásticas de acuerdo con la invención, en particular las resinas de melamina-formaldehído pueden utilizarse también junto con aglutinantes no reticulables, es decir aquellos sin grupos reactivos frente a resinas de melamina-formaldehído. En este caso las resinas aminoplásticas de acuerdo con la invención reticulan mediante condensación de sus grupos silano entre sí.
- La reticulación se acelera mediante la adición de ácidos.
- Por ácidos débiles se entiende a este respecto en el contexto de este documento ácidos mono o polibásicos, orgánicos o inorgánicos, preferentemente orgánicos con un valor de pKa entre 1,6 y 5,2, preferentemente entre 1,6 y 3,8.
- Ejemplos de estos son ácido carbónico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético y ácido maleico, ácido glioxílico, ácido bromoacético, ácido cloroacético, ácido tioglicólico, glicina, ácido cianoacético, ácido acrílico, ácido malónico, ácido hidroxipropanodioico, ácido propiónico, ácido láctico, ácido 3-hidroxipropiónico, ácido glicerílico, alanina, sarcosina, ácido fumárico, ácido acetoacético, ácido succínico, ácido iso-butírico, ácido pentanoico, ácido ascórbico,

ácido cítrico, ácido nitrilotriacético, ácido ciclopentanocarboxílico, ácido 3-metilglutárico, ácido adípico, ácido hexanoico, ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido heptanodioico, ácido heptanoico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tolílico, ácido fenilacético, ácido fenoxiacético, ácido mandélico o ácido sebáico.

5 Se prefieren ácidos orgánicos, preferentemente ácidos mono o dicarboxílicos. Se prefieren especialmente ácido fórmico, ácido acético, ácido maleico o ácido fumárico.

Por ácidos fuertes se entiende a este respecto en el contexto de este documento ácidos mono o polibásicos, orgánicos o inorgánicos, preferentemente ácidos orgánicos con un valor de pKa de menos de 1,6 y de manera especialmente preferente menos de 1.

10 Ejemplos de estos son ácido sulfúrico, ácido pirofosfórico, ácido sulfuroso y ácido tetrafluorobórico, ácido tricloroacético, ácido dicloroacético, ácido oxálico, ácido nitroacético.

Se prefieren ácidos orgánicos, preferentemente ácidos sulfónicos orgánicos. Se prefieren especialmente ácido metanosulfónico, ácido para-toluenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido ciclododecanosulfónico y ácido canfosulfónico.

15 Los ácidos se utilizan en general en cantidades de hasta el 10 % en peso, preferentemente del 0,1 al 8, de manera especialmente preferente del 0,3 al 6, de manera muy especialmente preferente del 0,5 al 5 y en particular del 1 al 3 % en peso con respecto a la resina aminoplástica utilizada.

Además los ácidos pueden utilizarse como ácidos libres o de forma bloqueada.

20 Como otros aditivos típicos de pinturas habituales pueden usarse por ejemplo antioxidantes, estabilizadores, activadores (aceleradores), cargas, pigmentos, colorantes, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, plastificantes o formadores de quelatos.

Como espesantes se tienen en cuenta además de (co)polímeros (co)polimerizables por radicales, espesantes orgánicos e inorgánicos habituales tales como hidroximetilcelulosa o bentonita.

Como formadores de quelatos pueden usarse por ejemplo ácido etilendiaminacético y sales del mismo así como  $\beta$ -dicetonas.

25 Cargas adecuadas comprenden silicatos, por ejemplo silicatos que pueden obtenerse mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio tales como Aerosil® de la empresa Degussa, tierra silícea, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc.

30 Los estabilizadores adecuados comprenden absorbedores de UV típicos tales como oxanilidas, triazinas y benzotriazol (éstos últimos pueden obtenerse como marcas Tinuvin® de Ciba-Spezialitätenchemie) y benzofenonas. Estos pueden utilizarse solos o junto con eliminadores de radicales adecuados, por ejemplo aminas con impedimento estérico tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-*terc*-butilpiperidina o derivados de las mismas, por ejemplo sebacinato de bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidilo). Los estabilizadores se utilizan habitualmente en cantidades del 0,1 al 5,0 % en peso, con respecto a los componentes sólidos contenidos en la preparación.

35 Así mismo pueden estar contenidos pigmentos. Los pigmentos son según CD Römpff Chemie Lexikon – Versión 1.0, Stuttgart/Nueva York: Georg Thieme Verlag 1995 con referencia a la norma DIN 55943 "colorantes en forma de partícula prácticamente insolubles en el medio de aplicación, inorgánicos u orgánicos, cromáticos o acromáticos".

Prácticamente insoluble significa a este respecto una solubilidad a 25 °C inferior a 1 g / 1000 g de medio de aplicación, preferentemente inferior a 0,5, de manera especialmente preferente inferior a 0,25, de manera muy especialmente preferente inferior a 0,1 y en particular inferior a 0,05 g / 1000 g de medio de aplicación.

40 Los ejemplos de pigmentos comprenden cualquier sistema de pigmentos de absorción y/o de efecto, preferentemente pigmentos de absorción. El número y la elección de los componentes de pigmento no están sometidos a este respecto a ninguna limitación. Pueden adaptarse aleatoriamente a los requisitos respectivos, por ejemplo a la impresión de color deseada.

45 Por pigmentos de efecto se entiende todos los pigmentos que muestran una estructura en forma de plaquitas y que confieren a un recubrimiento superficial efectos de color decorativos especiales. En el caso de los pigmentos de efecto se trata por ejemplo de todos los pigmentos que confieren efecto que pueden utilizarse habitualmente en las pinturas de automóviles e industriales. Ejemplos de pigmentos de efecto de este tipo son pigmentos de metal puros; tales como por ejemplo pigmentos de aluminio, de hierro o de cobre; pigmentos de interferencia, tales como por ejemplo mica recubierta con dióxido de titanio, mica recubierta con óxido de hierro, mica recubierta con óxido mixto  
50 (por ejemplo con dióxido de titanio y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o dióxido de titanio y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), aluminio recubierto con óxido de metal, o pigmentos de cristal líquido.

En el caso de los pigmentos de absorción que confieren color se trata por ejemplo de pigmentos de absorción orgánicos o inorgánicos habituales que pueden utilizarse en la industria de las pinturas. Ejemplos de pigmentos de

absorción orgánicos son pigmentos azoicos, pigmentos de ftalocianina, quinacridona y pirrolopirrol. Ejemplos de pigmentos de absorción inorgánicos son pigmentos de óxido de hierro, dióxido de titanio y negro de humo.

Es decir, las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención están compuestas tal como sigue:

- 5 - al menos una resina aminoplástica sililada de acuerdo con la invención, preferentemente una resina de melamina-formaldehído,
- dado el caso al menos o bien un ácido fuerte o bien un ácido débil,
- dado el caso al menos un aglutinante,
- dado el caso al menos un aditivo típico de pinturas,
- 10 - dado el caso al menos un disolvente así como
- dado el caso al menos un pigmento.

El recubrimiento de los sustratos con las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención se realiza de acuerdo con procedimientos habituales, conocidos por el experto, aplicándose al menos una masa de recubrimiento de acuerdo con la invención o formulación de pintura sobre el sustrato que va a recubrirse en el grosor deseado y retirándose los constituyentes volátiles de la masa de recubrimiento, dado el caso con calentamiento (secado). Este proceso puede repetirse si se desea una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede realizarse de manera conocida, por ejemplo mediante pulverización, emplaste, aplicación con rasqueta, cepillado, aplicación con rodillo, laminación o colada. El grosor de recubrimiento se encuentra por regla general en un intervalo de aproximadamente 3 a 1000 g/m<sup>2</sup> y preferentemente de 10 a 200 g/m<sup>2</sup>.

A continuación puede endurecerse tal como se describió anteriormente.

20 Sustratos adecuados para las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención son por ejemplo polímeros termoplásticos, en particular poli(metacrilatos de metilo), poli(metacrilatos de butilo), poli(tereftalatos de etileno), poli(tereftalatos de butileno), poli(fluoruros de vinilideno), poli(cloruros de vinilo), poliésteres, poliolefinas, copolímeros de acrilnitrilo-etileno-propileno-dieno-estireno (A-EPDM), polieterimidias, polietercetonas, poli(sulfuros de fenileno), poli(éteres de fenileno) o mezclas de los mismos.

25 Además se mencionan polietileno, polipropileno, poliestireno, polibutadieno, poliésteres, poliamidas, poliéteres, policarbonato, polivinilacetato, poliacrilonitrilo, poliacetato, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), resinas fenólicas, resinas de urea, resinas de melamina, resinas alquídicas, resinas epoxídicas o poliuretanos, sus copolímeros de bloque o de injerto y combinaciones de los mismos.

30 Preferentemente se mencionan ABS, AES, AMMA, ASA, EP, EPS, EVA, EVAL, HDPE, LDPE, MABS, MBS, MF, PA, PA6, PA66, PAN, PB, PBT, PBTP, PC, PE, PEC, PEEK, PEI, PEK, PEP, PES, PET, PETP, PF, PI, PIB, PMMA, POM, PP, PPS, PS, PSU, PUR, PVAC, PVAL, PVC, PVDC, PVP, SAN, SB, SMS, UF, plásticos UP (abreviaturas según la norma DIN 7728) y policetonas alifáticas.

35 Sustratos especialmente preferidos son poliolefinas, tales como por ejemplo PP (polipropileno), que puede estar opcionalmente orientado de manera isotáctica, sindiotáctica o atáctica y opcionalmente no orientado o mediante alargamiento biaxial, SAN (copolímeros de estireno-acrilnitrilo), PC (policarbonatos), PVC (poli(cloruros de vinilo)), PMMA (poli(metacrilatos de metilo)), PBT (poli(tereftalatos de butileno)), PA (poliamidas), ASA (copolímeros de acrilnitrilo-estireno-éster acrílico) y ABS (copolímeros de acrilnitrilo-butadieno-estireno), así como mezclas físicas de los mismos (combinaciones). Se prefieren especialmente PP, SAN, ABS, ASA así como combinaciones de ABS o ASA con PA o PBT o PC. Se prefieren muy especialmente poliolefinas, PMMA y PVC.

40 Se prefiere muy especialmente ASA, en particular de acuerdo con la norma DE 196 51 350 y la combinación ASA/PC. Se prefiere así mismo poli(metacrilato de metilo) (PMMA) o PMMA modificado con respecto a la resistencia al impacto.

Un sustrato preferido adicional para el recubrimiento con las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención son metales, que dado el caso pueden estar tratados previamente con una imprimación.

45 En el caso del tipo de metal puede tratarse en principio de cualquier metal. Pero se trata en particular de aquellos metales o aleaciones que se utilizan habitualmente como materiales de construcción metálicos, y que deben protegerse frente a la corrosión.

50 En particular se trata de superficies de hierro, acero, Zn, aleaciones de Zn, Al o aleaciones de Al. A este respecto puede tratarse de las superficies de cuerpos que se componen completamente por dichos metales o aleaciones. Pero los cuerpos pueden estar también sólo recubiertos con estos metales y componerse incluso de materiales de otro tipo, por ejemplo de otros metales, aleaciones, polímeros o materiales compuestos. Puede tratarse de superficies de piezas fundidas, de acero o hierro galvanizado. En una forma de realización preferida de la presente invención se trata de superficies de acero.

55 Las aleaciones de Zn o Al son conocidas por el experto. En función del fin de aplicación deseado, el experto elige el tipo y la cantidad de constituyentes de aleación. Constituyentes típicos de aleaciones de zinc comprenden en

particular Al, Pb, Si, Mg, Sn, Cu o Cd. Constituyentes típicos de aleaciones de aluminio comprenden en particular Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu o Ti. Puede tratarse también de aleaciones de Al/Zn en las que Al y Zn estén presentes en una cantidad aproximadamente igual. Acero recubierto con aleaciones de este tipo se encuentra comercialmente disponible. El acero puede contener componentes de aleación habituales, conocidos para el experto.

- 5 Puede concebirse también la aplicación de las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención para el tratamiento hierro/acero galvanizado (hojalata).

Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención y formulaciones de pintura son adecuadas además para el recubrimiento de sustratos tales como madera, papel, material textil, piel, material no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, tales como cemento-ladrillos perfilados y paneles de fibra de cemento, o metales o metales recubiertos, preferentemente de plásticos o metales, en particular en forma de láminas, de manera especialmente preferente metales.

10

Las resinas aminoplásticas, masas de recubrimiento o formulaciones de pintura de acuerdo con la invención son adecuadas como o en recubrimientos exteriores, es decir, aquellas aplicaciones que están expuestas a la luz del sol, preferentemente de partes de edificios, recubrimientos interiores, recubrimientos en vehículos y aeronaves. En particular las resinas aminoplásticas y masas de recubrimiento de acuerdo con la invención se utilizan como o en pintura(s) de cubrición y transparente(s) de automóviles. Otros campos de uso preferidos son recubrimiento de latas y recubrimiento de bobinas.

15

Especialmente son adecuadas como imprimaciones, aparejos, pinturas de cubrición pigmentadas y pinturas transparentes que se utilizan en el campo de pinturas industriales, de la madera, de automóviles, en particular de OEM, o pinturas decorativas. Son muy especialmente adecuados los agentes de recubrimiento para aplicaciones en las que se requiere una seguridad de aplicación especialmente alta, resistencia a la intemperie, óptica, resistencia a disolventes y/o productos químicos.

20

Los siguientes ejemplos explicarán las propiedades de la invención, pero sin limitarla.

### Ejemplos

- 25 Como "partes" se entienden en este documento, cuando no se indique otra cosa, "partes en peso".

#### Ejemplo 1

En un reactor de vidrio se dispusieron 74,4 g de alcohol alílico junto con 300 mg de ácido para-toluenosulfónico monohidratado y se calentó a 80-90 °C. Una disolución de 50 g de Luwipal® 066 LF de BASF SE, Ludwigshafen en 37 ml de xileno se añadió gota a gota lentamente y el metanol liberado se separó de manera continua mediante destilación de la mezcla de reacción. Después de haberse separado la cantidad calculada de metanol, se retiró la parte principal del alcohol alílico en exceso a 50 °C a presión reducida (50-90 mbar (5-9 kPa)). La eliminación de las trazas restantes de alcohol alílico se efectuó a 0,2 mbar (0,02 kPa) a temperatura ambiente. El producto obtenido, que presentaba en promedio aproximadamente cinco grupos alil éter por núcleo de melamina, pudo utilizarse sin purificación adicional en la siguiente síntesis.

30

Bajo nitrógeno como gas protector se dispusieron 12 g del producto obtenido junto con 18,9 g de trietoxisilano en un reactor de vidrio y se disolvieron en 40 ml de tolueno absoluto. Con agitación fuerte se añadieron 400 µl de una disolución de Pt-divinitetrametildisiloxano (2,1 % de Pt) en xileno de la empresa ABCR Gelest y se calentó la mezcla de reacción a 60 °C. Después de 2 h se separaron por destilación los disolventes a 50 °C a presión reducida.

35

Se obtuvo una resina de incolora a ligeramente amarillenta de una viscosidad a temperatura ambiente de: 1,45 Pas.

40 Índices colorimétricos: 241 Hazen; 2,4 yodo

#### Ejemplo 2

En un reactor de vidrio se dispusieron 109 g de alcohol alílico junto con 1,47 g de ácido para-toluenosulfónico monohidratado y se calentó a 80-90 °C. Una disolución de 245 g de Luwipal® 066 LF de BASF SE, Ludwigshafen en 100 ml de xileno se añadió gota a gota lentamente y el metanol liberado se separó de manera continua mediante destilación de la mezcla de reacción. Después de haberse separado la cantidad calculada de metanol, se retiró la parte principal del alcohol alílico en exceso a 50 °C a presión reducida (50-90 mbar (5-9 kPa)). La eliminación de las trazas restantes de alcohol alílico se efectuó a 0,2 mbar (0,02 kPa) a temperatura ambiente. El producto obtenido se utilizó sin purificación adicional en la siguiente síntesis.

45

Bajo nitrógeno como gas protector se dispusieron 12 g del producto obtenido junto con 11,3 g de trietoxisilano en un reactor de vidrio y se disolvieron en 40 ml de tolueno absoluto. Con agitación fuerte se añadieron 400 µl de una disolución de Pt-divinitetrametildisiloxano (2,1 % de Pt) en xileno de la empresa ABCR Gelest y se calentó la mezcla de reacción a 60 °C. Después de 2 h se separaron por destilación los disolventes a 50 °C a presión reducida.

50

Se obtuvo una resina de incolora a ligeramente amarillenta de una viscosidad a temperatura ambiente de: 9,2 Pas.

Índice colorimétrico: 270 Hazen

### Ejemplo 3

- 5 En un reactor de vidrio se dispusieron 109 g de alcohol alílico junto con 1,47 g de ácido para-toluenosulfónico monohidratado y se calentó a 80-90 °C. Una disolución de 245 g de Luwipal® 066 LF de BASF SE, Ludwigshafen en 100 ml de xileno se añadió gota a gota lentamente y el metanol liberado se separó de manera continua mediante destilación de la mezcla de reacción. Después de haberse separado la cantidad calculada de metanol, se retiró la parte principal del alcohol alílico en exceso a 50 °C a presión reducida (50-90 mbar (5-9 kPa)). La eliminación de las trazas restantes de alcohol alílico se efectuó a 0,2 mbar (0,02 kPa) a temperatura ambiente. El producto obtenido se utilizó sin purificación adicional en la siguiente síntesis.
- 10 Bajo nitrógeno como gas protector se dispusieron 12 g del producto obtenido junto con 15,3 g de bis(trimetilsiloxi)metilsilano en un reactor de vidrio y se disolvieron en 40 ml de tolueno absoluto. Con agitación fuerte se añadieron 400 µl de una disolución de Pt-diviniltetrametildisiloxano (2,1 % de Pt) en xileno de la empresa ABCR Gelest y se calentó la mezcla de reacción a 60 °C. Después de 2 h se separaron por destilación los disolventes a 50 °C a presión reducida.
- 15 Se obtuvo una resina de incolora a ligeramente amarillenta de una viscosidad a temperatura ambiente de: 0,7 Pas.

Índice colorimétrico: 472 Hazen (norma DIN EN 1557)

- 20 En el caso del Luwipal® 066LF de BASF SE utilizado se trata de una resina de melamina-formaldehído de altamente a completamente metil-eterificada con un porcentaje no volátil (según la norma ISO 3251, 2 g de muestra con 2 ml de butanol se calientan durante 2 horas a 125 °C) del 93 - 96 % en peso con un bajo contenido en formaldehído libre de no más del 0,3 % en peso. La viscosidad (norma ISO 3219 B) asciende a 2,0 - 6,0 Pas a 23 °C y una velocidad de cizalladura D de 41,3 s<sup>-1</sup>.

### Ejemplos de aplicación

- Se produjeron las siguientes formulaciones y se caracterizaron las pinturas obtenidas a partir de las mismas con respecto al brillo y a la conservación del brillo según el ensayo de frictómetro.
- 25 El ensayo de frictómetro se llevó a cabo según la norma EN ISO 105-X12:2001. Se realizaron respectivamente 10 recorridos dobles de 5 cm de longitud con 9 µm de papel de lija de 3M y 9N de fuerza de compresión y se midió el brillo antes y después de la carga a 20° en sentido transversal a la dirección de rascado. El brillo restante se indica a este respecto como cantidad porcentual con respecto al brillo inicial.
- 30 Adicionalmente a los constituyentes expuestos en la tabla 1, cada formulación contiene 1 ml de Solvesso/n-butanol (21:9) y 80 mg de ácido p-toluenosulfónico monohidratado disueltos en 0,3 ml de Solvesso/n-butanol (21:9).

| Muestra | Componente 1 | Cantidad [g] | Componente 2 | Cantidad [g] | Componente 3 | Cantidad [g] | Brillo inicial | Brillo residual [%] |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|---------------------|
| 1       | Joncryl® 945 | 2            | Luwipal® 066 | 1            | -            | -            | 87,7           | 68,8                |
| 2       | Joncryl® 945 | 2            | Luwipal® 066 | 0,9          | Ejemplo 3    | 0,1          | 85,6           | 79,2                |
| 3       | Joncryl® 945 | 2            | Luwipal® 066 | 0,8          | Ejemplo 3    | 0,2          | 84,5           | 86,9                |
| 4       | Joncryl® 945 | 2            | Luwipal® 066 | 0,7          | Ejemplo 3    | 0,3          | 89,5           | 87,2                |
| 5       | Joncryl® 500 | 2            | Luwipal® 066 | 1            | -            | -            | 92,4           | 91,4                |
| 6       | Joncryl® 500 | 2            | Luwipal® 066 | 0,8          | Ejemplo 3    | 0,2          | 98,4           | 89,4                |
| 7       | Joncryl® 500 | 2            | Luwipal® 066 | 0,8          | Ejemplo 2    | 0,2          | 96,4           | 89,5                |
| 8       | Joncryl® 922 | 2            | Luwipal® 066 | 1            | -            | -            | 72,7           | 74,4                |
| 9       | Joncryl® 922 | 2            | Luwipal® 066 | 0,8          | Ejemplo 3    | 0,2          | 90,2           | 88,2                |

En el caso de los productos Joncryl® 945, 500 y 922 se trata de poli(acrilato)polioles con distintos índices de hidroxilo:

Joncryl® 945 tiene un índice de OH de 140 mg/KOH/g y una temperatura de transición vítrea de 17 °C, Joncryl® 922 un índice de OH de 140 mg/KOH/g y una temperatura de transición vítrea de -7 °C y

5 se observa que en las muestras 1 a 4 con un brillo inicial comparable en las muestras de acuerdo con la invención, se obtiene un brillo residual mejorado, o en el caso de un brillo inicial mejorado (muestras 5 a 7) un brillo residual comparable.

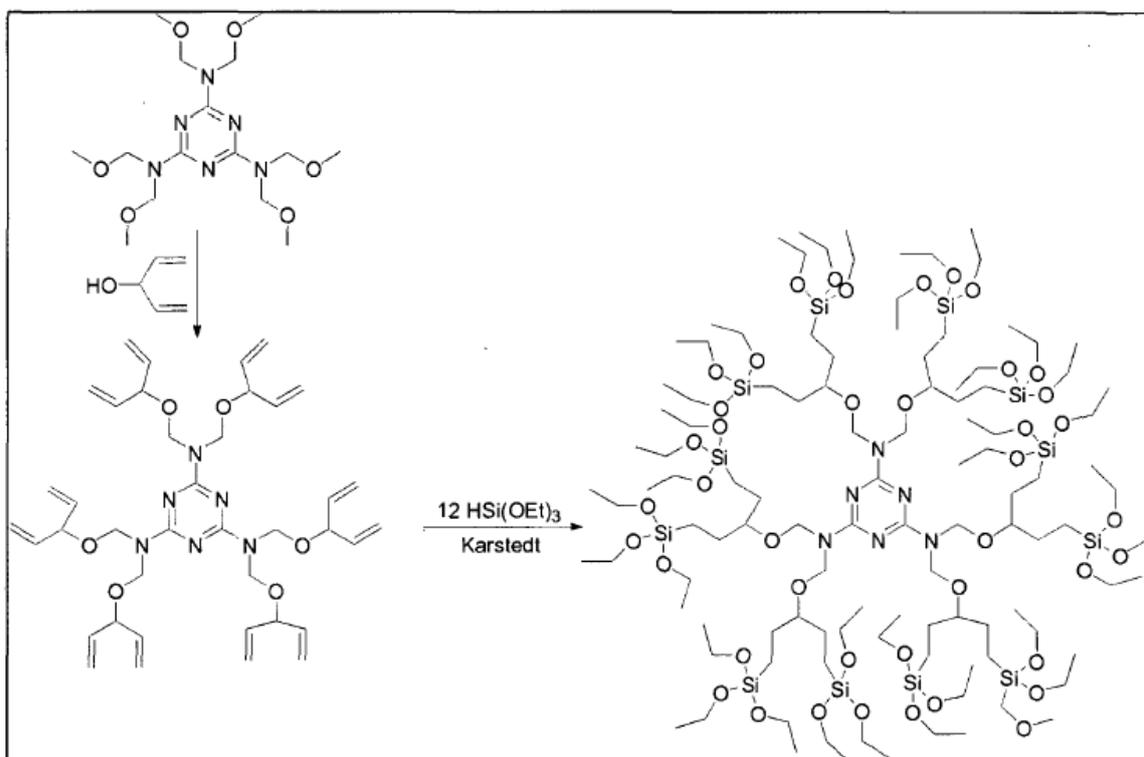
En el caso de la muestra 9 se mejoran tanto el brillo inicial como el brillo residual con respecto a la muestra comparativa 8.

#### Ejemplo 4

10 En un reactor de vidrio se calentaron 3,12 g de Luwipal 066 LF, 6,92 g de 1,4-pentadien-3-ol, 10 mg de ácido *p*-toluenosulfónico y 10 ml de tolueno (anhidro) bajo nitrógeno a 110 °C. Después de haberse separado la cantidad calculada de metanol, se enfrió la mezcla de reacción, se filtró a través de gel de sílice y se eluyó con acetona (20 ml). Después de retirar los disolventes orgánicos a vacío se obtuvo el producto, que se utilizó en la etapa siguiente:

15 en un matraz Schlenk bajo nitrógeno se dispusieron previamente 7,45 g del producto obtenido de la primera etapa en 20 ml de tolueno (anhidro), 22,64 g de trietoxisilano y entonces se añadieron gota a gota 0,1 ml del Pt-diviniltetrametildisiloxano (2,1 % de Pt) en xileno de la empresa ABCR Gelest a temperatura ambiente. La mezcla se calentó durante 3 horas a 60 °C. Después de enfriar se filtró la mezcla a través de gel de sílice y se eluyó con acetona (20 ml). En un evaporador rotatorio (máx. 50 °C) se retiraron los constituyentes volátiles mediante destilación y después de secado a alto vacío se obtuvo el producto, que está representado de forma idealizada a continuación.

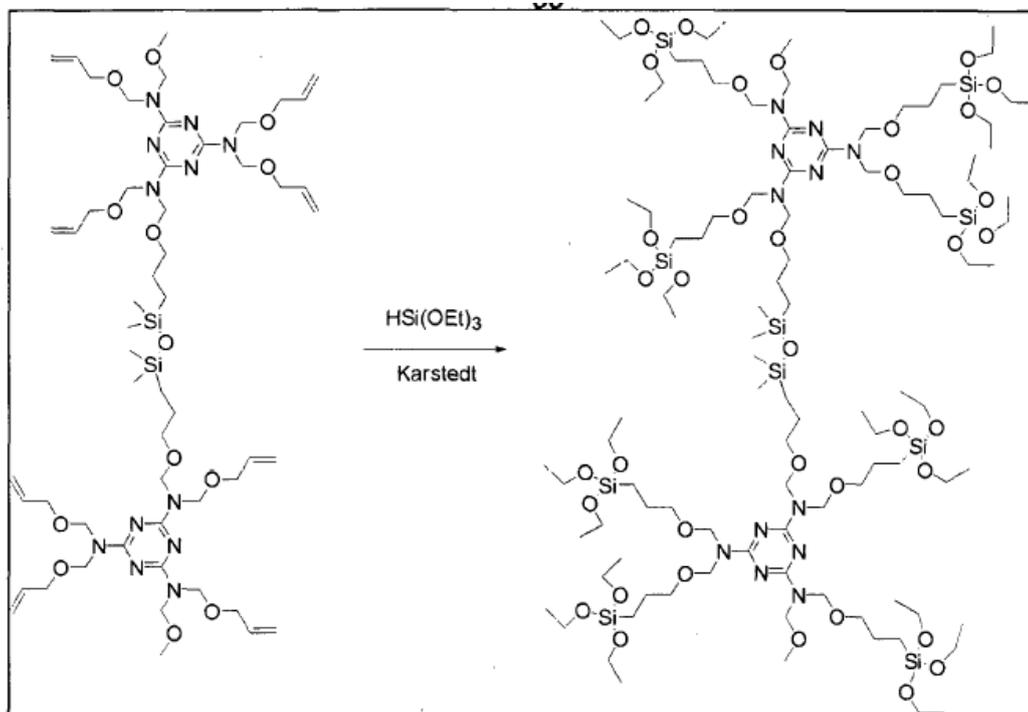
20



#### Ejemplo 5

25 Bajo nitrógeno se dispusieron 5,0 g del producto obtenido en el ejemplo 1 en la primera etapa en 15 ml de tolueno (anhidro), 516,3 mg de 1,1,3,3-tetrametildisiloxano y se añadieron gota a gota 0,04 ml de Pt-diviniltetrametildisiloxano (2,1 % de Pt) en xileno de la empresa ABCR Gelest a temperatura ambiente. La mezcla se calentó durante 3 horas a 60 °C. Después de enfriar se filtró la mezcla a través de gel de sílice y se eluyó con acetona (10 ml). En un evaporador rotatorio (máx. 50 °C) se retiraron los constituyentes volátiles mediante destilación y después de secado a alto vacío se obtuvo el producto, que se utilizó en la etapa siguiente.

- 5 Bajo nitrógeno se dispusieron 3,96 g del producto obtenido en 10 ml de tolueno (anhidro), 5,54 g de  $\text{HSi}(\text{OEt})_3$  y se añadieron gota a gota 0,06 ml de Pt-diviniltetrametildisiloxano (2,1 % Pt) en xileno de la empresa ABCR Gelest a temperatura ambiente. La mezcla se calentó durante 3 horas a 60 °C. Después de enfriar se filtró la mezcla a través de gel de sílice y se eluyó con acetona (10 ml). En el evaporador rotatorio (máx. 50 °C) se retiraron por destilación los constituyentes volátiles y después de secado a alto vacío se obtiene el producto, que está representado de forma idealizada a continuación.



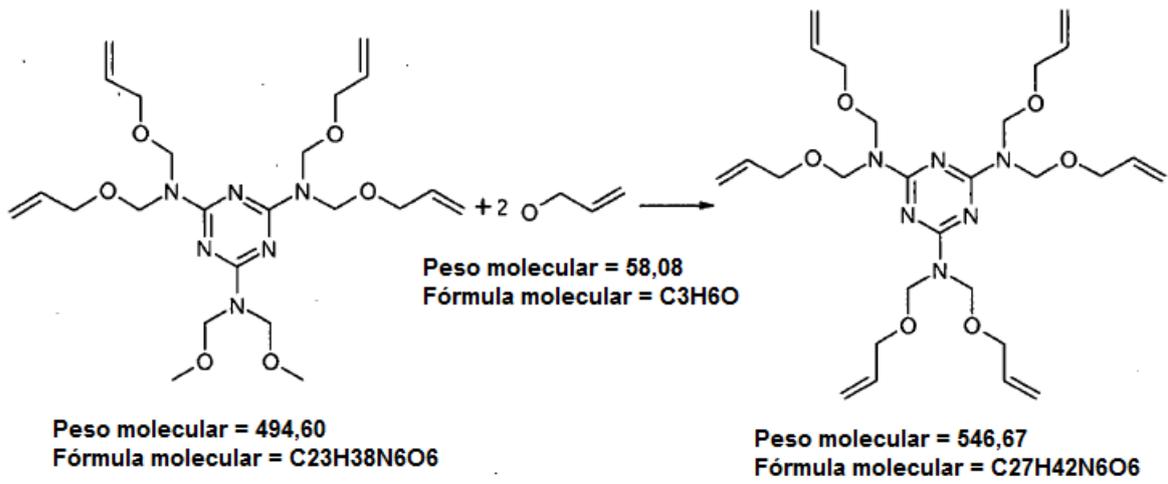
### Ejemplo 6

- 10 En un reactor de vidrio se calentaron 80,51 g de alcohol cinámico, 234 mg de ácido p-toluenosulfónico bajo nitrógeno a 95 °C. Se añadieron 39,04 g de Luwipal 066 LF en 250 ml de tolueno (anhidro). Después de 6 h se habían separado 21 ml de metanol. Después de enfriar se retiró en un evaporador rotatorio el disolvente. El grado de sustitución asciende según el análisis de RMN de  $^1\text{H}$  a 4,2.

- 15 Bajo nitrógeno se dispusieron 10 g del producto sustituido aproximadamente 4,2 veces con alcohol cinámico así obtenido en 200 ml de tolueno (anhidro), se añadieron gota a gota 76 g de trietoxisilano y 6 ml de Pt-diviniltetrametildisiloxano (2,1 % de Pt) en xileno de la empresa ABCR Gelest a 55-60 °C en 30 min. La mezcla se calentó durante 3 horas a 64,5 °C. Después de enfriar se concentró la mezcla en un evaporador rotatorio (40 °C). Se obtuvo según analítica de RMN de  $^1\text{H}$  del producto sustituido con alcohol cinámico sililado aproximadamente al 10 %

### Ejemplo 7

- 20 En 2000 ml de tolueno (anhidro) se dispusieron 500 g de un producto que presentaba en promedio aproximadamente cuatro grupos alil éter por núcleo de melamina análogo al ejemplo 2, 469,7 g de alcohol alílico y 2,50 g de ácido p-toluenosulfónico hidratado. La mezcla se calentó a 90-96 °C y se determinó que el grado de sustitución era de 5,9 por medio de RMN de  $^1\text{H}$  después de 6 h. Después de enfriar se concentró la mezcla en un evaporador rotatorio (40 °C). Se obtienen 502 g del producto deseado.



## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de resinas aminoplásticas que portan grupos sililo, **caracterizado porque**

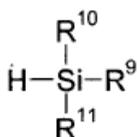
- 5 - en una primera etapa se eterifica o transesterifica al menos una resina aminoplástica opcionalmente eterificada (A) con al menos un alcohol insaturado (B) que porta al menos un doble enlace C=C y al menos un grupo hidroxilo, y  
 - a continuación se adiciona a al menos una parte de los dobles enlaces C=C así unidos a la resina aminoplástica mediante una hidrosililación al menos un compuesto de silano (C) que porta al menos un enlace Si-H.

10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la resina aminoplástica se selecciona del grupo constituido por resinas de melamina-formaldehído, resinas de benzoguanamina/formaldehído y resinas de urea/formaldehído, que respectivamente pueden estar eterificadas opcionalmente al menos en parte.

3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto (B) porta justo un doble enlace C=C y justo un grupo hidroxilo.

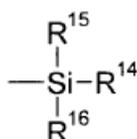
15 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto (B) se selecciona del grupo constituido por 2-propen-1-ol, 2-metil-2-propen-1-ol, 3-buten-1-ol, 1-buten-3-ol, 3-metil-2-buten-1-ol, 2-metil-3-buten-2-ol, 1-octen-3-ol, 2-hexen-1-ol, 1-penten-3-ol, fitol, farnesol y linalool.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el compuesto (C) cumple la fórmula,

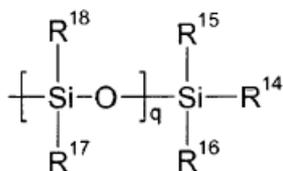


20 en la que  
 $R^9$  a  $R^{11}$  pueden significar independientemente entre sí

- un resto alquilo o
- un resto -O- $R^{12}$ ,
- un resto de fórmula (IIIa)



25 o  
 - un resto de fórmula (IIIb)



30 en las que  
 $R^{12}$  puede significar un resto alquilo o arilo y  
 $R^{14}$  a  $R^{18}$  pueden significar independientemente entre sí alquilo, arilo, alquiloxilo, ariloxilo, cicloalquilo y cicloalquiloxilo.

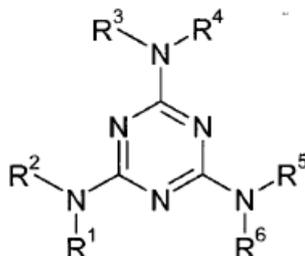
6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la hidrosililación se cataliza por un metal de transición del grupo VIIIb.

35 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** en el caso del catalizador se trata de platino, rodio, paladio, cobalto y níquel en forma metálica o en forma de un complejo.

8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** en el caso del catalizador se trata de

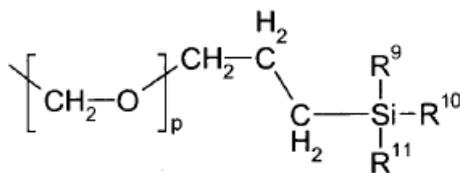
platino-diviniltetrametildisiloxano o ácido hexacloroplatínico hidratado.

9. Resinas de melamina-formaldehído sililadas de fórmula (I)



en la que los restos R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> pueden significar respectivamente independientemente entre sí

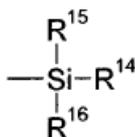
- 5 a) un átomo de hidrógeno (-H) como resto,  
 b)  $[-CH_2-O]_m-H$ ,  
 en la que m significa un número entero positivo de al menos 1,  
 c)  $[-CH_2-O]_n-R^7$ ,  
 en la que n significa un número entero positivo de al menos 1 y  
 10 R<sup>7</sup> significa un resto alquilo,  
 d) un resto de fórmula (II)



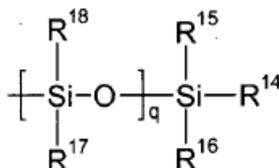
en la que p un número entero positivo de al menos 1,

R<sup>9</sup> a R<sup>11</sup> pueden significar independientemente entre sí

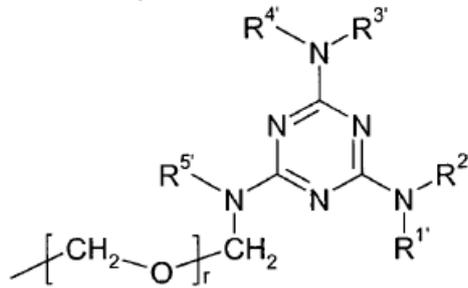
- 15 - un resto alquilo o  
 - un resto  $-O-R^{12}$ ,  
 en el que  
 R<sup>12</sup> un resto alquilo o arilo  
 - un resto de fórmula (IIIa)



- 20 o  
 - un resto de fórmula (IIIb)

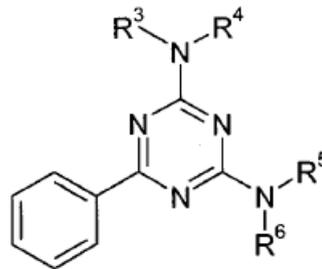


- 25 en la que R<sup>14</sup> a R<sup>18</sup> pueden significar independientemente entre sí alquilo, arilo, alquiloilo, ariloilo, cicloalquilo y cicloalquiloilo,  
 y q significa un número entero positivo de al menos 1,  
 e) un resto de fórmula (IV)



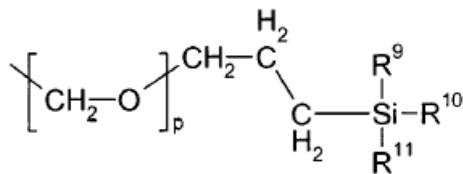
- 5 en la que r puede significar cero o un número entero positivo de al menos 1 y los restos R<sup>1'</sup> a R<sup>5'</sup> respectivamente independientemente entre sí pueden seleccionarse de los grupos a) a d), con la condición de que al menos uno de los restos R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup>, así como de los restos R<sup>1'</sup> a R<sup>5'</sup>, siempre que estén presentes, sea un resto de fórmula (II) y no más de dos restos R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> representen respectivamente un resto de fórmula (IV).

10. Resinas de benzoguanamina-formaldehído sililadas de fórmula (Ia)



en la que los restos R<sup>3</sup> a R<sup>6</sup> pueden significar respectivamente independientemente entre sí

- 10 a) un átomo de hidrógeno (-H) como resto,  
 b)  $[-CH_2-O-]_m-H$ , en la que m significa un número entero positivo de al menos 1,  
 c)  $[-CH_2-O-]_n-R^7$ ,  
 en la que n significa un número entero positivo de al menos 1 y R<sup>7</sup> significa un resto alquilo,  
 15 d) un resto de fórmula (II)

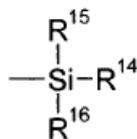


en la que p un número entero positivo de al menos 1, R<sup>9</sup> a R<sup>11</sup> pueden significar independientemente entre sí

- un resto alquilo o
- un resto -O-R<sup>12</sup>,

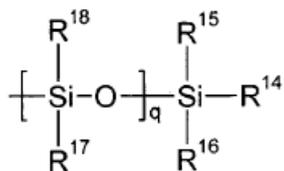
- 20 en el que R<sup>12</sup> un resto alquilo o arilo

- un resto de fórmula (IIIa)

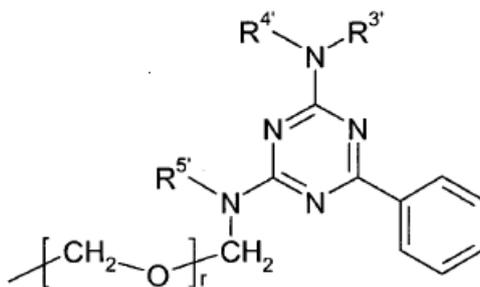


o

- un resto de fórmula (IIIb)



5 en las que R<sup>14</sup> a R<sup>18</sup> pueden significar independientemente entre sí alquilo, arilo, alquiloilo, ariloilo, cicloalquilo y cicloalquiloilo, y q significa un número entero positivo de al menos 1, e) un resto de fórmula (IVa)



10 en la que r puede significar cero o un número entero positivo de al menos 1 y los restos R<sup>3'</sup> a R<sup>5'</sup> respectivamente independientemente entre sí pueden seleccionarse de los grupos a) a d), con la condición de que al menos uno de los restos R<sup>3</sup> a R<sup>6</sup>, así como de los restos R<sup>3'</sup> a R<sup>5'</sup>, siempre que estén presentes, sea un resto de fórmula (II) y no más de dos restos R<sup>3</sup> a R<sup>6</sup> representen respectivamente un resto de fórmula (IVa).

15 11. Masa de recubrimiento que contiene al menos una resina aminoplástica sililada que puede obtenerse de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, dado el caso al menos o bien un ácido fuerte o bien un ácido débil, dado el caso al menos un aglutinante, dado el caso al menos un aditivo típico de pinturas, dado el caso al menos un disolvente así como dado el caso al menos un pigmento.

20 12. Masa de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizada porque** está presente al menos un aglutinante y éste seleccionado del grupo constituido por polieteroles, poliesteroles, poliacrilatopolioles, policarbonatopolioles, resinas alquídicas y resinas epoxídicas.

25 13. Uso de masas de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12 para el recubrimiento de madera, papel, material textil, cuero, material no tejido, superficies de plástico, vidrio, cerámica, materiales de construcción minerales, metales o metales recubiertos.

14. Uso de masas de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12 como imprimaciones, aparejos, pinturas de cubrición pigmentadas, pinturas transparentes, pinturas industriales, de madera, del automóvil, de OEM o pinturas decorativas.