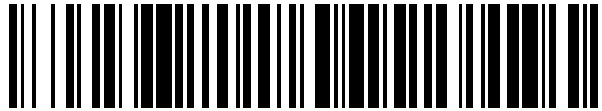


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 526 790**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/16** (2006.01)  
**C08G 18/18** (2006.01)  
**C08G 18/22** (2006.01)  
**C08G 18/62** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2012 E 12703122 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.11.2014 EP 2686361**

54 Título: **Composición de agentes de recubrimiento de poliuretano, métodos de recubrimiento de varias etapas por empleo de estas composiciones de agentes de recubrimiento, así como el empleo de las composiciones de agentes de recubrimiento como laca clara y laca pigmentada o bien aplicación del método de recubrimiento, para el lacado de refacción de automóviles y/o para el recubrimiento de sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios**

30 Prioridad:

**14.03.2011 US 201161452177 P**  
**14.03.2011 EP 11158021**

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

**15.01.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 526 790 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

- 5 Composición de agentes de recubrimiento de poliuretano, métodos de recubrimiento de varias etapas por empleo de estas composiciones de agentes de recubrimiento, así como el empleo de las composiciones de agentes de recubrimiento como laca clara y laca pigmentada o bien aplicación del método de recubrimiento, para el lacado de refacción de automóviles y/o para el recubrimiento de sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios
- La presente invención se refiere a composiciones de agentes de recubrimiento que contienen por lo menos un compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo, por lo menos un compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato y por lo menos un catalizador (D) a base de un complejo de zinc-amidina.
- 10 Son además objetivos de la presente invención métodos de recubrimiento de varias etapas por empleo de estas composiciones de agentes de recubrimiento así como la aplicación de las composiciones de agentes de recubrimiento como laca clara o bien empleo del método de recubrimiento para el lacado de refacción de automóviles y/o para el recubrimiento de sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios.
- 15 Los agentes de recubrimiento de poliuretano contienen comúnmente un catalizador, donde aparte de compuestos ácidos en particular están para el uso aminas terciarias y/o compuestos metálicos, como por ejemplo diferentes compuestos de estaño, en particular laurato de dibutilestaño y óxido de dibutilestaño.
- Debido a la toxicidad inherente de muchos compuestos de estaño, se evita también el empleo de catalizadores que contienen estaño en agentes de recubrimiento. A partir del "Working Group on Classification and Labelling" de la Comisión de la Unión Europea se categorizaron de manera correspondiente el óxido de dibutilestaño (DBTO) y dilaurato de dibutilestaño (DBTL).
- 20 De allí que en el artículo "Catalysis of the Isocyanato-Hidroxil Reaction by Non-Tin Catalysts" de Werner J. Blank, Z.A. He y Ed. T. Hessell de la compañía King Industries Inc., disponible en internet en la dirección [www.wernerblank.com](http://www.wernerblank.com), se describen alternativas para los catalizadores comunes que contienen estaño a base de diferentes sales metálicas y complejos metálicos, como quelato de zirconio, quelato de aluminio y carboxilato de bismuto.
- 25 A partir de la DE 10 2008 061 329 A1 se conocen agentes de recubrimiento, en los cuales se debería evitar tanto como fuese posible el empleo de catalizadores que contienen metales y que en su lugar contuvieran como catalizador sales de imidazolio sustituido en 1,3 para eliminar el bloqueo de poliisocianato bloqueado en agentes de recubrimiento de poliuretano.
- 30 La WO04/029121 describe composiciones de poliuretano, que mediante la adición de ácidos con un rango de pKs entre 2,8 y 4,5 están estabilizadas respecto a la reactividad de la composición, donde simultáneamente los ácidos pueden ser empleados como catalizador. De allí que como ácidos con un rango de pKs entre 2,8 y 4,5 se emplean por ejemplo ácido benzoico, ácido hidroxibenzoico, ácido salicílico, ácido ftálico, entre otros. Preferiblemente las composiciones no contienen otro catalizador, pero pueden emplearse también adicionalmente aún los catalizadores conocidos comunes de poliuretano, como aminas terciarias o amidinas o compuestos organometálicos, como en
- 35 particular compuestos de estaño. Para la aplicación de aminas como catalizador, tiene que tenerse mucho cuidado en relación con la elección del tipo de aminas y sus cantidades, puesto que los catalizadores de aminas pueden eliminar parcialmente el efecto estabilizante de los ácidos orgánicos utilizados.
- En la patente de EEUU US 5,847,044 se describen lacas en polvo de poliuretano, las cuales como catalizadores contienen amidinas trisustituidas en N, N, N', en particular amidinas bicíclicas.
- 40 La WO 09/135600 describe composiciones de poliuretano, en particular masas para sellado, adhesivos y espumas, que contienen como catalizador el producto de reacción de una sal metálica con compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, en particular imidazoles sustituidos.
- 45 La DE-A-24 34 185 describe un método para la producción de complejos de amidina-metal y su aplicación como catalizadores para la reacción de poliadición de isocianato. En ello los complejos de amidina-metal son producidos mediante reacción de una amidina con una cantidad molar de 0,5 a 4 veces de un compuesto metálico, donde como amidinas se emplean compuestos monocíclicos y/o bicíclicos, como en particular imidazoles, como también compuestos acíclicos, como formamidinas, acetamidinas, benzamidinas y guanidinas. Como compuestos metálicos se emplean aquellos del hierro trivalente, de níquel divalente, de zinc divalente, de manganeso divalente, de estaño divalente o de estaño tetravalente, donde en particular se emplean los correspondientes carboxilatos.
- 50 Finalmente la patente de EEUU US 7,485,729 B2 así como los escritos equivalentes WO06/022899, US 2006/0247341 A1 y US 2009/0011124 A1 describen compuestos organometálicos y agentes de recubrimiento que los contienen. Como agentes de recubrimiento se describen lacas en polvo a base de poliacrilatos o bien poliésteres

que contienen grupos hidroxilo y poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, lacas líquidas a base de poliacrilatos o bien poliésteres que contienen grupos hidroxilo y poliisocianatos bloqueados así como agentes de recubrimiento que contienen solventes a base de componentes epoxi/carboxi o bien epoxi/anhídrido. Los compuestos organometálicos empleados como catalizadores son, junto a otros complejos de metal-amidina, complejos cíclicos o acíclicos de biscoxilato de zinc-bis-amidina, como por ejemplo Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidin)<sub>2</sub>(2-etilhexanoato)<sub>2</sub>.

Objetivo

De allí que fue objetivo de la presente invención poner a disposición composiciones de agentes de recubrimiento, en particular para el lacado para refacción de automóviles y el recubrimiento de automóviles utilitarios, que garanticen una buena estabilidad en el ensamble ya después de tiempo muy corto, es decir que ellas deberían garantizar un curado rápido también bajo las condiciones de lacado de refacción y el lacado de automóviles utilitarios, por consiguiente después del curado de 30 min a 60°C debería estar curado en tal extensión, que los primeros trabajos de ensamble o desenmascaramiento puedan ser ejecutados sin deterioro del recubrimiento. Simultáneamente, a temperatura ambiente y después de la mezcla del componente de agente ligante con el componente de isocianato, las composiciones de agentes de recubrimiento deberían exhibir también un buen tiempo útil de aplicación ("Potlife") de por lo menos 2 horas. En ello, se entiende por tiempo útil de aplicación el intervalo de tiempo dentro del cual la composición de agentes de recubrimiento ha alcanzado el doble del valor de su viscosidad inicial.

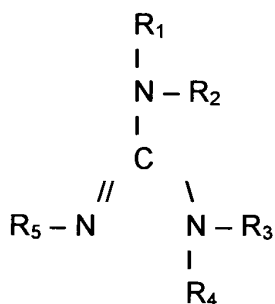
Además, las composiciones de agentes de recubrimiento deberían conducir a recubrimientos con un buen curado total y un suficiente curado final. Aparte de ello, los agentes de recubrimiento no deberían mostrar ningún problema de adopción de color amarillento. Así, el catalizador no puede exhibir un color particular ni él puede conducir, con los componentes comunes de la laca, a una adopción de color por la mezcla o el curado de la laca. Además, los recubrimientos curadas resultantes no deberían tener tendencia a la adopción de color amarillento después de carga en la denominada prueba WOM (WOM = Weather-Ometer Test, determinada según SAE (Society of Automotive Engineers) norma J252704). En ello, la adopción de color amarillento es determinada como brecha total de color ΔE con un aparato de medición de color de la compañía Xrite tipo MA68 y calculó según DIN 6174. En ello, la adopción de color amarillento del recubrimiento no debería ser peor que la adopción de color amarillento de los recubrimientos correspondientes a base de catalizadores que contienen estaño.

Además, el catalizador debería poder ser añadido desde el principio al sistema de recubrimiento. Sin embargo, la mezcla íntima del catalizador desde el principio al sistema de recubrimiento, no debería influir negativamente en la estabilidad al almacenamiento del agente de recubrimiento. Además, el catalizador no debería ser susceptible a la hidrólisis, puesto que en los mismos sistemas orgánicos disueltos, la concentración elevada corriente en grupos hidroxilo puede conducir a una reducción de la actividad del catalizador durante el tiempo de almacenamiento. Especialmente en el campo del lacado para refacción de automóviles, es ventajosa una estabilidad al almacenamiento extremadamente alta también a elevadas temperaturas.

Finalmente, las composiciones de agentes de recubrimiento deberían poder ser producidas de manera fácil y muy reproducible y no causar ningún problema ecológico durante la aplicación de la laca. En particular, los catalizadores que contienen estaño deberían evitarse o idealmente renunciarse completamente a ellos.

Solución del objetivo

A la luz del alcance arriba mencionado se encontró una composición de agentes de recubrimiento, que contiene por lo menos un compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo, por lo menos un compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato con grupos isocianato libres y/o bloqueados y por lo menos un catalizador (D) a base de un complejo zinc-amidina, que puede ser producida mediante reacción de 1,0 mol de uno o varios biscoxilatos de zinc (II) con 2,0 moles de una o varias amidinas de la fórmula (I)



donde  $R_5$  = hidrógeno y  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , y  $R_4$  son en cada caso radicales iguales o diferentes, donde  $R_1$  y  $R_3$  son hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo y  $R_2$  y  $R_4$  son un radical alquilo un radical arilo,

caracterizada porque la composición de agentes de recubrimiento contiene adicionalmente por lo menos un monómero de ácido carboxílico (S) aromático dado el caso sustituido, cuyo grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones  $\pi$ .

Además son objetivos de la presente invención métodos de recubrimiento de varias etapas, empleando estas composiciones de agentes de recubrimiento así como el empleo de las composiciones de agentes de recubrimiento como laca clara, o bien aplicación del método de recubrimiento para el lacado de refacción de automóviles y/o para recubrimiento de sustratos plásticos y/o automóviles utilitarios.

- 10 Es sorprendente y no era previsible que las composiciones de agentes de recubrimiento, también bajo las condiciones para el lacado de refacción de automóviles garanticen una buena estabilidad en el ensamble ya después de un tiempo muy corto, es decir que ellas garanticen curado rápido también bajo las condiciones de lacado de refacción, por consiguiente no sean adherentes ya después de un curado de 15 min a 60°C. Simultáneamente, las composiciones de agentes de recubrimiento muestran a temperatura ambiente y después de mezcla del
- 15 componente de agente ligante con el componente de isocianato un buen tiempo útil de aplicación ("Potlife") de por lo menos 2 horas. En ello, se entiende por tiempo útil de aplicación el intervalo de tiempo dentro del cual la composición de agentes de recubrimiento ha alcanzado el doble del valor de su viscosidad inicial.

- Además, las composiciones de agentes de recubrimiento conducen a recubrimientos con un buen curado total y una suficiente dureza final. Por otro lado, los agentes de recubrimiento no muestran ningún problema de formación de color amarillento, es decir ellos no muestran un notorio color particular ni los recubrimientos curados resultantes muestran tendencia a formar color amarillento después de la carga en la prueba WOM (WOM = Weather-Ometer Test, determinada según SAE (Society of Automotive Engineers) norma J2527 04). En ello, la formación de color amarillento es determinada como brecha total de color  $\Delta E$  con un aparato de medición de color de la compañía Xrite tipo MA68 y cálculo según DIN 6174. En ello, la formación de color amarillento del recubrimiento no es peor que la
- 20 formación de color amarillento de los correspondientes recubrimientos a base de catalizadores que contienen estaño.

- Además, el catalizador puede ser añadido desde el principio al sistema de recubrimiento sin que mediante ello la estabilidad al almacenamiento del agente de recubrimiento sea influenciada negativamente. Además, el catalizador no es susceptible a la hidrólisis, de modo que las elevadas concentraciones de grupos hidroxilo comunes en sistemas orgánicos disueltos no conducen a ninguna reducción de la actividad del catalizador durante el tiempo de almacenamiento, lo cual es una ventaja especial en el campo del lacado de refacción de autos.
- 30

Finalmente, las composiciones de agentes de recubrimiento pueden ser producidas de manera fácil y con muy buena reproducibilidad y durante la aplicación de la laca no causan ningún problema ecológico. En particular pueden evitarse catalizadores que contienen estaño o bien, en el mejor de los casos, puede incluso renunciarse a estos.

- 35 El compuesto (A) que contienen grupos polihidroxilo

Como compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo pueden emplearse todos los compuestos conocidos por los expertos, que exhiben por lo menos 2 grupos hidroxilo por molécula y son y oligómeros y/o polímeros. Como componente (A) pueden emplearse también mezclas de diferentes polioles oligoméricos y/o poliméricos.

- 40 Los polioles (A) preferidos oligoméricos y/o poliméricos exhiben pesos moleculares promedio másico  $M_w > 500$  Dalton, medidos por medio de cromatografía de permeación por gel (GPC) contra un estándar de poliestireno, preferiblemente entre 800 y 100.000 Dalton, en particular entre 1.000 y 50.000 Dalton.

Se prefiere particularmente poliesterpolioles, polioles de poliuretano, polioles de polisiloxano, polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato así como sus polimerizados mixtos, denominados en lo que sigue poliacrilatopolioles.

- 45 Los polioles exhiben preferiblemente un número OH de 30 a 400 mg de KOH/g, en particular entre 100 y 300 de KOH/g. El número hidroxilo (número OH) indica cuántos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que está unido a 1 g de sustancia en la introducción del grupo acetilo. En la determinación, la muestra es cocida con anhídrido acético-piridina y se titula con solución de hidróxido de potasio el ácido formado (DIN 53240-2). En el caso de poli-(met)-acrilatos puros, el número OH puede ser determinado con suficiente exactitud también mediante cálculo sobre la base de los monómero con grupos funcionales OH empleados.

- 50 Las temperaturas de transición al vidrio, medidas con ayuda de mediciones DSC según DIN-EN-ISO 11357-2, de los polioles están preferiblemente entre -150 y 100 °C, particularmente preferido entre -120°C y 80°C.

5 En EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640 se describen por ejemplo poliesterpolioles adecuados. Los polioles de poliuretano son producidos preferiblemente mediante reacción de pre-polímeros de poliesterpoliol con di- o poliisocianatos adecuados y son descritos por ejemplo en EP-A-1 273 640. Por ejemplo, en la WO-A-01/09260 se describen polioles de polisiloxano adecuados, donde pueden emplearse los polioles de polisiloxano allí citados preferiblemente en combinación con otros polioles, en particular aquellos con elevadas temperaturas de transición al vidrio.

10 De modo muy particularmente preferido el componente (A) contiene uno o varios polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato. Junto con el o los polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato pueden emplearse otros compuestos oligoméricos y/o poliméricos que contienen grupos polihidroxilo, por ejemplo polioles de poliéster, polioles de poliuretano y polioles de polisiloxano, en particular polioles de poliéster.

Los polioles de poli(met)acrilato muy particularmente preferidos de acuerdo con la invención son por regla general copolimerizados y exhiben preferiblemente pesos moleculares promedio másico  $M_w$  entre 1.000 y 20.000 Dalton, en particular entre 1.500 y 10.000 Dalton, medidos en cada caso por cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

15 Por regla general la temperatura de transición al vidrio de los copolimerizados está entre -100 y 100 °C, en particular entre -50 y 80 °C (medida por medio de mediciones DSC según DIN-EN-ISO 11357-2).

Los polioles de poli(met)acrilato exhiben preferiblemente un número OH de 60 a 250 mg de KOH/g, en particular entre 70 y 200 de KOH/g, así como un número ácido entre 0 y 30 mg KOH/g.

20 El número hidroxilo (número OH) es determinado como se describe arriba (DIN 53240-2). El número ácido indica el número de mg de hidróxido de potasio que se consume para la neutralización de 1 g del respectivo compuesto (DIN EN ISO 2114).

25 Como elementos monoméricos que contienen grupo hidroxilo se emplean preferiblemente hidroxialquilacrilatos y/o hidroxialquilmetacrilatos, como en particular 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxibutilacrilato, 3-hidroxibutilmetacrilato así como en particular 4-hidroxibutilacrilato y/o 4-hidroxibutilmetacrilato.

30 Como otros elementos monoméricos para los poli(met)acrilatopolioles se emplean preferiblemente alquilacrilatos y/o alquilmetacrilatos, como preferiblemente etilacrilato, etilmetacrilato, propilacrilato, propilmetacrilato, isopropilacrilato, isopropilmetacrilato, butilacrilato, butilmetacrilato, isobutilacrilato, isobutilmetacrilato, tert-butilacrilato, tert-butilmetacrilato, amilacrilato, amilmetacrilato, hexilacrilato, hexilmetacrilato, etilhexilacrilato, etilhexilmetacrilato, 3,3,5-trimetilhexilacrilato, 3,3,5-trimetilhexilmetacrilato, estearilacrilato, estearilmetacrilato, laurilacrilato o laurilmetacrilato, cicloalquilacrilatos y/o cicloalquilmetacrilatos, como ciclopentilacrilato, ciclopentilmetacrilato, isobornilacrilato, isobornilmetacrilato o en particular ciclohexilacrilato y/o ciclohexilmetacrilato.

35 Como otros elementos monoméricos para los poli(met)acrilatopolioles pueden emplearse hidrocarburos vinilaromáticos como viniltolueno, alfa-metilestireno o en particular estireno, amidas o nitrilos de los ácidos acrílico o metacrílico, vinilésteres o viniléteres, así como en cantidades inferiores en particular ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Los compuestos (B) que contienen grupos poliisocianato

40 Como componente (B) son adecuados poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos sustituidos o no sustituidos de por sí conocidos. Son ejemplos de poliisocianatos preferidos: 2,4-toluenodisocianato, 2,6-toluenodisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, p-fenilendiisocianato, bifenildiisocianatos, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilendiisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, hexametilen-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexan-1,6-diisocianato, isoforondiisocianato, etilendiisocianato, 1,12-dodecanodiisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, metilciclohexildiisocianatos, hexahidrotolueno-2,4-diisocianato, hexahidrotolueno-2,6-diisocianato, hexahidrofenilen-1,3-diisocianato, hexahidrofenilen-1,4-diisocianato, perhidrodifenilmetano-2,4'-diisocianato, 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato (por ejemplo Desmodur® W de la compañía Bayer AG), tetrametilxilildiisocianatos (por ejemplo TMXDI® de la compañía American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos previamente mencionadas. Son poliisocianatos preferidos también los dímeros de Biuret y los trímeros de isocianurato de los diisocianatos previamente mencionados. Son poliisocianatos (B) particularmente preferidos hexametilen-1,6-diisocianato, isoforondiisocianato y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, sus dímeros de Biuret y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus trímeros asimétricos, como por ejemplo el trímero HDI asimétrico disponible en el mercado bajo la denominación Desmodur®XP2410.

50

En otra forma de operar de la invención, los poliisocianatos son pre-polimerizados de poliisocianato con unidades estructurales uretano, los cuales son obtenibles mediante reacción de polioles con un exceso estequiométrico de los poliisocianatos previamente mencionados. Por ejemplo, en US-A-4, 598,131 se describen tales pre-polímeros de poliisocianato.

- 5 El componente (B) que contiene grupos poliisocianato puede estar presente en un solvente (L) adecuado. Son solventes (L) adecuados aquellos que hacen posible una suficiente solubilidad del componente de poliisocianato y están libres de grupos reactivos frente a los isocianatos. Son ejemplos de tales solventes acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, diisobutilcetona, etilacetato, n-butilacetato, etilenglicoldiacetato, butirrolactona, dietilcarbonato, propilencarbonato, etilencarbonato, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, butilal, 1,3-dioxolano, glicerolformal, benceno, tolueno, xileno, n-hexano, ciclohexano, Solventnaphtha®, 2-metoxipropilacetato (MPA), y etiletoxipropionato.

Compuestos (C) que contienen grupos hidroxilo

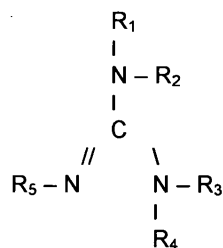
- 15 Las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener dado el caso además del componente (A) que contiene grupos polihidroxilo, aún uno o varios compuestos (C) que contienen grupos hidroxilo monoméricos diferentes del componente (A). Preferiblemente estos compuestos (C) ocupan una fracción de 0 a 20 % en peso, particularmente preferido de 1 a 10 % en peso, muy particularmente preferido de 1 a 5 % en peso, referida en cada caso al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento.

Como compuestos (C) que contienen grupos hidroxilo se emplean polioles de bajo peso molecular.

- 20 Como polioles de bajo peso molecular se emplean por ejemplo dioles, como preferiblemente etilenglicol, neopentilglicol, 1,2,-propanodiol, 2,2,-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5,-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3- pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,2-ciclohexanodimetanol, así como polioles, como preferiblemente trimetiloetano, trimetilopropano, trimetilohexano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol así como dipentaeritritol. Se prefiere mezclar aquellos polioles de bajo peso molecular en proporciones menores del componente de poliol (A).

- 25 Catalizador (D)

De acuerdo con la invención, es esencial que la composición de agentes de recubrimiento contenga por lo menos un catalizador (D) a base de un complejo zinc-amidina, el cual puede ser producido mediante reacción de 1,0 mol de uno o varios biscarboxilatos de zinc (II) con 2,0 moles de una o varias amidinas de la fórmula (I)



- 30 donde  $R_5$  = hidrógeno y  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , y  $R_4$  son en cada caso radicales iguales o diferentes, donde  $R_1$  y  $R_3$  son hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo y  $R_2$  y  $R_4$  son un radical alquilo o un radical arilo.

- 35 Preferiblemente los radicales  $R_2$  y  $R_4$  son radicales alquilo iguales o diferentes, acíclicos, de cadena recta o ramificada y/o radicales arilo iguales o diferentes. Preferiblemente los radicales  $R_1$  y  $R_3$  son hidrógeno o radicales alquilo iguales o diferentes acíclicos, de cadena recta o ramificada y/o radicales arilo iguales o diferentes. Los radicales alquilo pueden estar presentes dado el caso como éster, éter, eteréster y cetonas. Los radicales arilo pueden estar presentes en forma sustituida con ésteres, éteres, eterésteres y cetonas alifáticos o como éster, éter, eteréster y cetonas aromáticos.

- 40 Son particularmente preferidos los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , y  $R_4$  en cada caso radicales alifáticos acíclicos iguales o diferentes, de modo muy particularmente preferido los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , y  $R_4$  exhiben uno a cuatro átomos de carbono. Son particularmente preferidos los radicales  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , y  $R_4$ , radicales metilo.

Son además complejos zinc-amidina (D) preferidos aquellos en los cuales el radical carboxilato del complejo zinc-amidina (D) es elegido de entre el grupo de los radicales carboxilato de ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales y/o ramificados, dado el caso sustituidos, con 1 a 12 átomos de C en el radical alquilo y/o de ácidos monocarboxílicos aromáticos, dado el caso sustituidos, con 6 a 12 átomos de C en el radical arilo. El radical

carboxilato determina ampliamente la solubilidad del complejo resultante en los componentes de laca empleados. De allí que de modo muy particularmente preferido, en las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se emplean complejos zinc-amidina, que son obtenibles mediante reacción de 1,0 mol de zinc (II) bis(2-etilhexanoato) con 2,0 moles de una o con varias amidinas (I).

- 5 Se prefieren particularmente composiciones de agentes de recubrimiento, las cuales como componente (D) contienen  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(\text{acetato})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametil-guanidin})_2(\text{formiato})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(\text{benzoato})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(2\text{-etilhexanoato})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(\text{octoato})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-difetilguanidin})_2(\text{formiato})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-difetilguanidin})_2(\text{acetato})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-difetilguanidin})_2(\text{benzoato})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-difetilguanidin})_2(2\text{-etilhexanoato})_2$  y/o  $Zn(1,3\text{-difetilguanidin})_2(\text{octoato})_2$ , preferiblemente  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(2\text{-etilhexanoato})_2$  y/o  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(\text{octoato})_2$  y/o  $Zn(1,3\text{-1})_2(2\text{-etilhexanoato})_2$  y/o  $Zn(1,3\text{-difetilguanidin})_2(\text{octoato})_2$ . De modo muy particular se prefieren composiciones de agentes de recubrimiento, las cuales como componente (D) contienen  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(2\text{-etilhexanoato})_2$  y/o  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(\text{octoato})_2$ .

- 15 La reacción del o bien de los biscarboxilatos de zinc (II) con la o bien las amidina(s) (I) ocurre comúnmente en un solvente. A este respecto, como solventes están disponibles para el uso en particular aquellos solventes que hacen posible una solubilidad suficiente del biscarboxilato de zinc (II) y de las zinc-amidinas y están libres de grupos reactivos frente a los isocianatos. Son ejemplos de tales solventes los solventes (L) ya listados para los compuestos (B) que contienen grupos poliisocianato.

- 20 La reacción del o bien de los biscarboxilatos de zinc (II) con la o bien las amidina(s) (I) puede ocurrir también en el componente (A) y/o en los alcoholes de bajo peso molecular citados como componente (C) que contiene grupos polihidroxilo dado el caso en mezcla con otros solventes, como en particular los solventes (L) justamente citados.

También es posible ejecutar la reacción del o bien de los biscarboxilatos de zinc (II) con la o bien las amidina(s) (I) en la mezcla total de los componentes de laca (K-I) que contienen los compuestos (A) y dado el caso (C) que tienen grupos hidroxilo, dado el caso el solvente y dado el caso uno o varios de los aditivos de laca (F) citados abajo.

- 25 La reacción del o bien de los biscarboxilatos de zinc (II) con la o bien las amidina(s) (I) ocurre comúnmente a temperatura ambiente o bien a temperatura ligeramente elevada de hasta 100°C. En ello, por regla general el biscarboxilato de zinc (II) está presente en el solvente o bien el compuesto (A) y/o (C) que contiene grupos hidroxilo - como se acaba de describir- y se añade lentamente gota a gota el compuesto de amidina, dado el caso disuelto en uno de los solventes mencionados. Se esperó liberación del calor formado y se agitó entonces la mezcla aún otras 2  
30 horas a por lo menos 60°C.

- Adicionalmente, es posible en particular entonces cuando las composiciones de agentes de recubrimiento son composiciones de agentes de recubrimiento de 2 componentes, producir in situ el compuesto catalizador activo (D). Para ello, se disuelve una cantidad correspondiente de la amidina o de las amidinas en el componente de laca (K-I) que contiene agente ligante (A) y dado el caso (C) que tienen grupos hidroxilo, y una cantidad correspondiente del  
35 biscarboxilato de zinc (II) en el componente de laca (K-II) que contiene el compuesto (B) que tiene grupos poliisocianato. Durante la mezcla de ambos componentes de laca antes de la aplicación, se forma entonces el complejo zinc-amidina in-situ en la composición de agentes de recubrimiento.

#### Ácidos carboxílicos aromáticos monoméricos (S)

- 40 Además es esencial para la invención que la composición de agentes de recubrimiento contenga por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático monomérico dado el caso sustituido, cuyo grupo carboxilo esté en conjugación con un sistema de electrones  $\pi$ . En ello, el número de grupos carboxilo puede variar, donde los ácidos carboxílicos exhiben preferiblemente un grupo carboxilo. Preferiblemente, los ácidos carboxílicos aromáticos monoméricos dado el caso sustituidos exhiben un peso molecular < 500 g/mol, particularmente preferido < 300 g/mol. Preferiblemente se emplean ácidos carboxílicos aromáticos monoméricos dado el caso sustituidos que exhiben un valor pKs de 2 a  
45 5. El valor pKs corresponde al valor de pH en el punto medio de equivalencia, donde el medio de solución es preferiblemente agua. Si no fuera posible obtener para un ácido el dato de un valor pKs en agua, entonces como medio se elige preferiblemente DMSO o también otro medio adecuado en el cual el ácido sea soluble.

- Son adecuados los ácidos mono y policarboxílicos monoméricos, los correspondientes ácidos mono y policarboxílicos aromáticos sustituidos con alquilo y arilo así como los correspondientes ácidos mono y policarboxílicos aromáticos que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo ácido ftálico y ácido tereftálico, ácido ftálico y ácido tereftálico sustituidos con alquilo o arilo, ácido benzoico y ácido benzoico sustituido con alquilo o bien arilo, ácidos carboxílicos aromáticos con otros grupos funcionales como ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, ácido salicílico sustituido con alquilo o bien arilo o isómeros de ellos, ácidos carboxílicos aromáticos polinucleares, como los isómeros de ácido naftalenocarboxílico y sus derivados.

Preferiblemente las composiciones de agentes de recubrimiento contienen como ácido carboxílico (S) aromático monomérico ácido benzoico, ácido tert.-butilbenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y/o ácido acetilsalicílico, particularmente preferido ácido benzoico.

5 La combinación de los componentes (A), (B), dado el caso (C), (D) y (S) así como otros componentes de las composiciones de agentes de recubrimiento

10 Si se trata de composiciones de agentes de recubrimiento de un componente, entonces se eligen compuestos (B) que contienen grupos poliisocianato, cuyos grupos isocianato libres están bloqueados con agentes de bloqueo. Por ejemplo, los grupos isocianato pueden estar bloqueados con pirazoles sustituidos, en particular pirazoles sustituidos con alquilo, como 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol, 4-bromo-3,5-dimetilpirazol, entre otros. Particularmente se prefiere bloquear los grupos isocianato del componente (B) con 3,5-dimetilpirazol.

15 En las composiciones de agentes de recubrimiento de 2 componentes (2K) particularmente preferidas de acuerdo con la invención, se mezcla de manera de por sí conocida justo antes de la aplicación del agente de recubrimiento, un componente de laca que contiene el compuesto (A) que tiene grupos polihidroxilo así como otros componentes descritos a continuación, con otro componente de laca que contiene el compuesto (B) que tiene grupos poliisocianato así como dado el caso otro de los componentes descritos a continuación, donde por regla general el componente de laca que contiene el compuesto (A), contiene el catalizador (D) así como una parte del solvente.

El componente (A) que tiene varios grupos hidroxilo puede estar presente en un solvente adecuado. Son solventes adecuados aquellos que hacen posible una suficiente solubilidad del componente que tiene varios grupos hidroxilo. Son ejemplos de tales solventes los solventes (L) ya listados para el compuesto (B) que tiene grupos poliisocianato.

20 Las fracciones en peso del poliol (A) y dado el caso (C) y del poliisocianato (B) son elegidas preferiblemente de tal manera que la relación de equivalente molar de los grupos hidroxilo del compuesto (A) que tiene grupos polihidroxilo más dado el caso (C), a los grupos isocianato del componente (B) está entre 1:0,9 y 1:1,5, preferiblemente entre 1:0,9 y 1:1,1 particularmente preferido entre 1:0,95 y 1:1,05.

25 Preferiblemente se emplean composiciones de agentes de recubrimiento, que contienen de 30 a 80 % en peso, preferiblemente de 50 a 70 % en peso, referido en cada caso al contenido de agente ligante en la composición de agentes de recubrimiento, de por lo menos un compuesto (A) que tiene grupos polihidroxilo, en particular por lo menos un poliácido (A) que tiene grupos polihidroxilo y/o por lo menos un polimetacrilato que tiene grupos polihidroxilo.

30 Así mismo se emplean preferiblemente composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención que contienen de 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 25 a 40 % en peso, referido en cada caso al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, del compuesto (B) que tiene grupos poliisocianato.

35 Preferiblemente las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen además un complejo zinc-amidina (D) en unas cantidades tales que el contenido de metal del complejo zinc-amidina, referido en cada caso al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, está entre 35 y 2000 ppm, preferiblemente entre 35 y 1000 ppm y particularmente preferido entre 100 y 1000 ppm.

Preferiblemente las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen 0,2 a 15,0 % en peso, preferiblemente 0,5 a 8,0 % en peso y particularmente preferido 0,5 a 5,0 % en peso, de por lo menos un ácido carboxílico aromático (S), donde los datos de % en peso están referidos en cada caso al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento.

40 Se entiende en cada caso por fracción de agente ligante, a la fracción soluble en tetrahidrofurano (THF) de la composición de agentes de recubrimiento antes del entrelazamiento. Para ello se pesa una muestra pequeña (P), se disuelve en la cantidad de 50 a 100 veces de THF, se separan por filtración los componentes insolubles, se separa por destilación el THF y después de ello a continuación se determinan los sólidos totales de los componentes previamente disueltos en THF, en lo cual se seca por 60 minutos a 130°C, se enfría en un desecador y después se pesa nuevamente. El residuo corresponde al contenido de agente ligante de la muestra (P).

50 Preferiblemente, las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son agentes de recubrimiento no acuosos y pueden contener solvente o ser formuladas como sistemas libres de solvente. Son ejemplos de solventes adecuados los solventes (L) ya listados para los compuestos (A) y dado el caso (C) que contienen grupos polihidroxilo y para los compuestos (B) que contienen grupos poliisocianato. El o bien los solventes son empleados en las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, preferiblemente en una cantidad tal que el contenido de sólidos totales de la composición de agentes de recubrimiento es por lo menos 50 % en peso, particularmente preferido por lo menos 60 % en peso.



Además, las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener 0 a 30 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso, referido en cada caso al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, de una o varias resinas de aminoplástico y/o una o varias tris(alcoxycarbonilamino)triazina (E).

- 5 En la US-A-4 939 213, la US-A- 5 084 541 y la EP-A-0 624 577 se mencionan ejemplos de tris(alcoxycarbonilamino)triazinas adecuadas.

- 10 Son ejemplos de resinas de aminoplástico (E) adecuadas las resinas de aminoplástico empleadas comúnmente sobre todo en el ámbito de la industria de lacas, donde pueden controlarse las propiedades del agente de recubrimiento resultante mediante la reactividad de la resina de aminoplástico. Son productos de condensación de aldehídos, formaldehído y por ejemplo urea, melamina, guanamina y benzoguanamina. Las resinas de aminoplástico contienen grupos alcohol, preferiblemente grupos metilol, los cuales por regla general forman parcialmente o preferiblemente completamente éteres con alcoholes. En particular se emplean resinas de aminoplástico que forman éteres con alcoholes de bajo peso molecular. Preferiblemente se emplean resinas de aminoplástico que forman éteres con metanol y/o etanol y/o butanol, por ejemplo los productos obtenibles en el mercado bajo las denominaciones Cymel®, Resimene®, Maprenal® y Luwipal®.

Las resinas de aminoplástico (E) son compuestos conocidos desde antes y se describen por ejemplo en detalle en las inscripciones americanas de patente US 2005/0182189 A1, página 1, párrafo [0014], a página 4, párrafo [0028].

- 20 Además, la mezcla de agente ligante de acuerdo con la invención o bien la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener por lo menos un aditivo de laca (F) común y conocido en cantidades efectivas, es decir en cantidades preferiblemente de hasta 30 % en peso, particularmente preferido de hasta 25 % en peso y en particular de hasta 20 % en peso, referidas en cada caso al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento.

Son ejemplos de aditivos de laca (F) adecuados:

- en particular sustancias que absorben la luz UV;
- 25 - en particular agentes protectores contra la luz como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilida;
- captores de radicales;
- aditivos de deslizamiento;
- inhibidores de polimerización;
- antiespumantes;
- 30 - diluyentes de reactivos diferentes de los componentes (A) y (C), en particular diluyentes de reactivos que primero son transformados en reactivos mediante reacción con otros componentes o bien agua, como por ejemplo incozol o ésteres de ácido asparagínico
- agentes humectantes diferentes de los componentes (A) y (C) como siloxanos, compuestos que contienen flúor, semiésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- 35 -promotores de adherencia;
- agentes de fluidez;
- agentes auxiliares que forman película como derivados de celulosa;
- materiales de relleno como por ejemplo nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de zirconio; como complemento se remite al Römpf Lexikon »Lacke und Druckfarben« editorial Georg Thieme,
- 40 Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- aditivos para el control de la reología diferentes de los componentes (A) y (C), como los aditivos conocidos a partir de los escritos de patente WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas entrelazadas como se manifiestan en la EP-A-0 008 127; silicatos inorgánicos de placas como silicato de aluminio-magnesio, silicatos de placas de sodio-magnesio y de sodio magnesio-flúor-litio del tipo montmorillonita;

ácidos silícicos como Aerosile®; o polímeros sintéticos con grupos que tienen efecto iónico y/o asociativo como poli(met)acrilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido maleico y sus derivados o uretanos hidrófobos modificados con etoxilo o poliacrilatos;

5 -agentes retardantes de la llama.

Particularmente se prefieren composiciones de agentes de recubrimiento, que contienen

50 a 70 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, de por lo menos un Poliacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo y/o por lo menos un polimetacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo,

10 25 a 40 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, del compuesto (B) que contiene grupos polisisocianato

0 a 10 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, del componente (C) que tiene grupos hidroxilo

15 0,5 a 5,0 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, de por lo menos un ácido carboxílico aromático (S)

0 a 15 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, de una o varias resinas de aminoplástico y/o una o varias tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (E) y

20 0 a 20 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, de por lo menos un aditivo de laca común y conocido (F) y por lo menos un complejo zinc-amidina (D) en una cantidad tal que el contenido de metal del complejo zinc-amidina, referido en cada caso al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, está entre 100 y 1000 ppm.

25 En otra forma de operar de la invención, la mezcla de agente ligante de acuerdo con la invención o bien la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener aún otros pigmentos y/o materiales de relleno y sirve para la producción de recubrimientos superiores pigmentadas o bien recubrimientos base pigmentadas o rellenos, en particular recubrimientos superiores pigmentadas. Los pigmentos y/o materiales de relleno empleados para ello son conocidos por los expertos. Los pigmentos son empleados comúnmente en una cantidad tal que la relación pigmento a agente ligante está 0,05 : 1 y 1,5 : 1, referido en cada caso al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento.

30 Puesto que los recubrimientos de acuerdo con la invención producidas a partir de los agentes de recubrimientos de acuerdo con la invención se adhieren de manera sobresaliente también sobre lacas de electroinmersión, lacados de relleno, lacas base o lacados claros comunes y conocidos ya curados, aparte del empleo en el lacado en serie de automóviles (OEM) se adecuan de manera sobresaliente para el lacado de refacción de autos y/o para el recubrimiento de piezas montables de autos y/o para el recubrimiento de automóviles utilitarios.

35 La aplicación de las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención puede ocurrir mediante todos los métodos comunes de aplicación como por ejemplo atomización, racleado, barnizado, regado, inmersión, empapamiento, vertido gota a gota o aplicación con rodillos. En ello, el sustrato que va a ser recubierto puede estar en reposo como tal, donde el dispositivo o instalación de aplicación se mueve. Sin embargo, el sustrato que va a ser recubierto, en particular una bobina, puede también moverse, donde la instalación de aplicación está quieta respecto al sustrato o se mueve de manera adecuada.

40 Preferiblemente se aplican métodos de aplicación por atomización, como por ejemplo atomización con aire a presión, atomización sin aire, alta rotación, recubrimiento electrostático por atomización (ESTA), dado el caso unido a aplicación de atomización en caliente como por ejemplo atomización caliente en aire caliente.

45 El curado aplicado del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede ocurrir después de cierto tiempo de reposo. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para el proceso y para la desgasificación de las capas de laca o para la evaporación de los componentes volátiles como solvente. El tiempo de reposo puede ser ayudado y/o acortado mediante la aplicación de temperaturas elevadas y/o mediante una humedad reducida del aire, en tanto por esto no ocurra ningún deterioro o modificaciones de las capas de laca, es decir un entrelazamiento completo prematuro.

El curado térmico de los agentes de recubrimiento no exhibe ninguna particularidad metódica, sino que ocurre según los métodos comunes y conocidos como calentamiento en un horno de ventilación forzada o radiación con lámparas IR. Para esto el curado térmico puede ocurrir también por etapas. Otro método preferido de curado es el curado con infrarrojo cercano (radiación NIR).

5 De modo ventajoso el curado térmico ocurre a una temperatura de 20 a 200°C durante un tiempo de 1 min hasta 10 h, donde a bajas temperaturas también pueden aplicarse tiempo de curado más largos. Para el lacado de refacción de automóviles y para el lacado de partes de plástico así como para el lacado de autos utilitarios, se aplican en ello comúnmente bajas temperaturas, las cuales están preferiblemente entre 20 y 80°C, en particular entre 20 y 60°C.

10 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuados de manera sobresaliente como recubrimientos y lacados decorativos, protectores y/o que dan efecto, de carrocerías de medios de transporte (en particular automóviles, como bicicletas, motocicletas, buses, camiones o coches de turismo) o de partes de ellos; de estructuras en ambientes interiores y exteriores; muebles, ventanas y puertas; de partes conformadas de plástico, en particular discos compactos y ventanas; de partes industriales pequeñas, de bobinas, contenedores y embalajes; de artículos blancos; de láminas; de elementos ópticos, electrotécnicos y mecánicos así como de cuerpos huecos de  
15 vidrio y objetos de uso diario.

De allí que las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden ser aplicadas por ejemplo sobre un sustrato dado el caso cubierto previamente, donde el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede ser tanto pigmentado como también no pigmentado. En particular las composiciones de agentes de recubrimiento y lacados de acuerdo con la invención, en particular los lacados claros, son utilizados en el campo  
20 tecnológico y estético particularmente exigente del lacado de automóviles en serie (OEM) y para el recubrimiento de partes de plástico para carrocerías de coches de turismo, en particular para carrocerías de coches de turismo de gama alta, como por ejemplo la producción de techos, puertas de maletero, capó, guardafangos, parachoques, alerones, apoyapiés, listones protectores, recubrimientos laterales entre otros, así como el lacado de reparación de automóviles y el lacado de automóviles utilitarios como por ejemplo de camiones, vehículos de construcción operados con cadena como por ejemplo grúas, cargadores sobre ruedas y mezcladoras de hormigón, omnibuses, vehículos sobre carriles, buques cisterna, aparatos voladores así como aparatos agrícolas como tractores y cosechadoras, y partes de ellos.

Las partes de plástico consisten comúnmente en ASA, policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, polimetilmetacrilatos o polimetilmetacrilatos modificados resistentes al impacto, en particular se  
30 emplean mezclas de ASA y policarbonatos, preferiblemente con una fracción de policarbonato > 40%, en particular > 50%.

En ello, en general se entiende por ASA los polimerizados de estireno/acrilonitrilo modificados resistentes al impacto, en los cuales están presentes copolimerizados injertos de compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y de vinilcianuros, en particular acrilonitrilo, caucho de polialquilacrilato en una matriz de copolímero de en particular  
35 estireno y acrilonitrilo.

De modo particularmente preferido las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son empleadas en métodos de recubrimiento de varias etapas, en particular en métodos en los cuales sobre un sustrato dado el caso previamente recubierto se aplica primero una capa de laca base pigmentada y después de ello se aplica una capa con la composición de agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. De allí que son objetivo  
40 de la invención lacados de varias capas que dan efecto y/o color de por lo menos una capa de laca base pigmentada y por lo menos una capa de laca clara dispuesto sobre ella, las cuales se caracterizan porque la capa de laca clara ha sido producida de la composición de agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

Pueden producirse tanto lacas base que pueden ser diluidas con agua como también lacas base a base de solventes orgánicos. Por ejemplo, en la EP-A-0 692 007 y en los documentos allí listados en la columna 3, filas 50 y  
45 siguientes se describen lacas base adecuadas. Preferiblemente se seca primero la laca base aplicada, es decir la película de laca base es eliminada en una fase de evaporación de por lo menos una parte del solvente orgánico o bien del agua. Preferiblemente, el secado ocurre a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80°C. Después del secado se aplica la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención. A continuación se calcina el lacado de dos capas, preferiblemente bajo las condiciones aplicadas de lacado de automóviles en serie a temperaturas de 20 a 200°C durante un tiempo de 1 min hasta 10 h, donde para las temperaturas aplicadas para el  
50 lacado de refacción de automóviles, las cuales están en general entre 20 y 80°C, en particular entre 20 y 60°C, también pueden aplicarse tiempos de curado más largos.

En otra forma preferida de operar de la invención, se emplea la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención como laca clara transparente para el recubrimiento de sustratos plásticos, en particular de  
55 piezas montables de plástico. Asimismo, las piezas montables de plástico son recubiertas preferiblemente en un método de recubrimiento de varias etapas, en el cual sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente o un

sustrato previamente tratado para mejorar la adherencia de los recubrimientos subsiguientes (por ejemplo tratamiento a la llama, tratamiento Corona o tratamiento con plasma del sustrato), se aplica primero una capa de laca base pigmentada y después una capa con la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención.

## 5 Ejemplos

### Cromatografía de permeación en gel (GPC)

10 La cromatografía de permeación en gel fue ejecutada a 40°C con una bomba de cromatografía de líquidos de alta presión y un detector de índice de refracción. Como agente de elución se empleó tetrahidrofurano con una velocidad de elución de 1 mL/min. Se ejecutó la calibración por medio de estándares de poliestireno. Se determinaron el peso molecular promedio aritmético  $M_n$ , el peso molecular promedio ponderado  $M_w$  y  $M_p$ , donde el índice de molecularidad polimérica  $M_p$  se calcula a partir de  $M_p = M_w/M_n$ .

### Número de hidroxilo

El número de hidroxilo es calculado sobre la fracción empleada de componentes con grupos funcionales OH y es indicado en mg de KOH por gramo de resina sólida.

### 15 Determinación de materia sólida

Se pesa aproximadamente 1 g de muestra en una tapadera de hojalata. Después de la adición de aproximadamente 3 ml de acetato de butilo, se seca la muestra en una estufa de secado por 60 minutos a 130°C, se enfría en un desecador, y entonces se pesa nuevamente. El residuo corresponde a la fracción de materia sólida.

### Determinación del contenido de agente ligante

20 Se entiende por fracción de agente ligante en cada caso la fracción soluble en tetrahidrofurano (THF) de la composición de agentes de recubrimiento antes del entrelazamiento. Para ello, se pesa una pequeña muestra (P), se disuelve en la cantidad de 50 a 100 veces de THF, se separan por filtración los componentes insolubles, se evapora el THF y a continuación de ello se determina la materia sólida de los componentes disueltos previamente en THF, en lo cual se seca por 60 minutos a 130°C, se enfría en el desecador y después se pesa nuevamente. El residuo corresponde al contenido de agente ligante de la muestra (P).

### No adherencia por medio de la prueba Zapon-Tack (ZTT):

30 Se dobla una cinta de aluminio con un espesor de aproximadamente 0,5 mm, una anchura de 2,5 cm y una longitud de aproximadamente 11 cm, en un ángulo de 110° de modo que se forma una superficie de 2,5 X 2,5 cm. Se dobla el lado largo de la lámina por otros 2,5 cm en aproximadamente 15° de modo que la lámina es mantenida justo en equilibrio por un peso de 5 g colocado centrado en la placa sobre la superficie cuadrada. Para la medición de la no adherencia según ZTT se coloca la lámina doblada sobre la película de la laca y se coloca un peso de 100 g por 30 s. Después de eliminar el peso, la laca es juzgada como no adherida, cuando la lámina angulada cae dentro de 5 s. Se repite la prueba en intervalos de 15 minutos. Antes del uso de la prueba, se juzga cualitativamente la adherencia de la película de laca mediante el tacto. Para pruebas con temperaturas más altas, se mantienen a temperatura ambiente las placas de prueba 10 minutos antes del comienzo de la prueba, para el enfriamiento.

### Prueba de impresión:

40 Mediante una raqueta de 100 µm se esparce la película de laca sobre una placa de vidrio. Después de secar por 15 minutos a 60°C, dentro de 10 minutos después de retirar el horno, se coloca la placa de vidrio sobre una balanza de laboratorio común en el mercado. Mediante presión con el dedo pulgar se carga la película entonces por 20 s con un peso de 2 kg. Se repite esta prueba cada 10 minutos. Para películas de laca que aún están evidentemente blandas o adherentes se espera primero hasta que la película de laca haya alcanzado suficientes dureza y no adherencia. La valoración de la prueba es realizada después de un tiempo de almacenamiento de 24 horas. Para ello se limpia la superficie de la laca con una solución acuosa de surfactante (detergente común en el mercado) y un paño suave, para eliminar las marcas de grasa. Se mide siempre contra un estándar. Se considera que la laca está bien, cuando 45 no es visible ninguna huella del dedo sobre la película de laca. Esta prueba es una medida de la estabilidad de ensamble del lacado de refacción, es decir cuanto más pronto la película de laca haya alcanzado su estabilidad al ensamble después de secado forzado, más pronto pueden iniciarse trabajos de ensamble (o bien trabajos de desensamble de adhesivos) sobre la carrocería reparada.

### Registrador de secado:

## ES 2 526 790 T3

Sobre placas de vidrio de dimensiones 280 mm x 25 mm se esparce la laca con ayuda de una raqueta en forma de caja de 100  $\mu$ . Con ayuda del registrador de tiempo Byk-Dry a temperatura ambiente (20 - 23°C) y una humedad relativa del aire de 40 a 60% se tiran sobre la película agujas con una velocidad definida. En ello se juzgan 3 fases diferentes así como la longitud total (= suma de la fase 1 + fase 2 + fase 3) de la huella.

5 Fase 1: la huella de la aguja afecta negativamente

Fase 2: la huella de agua conduce a una grieta profunda en la película de laca

Fase 3: la aguja deteriora la película sólo superficialmente

El juzgamiento se hace siempre contra un estándar.

Tiempo útil de aplicación:

10 Para ello se mide la viscosidad a temperatura ambiente de una muestra de laca en el viscosímetro DIN4. Antes de ello se ajusta la muestra a una viscosidad de descarga de 19 - 20 segundos en la copa DIN4. Después de ello se determina la elevación de la viscosidad en intervalos adecuados de tiempo. Una vez se ha duplicado la viscosidad inicial de la muestra, se ha alcanzado el límite de tiempo útil de aplicación.

Dureza del péndulo:

15 Se determina la dureza de la película de laca mediante la amortiguación del péndulo según Koenig de acuerdo con DIN 53157. Se indican las oscilaciones del péndulo.

Prueba de WOM (adopción de color amarillento)

20 Sobre 2 placas de prueba se recubre una laca base blanca convencional con la laca que va a ser evaluada con un espesor de capa de 35 - 40  $\mu$ m. Se expone al aire una de estas placas de prueba según la norma SAE J2527 -04 (prueba WOM). Después de intervalos de tiempo previamente establecidos, la placa es retirada del aparato de exposición al aire, se mide con un aparato de medición de color de la compañía Xrite tipo MA68 y se calcula según DIN 6174 y se carga nuevamente en el aparato de exposición al aire. Se evalúa la adopción de color amarillento contra un recubrimiento estándar rotativa a base de catalizadores que contienen estaño y se reporta como brecha total de color deltaE ( $\Delta E$ ) frente a la muestra de comparación no cargada.

25 Laca patrón:

30 Se mezclan agitando 86,4 g de un poliacrilato que contiene estireno (al 62% en Solventnaphtha ®/propionato de etoxietilo/metilisobutilcetona (20/46/34)) con un peso molecular de 1600 - 2200 (Mn) y 4000 - 5000 (Mw), un número ácido medido de 12-16 mg KOH/g, un número OH calculado (OHZ) de aproximadamente 130 mg KOH/g (resina sólida) y una viscosidad de la solución al 60% en acetato de butilo 200 - 400 mPa.s, medida con un viscosímetro rotativo (Brookfield CAP 2000, aguja 3, 1000 RPM), con 6,4 g de metilisobutilcetona, 2,2 g de una mezcla protectora contra la luz común en el mercado consistente en agentes protectores contra la luz UV y HALS así como 0,15 g de un agente de fluidez común en el mercado a base de un poliacrilato, hasta obtener una mezcla homogénea. A esta mezcla se añade bajo agitación, en tanto así se indique, el catalizador correspondiente. Mediante el empleo de ácido benzoico se disuelve éste bajo agitación como materia sólida en la mezcla de laca patrón. Para el ajuste de la

35 viscosidad, se añaden una vez 1,0 parte de metilisobutilcetona y 2,80 partes de acetato de butilo.

Solución de agente de curado:

40 En una mezcla de 6,38 partes de xileno, 9,238 partes de acetato de butilo, 1,86 partes de etoxipropionato de etilo, 8,68 partes de metilisobutilcetona así como 0,310 partes de un agente de fluidez común en el mercado a base de un poliacrilato (al 55% en Solventnaphtha®) se disuelven 34,70 g de hexametildiisocianato (HDI) trimerizado que exhibe grupos isocianurato con un contenido de isocianato de 22,0 %, referido al hexametildiisocianato trimerizado libre de solvente.

Catalizadores:

Catalizador K2

Se disuelven 48,34 g de bis(2-etilhexanoato de zinc (II)) (0,137 mol) en 20 g de acetato de butilo. Para ello se añaden lentamente gota a gota 31,656 g de 1,1,3,3 tetrametilguanidina (0,275 mol). Después de disminuir la reacción exotérmica se agita por otros 20 minutos a temperatura ambiente.

Ejecución de la prueba:

- 5 Se disuelven en la laca patrón los componentes adicionales como ácido benzoico y soluciones de catalizador. Después de una agitación suave se obtienen soluciones claras. Para la ejecución de la prueba, se coloca previamente la laca patrón y se añade el agente de curado. Se homogeneiza la solución mediante agitación.

- 10 Para las mediciones de viscosidad, se ajusta la viscosidad indicada mediante adición de solvente. Para los módulos de elevación de cristal se renuncia al ajuste de la viscosidad. Para la prueba de secado, se esparce la película de laca sobre placas de vidrio por medio de una raqueta de caja de 100 µm, de modo que se alcanza un espesor de capa de película de 30 - 35 µm. Para la prueba de dureza del péndulo, se vierte la película sobre placas de vidrio, antes de la determinación de la dureza de película según Koenig, se determina en la grieta el espesor de capa de la película esparcida (DIN 50933). Para las evaluaciones por medio del registrador de secado asimismo se esparcen las muestras con una raqueta de caja de 100 µm, sobre tiras adecuadas de vidrio de aproximadamente 300 mm de longitud y aproximadamente 25 mm de ancho; los espesores de capa alcanzados con ello están en 30 - 35 µm.

### Ejemplos 1 a 3 y ejemplo de comparación V1

- 20 Primero se produjeron los agentes de recubrimiento de los ejemplos 1 a 3 con, en cada caso, iguales cantidades de complejo zinc-amidina, pero diferentes cantidades de ácido benzoico. En la tabla 1 se representa la composición de estos agentes de recubrimiento de los ejemplos 1 a 3 y del ejemplo de comparación V1 así como los resultados de la prueba de los recubrimientos resultantes.

Tabla 1:

Composición de los agentes de recubrimiento de los ejemplos 1 a 3 y del ejemplo de comparación V1 en partes en peso así como resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes

<b>Ejemplo</b>	<b>V1</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>
Laca patrón	98,97	98,97	98,97	98,97
LAURATO DE DIBUTILESTAÑO	0,067			
Ácido benzoico	1,610	0,805	1,610	2,415
Catalizador K2		0,210	0,210	0,210
Solución de agente de curado	61,17	61,17	61,17	61,17
Contenido de metal <sup>1)</sup> [ppm]	145	220	220	220
<b>Resultados de la prueba</b>	<b>V1</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>
<b>Tiempo útil de aplicación DIN 4 [s] <sup>2)</sup></b>				
Directo	19	20,5	20	20
Después de 1 h	23	23	23,5	24,5
Después de 2 h	36	28,5	31	34
Después de 3 h	78	37,5	45,5	55

(continuación)

	V1	E1	E2	E3
Después de 4 h				
<b>ZAPON-Tack</b>				
15' 60 ° C/10' temperatura ambiente [min] <sup>3)</sup>	0	0	0	0
<b>Amortiguación al péndulo</b>				
23°C temperatura ambiente después de 1 d <sup>4)</sup>	100	117	135	124
23°C temperatura ambiente después de 7 d <sup>4)</sup>	126	123	150	132
30' 60°C después de 1 d <sup>5)</sup>	121	107	94	124
30' 60°C después de 7 d <sup>5)</sup>	145	114	100	134
<b>Registrador de secado <sup>6)</sup></b>				
Longitud total [cm]	11	16	14,5	21
Fase 1 [cm]	4,5	8,5	7,5	9
Fase 2 [cm]	3,5	4,5	2,5	3,5
Fase 3 [cm]	3	3	4,5	8,5
<b>Prueba de impresión – 15 min 60°C /10 min</b>				
<b>a temperatura ambiente <sup>7)</sup> [min]</b>	120	170	120	40

Explicaciones a la Tabla 1

<sup>1)</sup> se declara la cantidad de catalizador K2 en ppm de contenido de metal, referido a la fracción de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento

<sup>2)</sup> se declara la viscosidad medida a temperatura ambiente en el viscosímetro DIN4, de la composición de agentes de recubrimiento directamente después de su producción así como después de una, dos, tres y cuatro horas después de su producción

<sup>3)</sup> medición de no adherencia según la prueba de Zapon-Tack después del curado del recubrimiento 15 min a 60°C y comienzo de la prueba después de almacenamiento de las placas por 10 minutos a temperatura ambiente

<sup>4)</sup> medición de la dureza del péndulo después de almacenamiento del recubrimiento 1 o bien 7 días a temperatura ambiente

<sup>5)</sup> medición de la dureza del péndulo después de curado de recubrimiento por 30 min a 60°C y subsiguiente almacenamiento del recubrimiento 1 o bien 7 días a temperatura ambiente

<sup>6)</sup> se declara la longitud total de la huella de rascado en cm así como la longitud de la huella de rascado en cm en cada caso después de la fase 1, 2 y 3

<sup>7)</sup> se declara el tiempo en minutos, después del cual ya no es visible la señal de la prueba de impresión, después de secado por 15 min a 60°C y subsiguiente almacenamiento de las placas por 10 minutos a temperatura ambiente.

Discusión de los resultados de la prueba

5 La comparación de los ensayos 1 a 3 con el ejemplo de comparación V1 muestra que las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención tienen un tiempo útil de aplicación claramente mejorado, es decir más largo comparado con las composiciones de agentes de recubrimiento corrientes, a base de catalizadores que contienen estaño. Como muestra la comparación de los resultados de la prueba de impresión de los ejemplos 1 a 3 con el ejemplo de comparación V1, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se distinguen simultáneamente por un curado rápido también bajo las condiciones de lacado de refacción y con ello una buena estabilidad al ensamble ya después de tiempos muy cortos, mientras que comúnmente se paga un tiempo útil de aplicación extendido con un curado más malo, es decir más largo y con ello buena estabilidad al ensamble sólo hasta un tiempo claramente más largo. En ello, sorprendentemente puede alcanzarse la estabilidad al ensamble mediante cantidades crecientes de ácido benzoico adicionado, después de tiempos claramente más cortos, sin que por ello se influya negativamente de manera sensible en el tiempo útil de aplicación.

15 Finalmente, también es comparable el curado completo de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención con el curado completo de agentes de recubrimiento corrientes a base de catalizadores que contienen estaño, como muestra la comparación de los resultados de la amortiguación del péndulo y del registrador de secado para los ejemplos 1 a 3 con el ejemplo de comparación V1.

**Ejemplos 4 a 6**

20 Además se produjeron las composiciones de agentes de recubrimiento de los ejemplos 4 a 6, con en cada caso cantidades iguales de complejos iguales de zinc-amidina y cantidades iguales de ácido benzoico, pero diferentes relaciones OH/NCO. Se ajusta la viscosidad de la mezcla mediante adición de una mezcla de solventes de acetato de butilo/metilisobutilcetona en la relación de 3:1 a una viscosidad de salida en la copa DIN4, de 22 s. En la Tabla 2 se representan la composición de los agentes de recubrimiento de los ejemplos 4 a 6 así como los resultados de la prueba de los recubrimientos resultantes.

Tabla 2: Composición de los agentes de recubrimiento de los ejemplos 4 a 6

25 así como de los resultados de la prueba de los recubrimientos resultantes

<b>Ejemplo</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>
Laca patrón	98,97	98,97	98,97
Ácido benzoico	1,6	1,6	1,6
Catalizador K2	0,21	0,21	0,21
Xileno	4,23	4,88	4,22
Acetato de butilo	6,12	7,07	6,10
Etoxipropionato de etilo	1,23	1,42	1,23
Metilisobutilcetona	6,04	6,64	5,74
Agente de fluidez a base de acrilato	0,21	0,23	0,20
Isocianurato HDI	24,13	26,54	22,92
Contenido de metal [ppm] <sup>1)</sup>	220	220	220
Relación OH/NCO <sup>2)</sup>	1:1,05	1: 1,16	1:1
<b>Tiempo útil de aplicación DIN 4 [S] <sup>3)</sup></b>			
Directo	22,5	22	23
Después de 1 h	28	27	28,5



# ES 2 526 790 T3

(continuación)

Después de 2 h	34	32.5	34.5
Después de 3 h	51	46	50
<b>Prueba ZAPON <sup>4)</sup></b>			
15'60°C/10' temperatura ambiente [min]	0	0	10
23°C temperatura ambiente [min]	270	300	300
<b>Amortiguación de péndulo según König en oscilaciones <sup>5)</sup></b>			
23°C temperatura ambiente después de 1 d	78	74	56
23°C temperatura ambiente después de 7 d	106	117	90
30'60°C después de 1 d	136	121	122
30'60°C después de 7 d	120	146	142
<b>Registrador de secado <sup>6)</sup></b>			
Longitud total de la huella dla grieta [cm]	13,5	16	15,5
Fase 1 [cm]	2	4,5	5,5
Fase 2 [cm]	8	6,5	6,5
Fase 3 [cm]	3,5	5	3,5
<b>Prueba de impresión -15 min 60°C /10 min temperatura ambiente [min] <sup>7)</sup></b>			
	20	30	20

## Explicaciones a la Tabla 2

- 5 <sup>1)</sup> se declara la cantidad de catalizador K2 en ppm de contenido de metal, referido a la fracción de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento
- <sup>2)</sup> se declara la relación OH/NCO
- <sup>3)</sup> se declara la viscosidad medida a temperatura ambiente en el viscosímetro DIN4 de la composición de agentes de recubrimiento directamente después de su producción así como después de una, dos, tres y cuatro horas después de su producción
- 10 <sup>4)</sup> medición de no adherencia según la prueba de Zapon-Tack de curado del recubrimiento, 15 min a 60°C y comienzo de la prueba después de almacenamiento de las placas por 10 minutos a temperatura ambiente así como la medición de la no adherencia con la prueba Zapon-Tack por almacenamiento del recubrimiento a temperatura ambiente
- 15 <sup>5)</sup> medición de la dureza del péndulo después de almacenamiento del recubrimiento 1 o bien 7 días a temperatura ambiente y medición de la dureza del péndulo después de curado del recubrimiento por 30 min a 60°C y subsiguiente almacenamiento del recubrimiento 1 o bien 7 días a temperatura ambiente
- <sup>6)</sup> se declara la longitud total de la huella de rascado en cm así como la longitud de la huella de rascado en cm en cada caso después de la fase 1, 2 y 3

<sup>7)</sup> se declara el tiempo en minutos, después del cual ya no es visible la señal de la prueba de impresión después de secado por 15 min a 60°C y subsiguiente almacenamiento de las placas por 10 minutos a temperatura ambiente.

Discusión de los resultados de la prueba

5 Los resultados de la prueba muestran que los agentes de recubrimiento de los ejemplos 4 a 6 de acuerdo con la invención mantienen propiedades comparables también por variación de la relación de entrelazamiento. La dureza del péndulo, no adherencia según ZTT y estabilidad al ensamble son alcanzadas en periodos de tiempo comparables. Debe optimizarse el ajuste exacto de la relación de entrelazamiento, mediante ensayos posteriores, los cuales por regla general incluyen estudios de aplicación sobre superficies mayores. Los ensayos listados muestran que tampoco pueden ocurrir importantes modificaciones de las propiedades de película provocadas por dosificación, dado el caso, inexacta de los componentes.

10 Los ensayos listados muestran que por dosificación, dado el caso, inexacta de los componentes, tampoco pueden provocarse importantes modificaciones de las propiedades de película.

### Ejemplos 7 y 8

15 Además se produjeron los agentes de recubrimiento de los ejemplos 7 y 8 con en cada caso iguales cantidades de los mismos complejos de zinc-amidina e iguales cantidades de ácidos carboxílicos aromáticos, pero otros ácidos carboxílicos aromáticos diferentes al ácido benzoico. En la Tabla 3 se representan la composición del agente de recubrimiento de los ejemplos 7 y 8 así como los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes.

Tabla 3: composición de los agentes de recubrimiento de los ejemplos 7 y 8 en partes en peso así como los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes

<b>Ejemplo</b>	<b>E7</b>	<b>E8</b>
Laca patrón	98,97	98,97
Ácido salicílico	1,610	
Ácido 3,4-dihidroxibenzoico		1,610
Solución de agente de curado	61,17	61,17
Catalizador K2	0,210	0,210
Contenido de metal <sup>1)</sup> [ppm]	220	220
<b>Tiempo útil de aplicación DIN 4 [s] <sup>2)</sup></b>		
Directo	25	32
Después de 1 h	37	51
Después de 2 h	53	70
Después de 3 h	25	32
<b>ZAPON Tack <sup>3)</sup></b>		
15' 60°C/10' temperatura ambiente [min]	0	0
<b>Amortiguación de péndulo según König en oscilaciones <sup>4)</sup></b>		
23°C temperatura ambiente después de 1 d	114	114
23°C temperatura ambiente después de 7 d	156	158

(continuación)

30' 60°C después de 1 d	137	131
30' 60°C después de 7 d	163	154
<b>Prueba de impresión -15 min 60°C /10 min</b>		
<b>temperatura ambiente [min] <sup>5)</sup></b>	140	110

**Explicaciones a la tabla 3:**

<sup>1)</sup> se declara la cantidad de catalizador K2 en contenido de metal en ppm referido a la fracción de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento

<sup>2)</sup> se declara la viscosidad medida en el viscosímetro DIN4 a temperatura ambiente, de la composición de agentes de recubrimiento directamente después de su producción así como después de una, dos, tres y cuatro horas después de su producción.

<sup>3)</sup> medición de la no adherencia con la prueba de Zapon-Tack de curado del recubrimiento 15 min a 60°C y comienzo de la prueba después de almacenamiento de las placas por 10 minutos a temperatura ambiente así como la medición de la no adherencia con la prueba de Zapon-Tack por almacenamiento del recubrimiento a temperatura ambiente.

<sup>4)</sup> medición de la dureza del péndulo después de almacenamiento del recubrimiento, 1 o bien 7 días a temperatura ambiente y medición de la dureza del péndulo después de curado del recubrimiento por 30 min a 60°C y subsiguiente almacenamiento del recubrimiento por 1 o bien 7 días a temperatura ambiente

<sup>5)</sup> se declara el tiempo en minutos después del cual ya no es visible la señal de la prueba de impresión después de secado por 15 min a 60°C y subsiguiente almacenamiento de las placas por 10 minutos a temperatura ambiente.

**Discusión de los resultados de la prueba**

Los resultados de la prueba muestran que los ácidos carboxílicos sustituidos cuyo grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones π tienen, de modo similar al ácido benzoico, una influencia en las propiedades de curado.

5

Además se probó la estabilidad a la adopción de color amarillento del recubrimiento del ejemplo de comparación V1 así como del recubrimiento del ejemplo 2 de acuerdo con la invención, después de carga en la prueba WOM (determinada según SAE (Society of Automotive Engineers) Norm J2527\_04). En la Tabla 4 se representan los resultados.

10 Tabla 4: Composición del agente de recubrimiento del ejemplo 2 y del ejemplo de comparación V1, en partes en peso así como resultados de la prueba de exposición a la intemperie de los recubrimientos resultantes

<b>Ejemplo</b>	<b>V1</b>	<b>E2</b>
Laca patrón	98,97	98,97
LAURATO DE DIBUTILESTAÑO	0,067	
Ácido benzoico	1,610	1,610
Catalizador K2		0,210
Solución de agente de curado	61,17	61,17
Contenido de metal <sup>1)</sup> [ppm]	145	220

**Resultados del ensayo**

WOM [h] <sup>2)</sup>	V1	E2
0	0,03	0,1
262	0,9	1,36
500	0,91	1,13
1001	0,96	1,09

**Explicaciones a la Tabla 4**

<sup>1)</sup> se declara la cantidad de catalizador en ppm de contenido de metal, referida a la fracción de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento

<sup>2)</sup> se declara la adopción de color amarillento - determinada con un aparato de medición de color de la compañía Xrite tipo MA68 y calculado según DIN 6174 - directamente después de la producción del recubrimiento y después de carga de 262 horas, 500 horas y 1001 horas en la prueba WOM (WOM = Weather-Ometer Test, determinada según SAE (Society of Automotive Engineers) J2527 04

Discusión de los resultados de la prueba

5 La adopción de color amarillento - medida como brecha de color total  $\Delta E$  - del ejemplo de acuerdo con la invención después de la carga en la prueba WOM es comparable a la adopción de color amarillento de recubrimientos comunes a base de recubrimientos que contienen de estaño, como muestra la comparación del ejemplo 2 de acuerdo con la invención, con el ejemplo de comparación V1. Finalmente se produjeron los agentes de recubrimiento del ejemplo 9 y del ejemplo de comparación V2, con en cada caso iguales cantidades de complejos iguales de zinc-amidina, pero en el ejemplo 9 con ácido carboxílico aromático y en el ejemplo de comparación V2 sin ácido carboxílico aromático. En la Tabla 5 se representan la composición del agente de recubrimiento del ejemplo 9 y del ejemplo de comparación V2 así como los resultados de la prueba de los recubrimientos resultantes.

Tabla 5: Composición del agente de recubrimiento del ejemplo 9 y del ejemplo de comparación V2, en partes en peso así como los resultados de la prueba de los recubrimientos resultantes

Ejemplo	V2	E9
Laca patrón	98,97	98,97
Ácido benzoico		0,805
Catalizador K2	0,140	0,140
Solución de agente de curado	61,17	61,17
Contenido de metal <sup>1)</sup> [ppm]	145	145
<b>Resultados de la prueba</b>	<b>V2</b>	<b>E9</b>

**Vida útil de aplicación DIN 4 [s] <sup>2)</sup>**

Directo	17	18
Después de 1 h	18	19
Después de 2 h	20	20
Después de 3 h	22	25
Después de 4 h	26	31

(continuación)

**Registrador de secado** <sup>3)</sup>

Longitud total [cm]	28,5	28,4
Fase 1 [cm]	5,4	6,7
Fase 2 [cm]	14,3	10,4
Fase 3 [cm]	8,8	11
<b>Prueba de impresión 30 min 60°C /10 min temperatura ambiente</b> <sup>4)</sup> [min]	60	1

---

**Explicaciones a la Tabla 5:**

<sup>1)</sup> se declara la cantidad de catalizador K2 en contenido de metal en ppm, referida a la fracción de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento

<sup>2)</sup> se declara la viscosidad medida a temperatura ambiente en el viscosímetro DIN4 de la composición de agentes de recubrimiento directamente después de su producción así como después de una, dos, tres y cuatro horas después de su producción.

<sup>3)</sup> se declara la longitud total de la huella de rascado en cm así como la longitud de la huella de rascado en cm en cada caso después de la fase 1, 2 y 3

<sup>4)</sup> se declara el tiempo en minutos después del cual ya no es visible la señal de la prueba de impresión después de secado por 30 min a 60°C y subsiguiente almacenamiento de las placas por 10 minutos a temperatura ambiente.

---

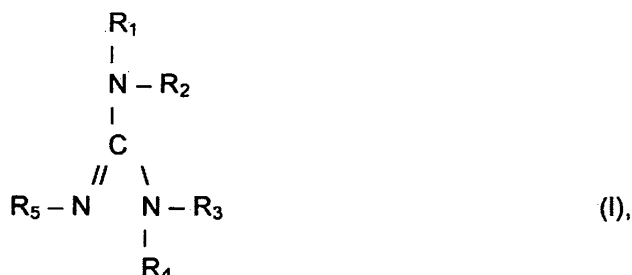
Discusión de los resultados de la prueba

5 Como muestra la comparación de los resultados de la prueba de impresión del ejemplo 9 con el ejemplo de comparación V2, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención por la adición del ácido benzoico, se distinguen por un curado más rápido también bajo las condiciones de lacado de refacción, y con ello una buena estabilidad al ensamble ya después de muy corto tiempo, comparados con los agentes de recubrimiento correspondientes sin la adición del ácido benzoico. Al respecto, de modo sorprendente la adición del ácido benzoico no conduce a una influencia negativa importante en el tiempo útil de aplicación.

10

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de agentes de recubrimiento que contienen por lo menos un compuesto (A) que tiene grupos polihidroxilo, por lo menos un compuesto (B) que tiene grupos poliisocianato con grupos isocianato libres y/o bloqueados y por lo menos un catalizador (D) a base de un complejo de zinc-amidina, el cual puede ser producido mediante reacción de 1,0 mol de uno o varios biscarboxilatos de zinc (II) con 2,0 moles de una o varias amidinas de la fórmula (I)



- 10 donde  $R_5$  = hidrógeno y  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , y  $R_4$  son en cada caso radicales iguales o diferentes, donde  $R_1$  y  $R_3$  son hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo y  $R_2$  y  $R_4$  son un radical alquilo o un radical arilo, caracterizado porque la composición de agentes de recubrimiento contiene adicionalmente por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático monomérico dado el caso sustituido, cuyo grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones  $\pi$ .

- 15 2. Composición de agentes de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque los radicales  $R_2$  y  $R_4$  son radicales alquilo iguales o diferentes acíclicos, de cadena recta o ramificada y/o radicales arilo iguales o diferentes así como los radicales  $R_1$  y  $R_3$  son hidrógeno o radicales alquilo iguales o diferentes acíclicos de cadena recta o ramificada y/o radicales arilo iguales o diferentes.

- 20 3. Composición de agentes de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el radical carboxilato del complejo zinc-amidina (D) es elegido de entre el grupo de los radicales carboxilato de ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales y/o ramificados dado el caso sustituidos, con 1 a 12 átomos de C en el radical alquilo y/o de ácidos monocarboxílicos aromáticos dado el caso sustituidos, con 6 a 12 átomos de C en el radical arilo.

- 25 4. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque la composición de agentes de recubrimiento contiene como componente (D),  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(\text{acetato})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(\text{formiato})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(\text{benzoato})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(2\text{-etilhexanoato})_2$ ,  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(\text{octoato})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-difenilguanidin})_2(\text{formiato})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-difenilguanidin})_2(\text{acetato})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-difenilguanidin})_2(\text{benzoato})_2$ ,  $Zn(1,3\text{-difenilguanidin})_2(\text{octoato})_2$ , y/o  $Zn(1,3\text{-difenilguanidin})_2(2\text{-Etilhexanoato})_2$ .

- 30 5. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la composición de agentes de recubrimiento contiene como ácido carboxílico (S), ácido benzoico, ácido tert.-butilbenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y/o ácido acetilsalicílico.

- 35 6. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la composición de agentes de recubrimiento contiene por lo menos un complejo zinc-amidina (D) en una cantidad tal que el contenido de metal del complejo zinc-amidina, referido en cada caso a la fracción de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento, está entre 35 y 2000 ppm.

7. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la composición de agentes de recubrimiento contiene 0,2 a 15,0 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico aromático (S), donde el dato de % en peso está referido a la fracción del agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento.

- 40 8. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la composición de agentes de recubrimiento contiene como componente (B) por lo menos un compuesto con grupos isocianato libres.

9. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque como componente (B) contiene 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, o 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, los dímeros de biuret de los diisocianatos previamente mencionados y/o los trímeros de isocianurato de los diisocianatos previamente mencionados y/o los trímeros asimétricos de los diisocianatos previamente mencionadas.
- 5 10. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el compuesto (A) que tiene grupos polihidroxilo es elegido de entre el grupo de los polioles de poliacrilato, de los polioles de polimetacrilato, de los polioles de poliéster, de los polioles de poliuretano y/o de los polioles de polisiloxano.
- 10 11. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la composición de agentes de recubrimiento contiene aún uno o varios compuestos (C) que contienen grupos hidroxilo, diferentes del componente (A).
12. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la relación molar equivalente de grupos hidroxilo del compuesto (A) que tiene grupos hidroxilo más dado el caso (C), a los grupos isocianato del componente (B) está entre 1:0,9 y 1 :1,5.
- 15 13. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque es una composición de agentes de recubrimiento no acuosa.
14. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque ella contiene pigmentos.
- 20 15. Método de recubrimiento de varias etapas, caracterizado porque sobre un sustrato, dado el caso cubierto previamente, se aplica una capa de laca base pigmentada y después de ello se aplica una capa de la composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14 o porque sobre un sustrato dado el caso cubierto previamente se aplica una capa pigmentada o no pigmentada de la composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14.
- 25 16. Método de recubrimiento de varias etapas según la reivindicación 15, caracterizado porque después de la aplicación de la capa laca base pigmentada, se seca primero la laca base aplicada a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80°C y después de la aplicación de la composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, se cura a temperaturas entre 20 y 80°C.
- 30 17. Uso de las composiciones de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14 como laca clara o laca pigmentada para el lacado de refacción de automóviles y/o para el recubrimiento de partes de automóviles y/o sustratos plásticos y/o automóviles utilitarios.
18. Aplicación del método según las reivindicaciones 15 o 16 para el lacado de refacción de automóviles y/o para el recubrimiento de sustratos plásticos y/o automóviles utilitarios.
- 35 19. Uso de por lo menos un complejo de zinc-amidina (D), el cual puede ser producido mediante reacción de 1,0 mol de uno o varios biscarboxilatos de zinc (II) con 2,0 moles de una o varias amidinas de la fórmula (I), y por lo menos un ácido carboxílico (S) monomérico aromático, cuyo grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones  $\pi$ , como sistema de catalizador para catalizar la reacción de uretano en composiciones de agentes de recubrimiento, que contienen por lo menos un componente que tiene grupos poliisocianato y por lo menos un componente que tiene grupos polihidroxilo.