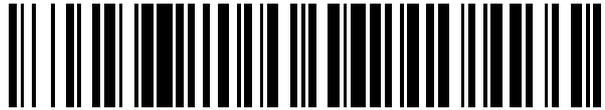


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 433**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2012 E 12709655 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015 EP 2691451**

54 Título: **Masas de recubrimiento de dos componentes**

30 Prioridad:

**31.03.2011 EP 11160593**

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

**23.09.2015**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BRYM, MARKUS;  
RÖSCH, CHRISTINE;  
HAAF, CHRISTINA;  
STEINBRECHER, ANGELIKA MARIA;  
SCHÄFER, HARALD y  
ELIZALDE, OIHANA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 546 433 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

Masas de recubrimiento de dos componentes

5 Las masas de recubrimiento de dos componentes contienen por lo general un aglutinante y un reticulante, tratándose frecuentemente de poliisocianatos o resinas de melamina-formaldehído. Los primeros son frecuentemente sensibilizantes y los últimos contienen un contenido residual en formaldehído tóxico o bien este se escinde de las resinas de melamina-formaldehído.

Por tanto persiste un interés en masas de recubrimiento de dos componentes que dispongan de un mecanismo de endurecimiento alternativo.

10 El documento EP 1088 A1 describe la preparación de copolímeros que contienen (met)acrilato de carbonato de glicerina en general, así como su uso para pigmentos o como pinturas. Se indica solamente una referencia a agentes de reticulación de la forma más genérica, pero no se da indicación detallada de la reticulación.

El documento EP 272664 A2 describe copolímeros que contienen (met)acrilato de carbonato de glicerina y monómeros que portan grupos hidróxido, que son capaces de endurecerse con poliisocianatos o resinas de melamina-formaldehído.

15 El endurecimiento principal tiene lugar mediante una reacción entre grupos isocianato y grupos hidroxilo, en tanto que se cita un endurecimiento subsidiario con aminas, generado por hidrólisis de isocianato en exceso.

20 El documento EP358358 B1 describe mezclas de copolímeros acrílicos que portan grupos epoxi, carbonato o acetoxi con mono-, di- o poliaminas, que pueden presentar grupos amino primarios y/o secundarios, como agentes dispersantes de pigmento, mostrando con ello la partícula de pigmento una menor aglomeración. Las pastas de pigmento así obtenidas se incorporan luego a masas de recubrimiento.

El documento EP 737726 A1 describe mezclas de un componente de copolímeros para el endurecimiento por adición de Michael, que contienen grupos carbonato bien como componentes aislados, por ejemplo, en forma de carbonato de etileno o en forma de monopolimerizado.

25 Los componentes que contienen grupos carbonato funcionan a este respecto como co-catalizador para las sales de onio usadas como catalizador y rara vez toman parte en el endurecimiento.

El documento WO 03/048215 A1 describe la reacción de copolímeros con grupos carbonato cíclicos con aminas. La reacción sirve para proporcionar zonas reactivas para una desactivación subsiguiente del copolímero por reacción de injerto y no provoca reticulación alguna de copolímeros. Se describen sistemas similares en los documentos WO 2004/060935 A1 y WO 2004/060945 A1.

30 El documento BE 1009543 describe la combinación de oligómeros que contienen grupos carbonato o polímeros con un reticulante que contiene grupos amino.

El reticulante que contiene grupos amino se trata de una estructura especial que presenta al menos dos grupos amino primarios en la posición  $\beta$ ,  $\gamma$  o  $\delta$  dando un grupo amino terciario.

35 Como poliaminas se dan a conocer de forma explícita (página 3, filas 7 a 10): N,N,N',N'-tetraquis (3'-amino-propil)-1,4-diaminobutano, tris-(2'-aminoetil)amina y tris-(aminopropil)amina.

La combinación se usa en recubrimientos con buen brillo, buena resistencia a la acetona y buen endurecimiento y dureza así como resistencia en bloque.

Esto presenta la desventaja de que en los recubrimientos acabados quedan grupos amino terciarios ricos en electrones que conducen a un amarilleamiento de los recubrimientos.

40 La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar masas de recubrimiento que se pueden endurecer según un procedimiento de reticulación alternativo. Las masas de recubrimiento deberían poder componerse de forma variable de modo que el tiempo de aplicación y las propiedades del recubrimiento pueden variarse de forma amplia. Las masas de recubrimientos deben proporcionar recubrimientos que dan en al menos uno de los parámetros dureza y/o flexibilidad una mejora frente al estado de la técnica. Para el uso en aplicaciones en exterior  
45 las masas de recubrimiento preferidas muestran adicionalmente un menor amarilleamiento.

El objetivo se consiguió mediante masas de recubrimiento de dos componentes, que contienen

- al menos un copolímero (A) que se obtiene mediante copolimerización por radicales, que porta al menos un grupo carbonato cíclico,
- al menos una di- o poliamina (B), que presenta al menos dos grupos amino, seleccionados del grupo constituido por grupos amino primarios y secundarios,

50

- de forma opcional al menos un disolvente (C),
- de forma opcional al menos un pigmento (D), y
- de forma opcional al menos un aditivo (E),

5 en donde el compuesto (B) presenta una proporción en grupos amino terciarios, referido a la cantidad total de grupos amino primarios, secundarios y terciarios, inferior al 20%.

Un objeto adicional de la presente invención es el uso de tales masas de recubrimiento de dos componentes para el recubrimiento de sustratos.

El copolímero (A) se puede obtener preferiblemente mediante polimerización por radicales de una mezcla de monómeros de

- 10 (a1) al menos un (met)acrilato que presenta al menos un grupo carbonato cíclico,  
 (a2) al menos un (met)acrilato de cicloalquilo,  
 (a3) al menos un monómero vinilaromático,  
 (a4) de forma opcional al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo, y  
 (a5) de forma opcional al menos un monómero que contiene grupos ácido.

15 Se pueden incorporar en cantidades subsidiarias otros monómeros en el copolímero (A), preferiblemente no se usan sin embargo otros monómeros que los monómeros (a1) a (a5) citados anteriormente.

Estos monómeros se tratan de forma particular de los siguientes compuestos:

(a1) Al menos un (met)acrilato que presenta al menos un grupo carbonato cíclico:

20 El monómero (a1) puede presentar por ejemplo de uno a tres, preferiblemente uno o dos y con especial preferencia exactamente un grupo carbonato cíclico. Puede tratarse de una mezcla de varios monómeros, por ejemplo de dos a cuatro, preferiblemente de dos a tres y con especial preferencia de dos monómeros, sin embargo se prefiere el uso exactamente de un monómero (a1).

Con un "grupo carbonato cíclico" se entienden de acuerdo con la invención preferiblemente estructuras de 2-oxo-1,3-dioxolano o de 2-oxo-1,3-dioxano, preferiblemente estructuras de 2-oxo-1,3-dioxolano.

25 Los monómeros (a1) se tratan preferiblemente de acrilato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo (GCA) o metacrilato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo (GCMA), éster acrililoioximetílico del ácido 2-oxo-[1,3]dioxolan-4-carboxílico, éster 2-metil-acrililoioximetílico del ácido 2-oxo-[1,3]dioxolan-4-carboxílico, preferiblemente e acrilato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo (GCA).

(a2) Al menos un (met)acrilato de (ciclo)alquilo:

30 El monómero (a2) puede ser una mezcla de varios monómeros, por ejemplo de dos a cuatro, preferiblemente dos o tres y con especial preferencia de dos monómeros, se prefiere sin embargo el uso exactamente de un monómero (a2).

Con el término (ciclo)alquilo se resume "cicloalquilo" y "alquilo", preferiblemente alquilo.

35 Ejemplos de (met)acrilatos de (ciclo)alquilo son (met)acrilatos de cicloalquilo, cuyo resto cicloalquilo se forma a partir de un anillo de tres a doce miembros, preferiblemente un anillo de cinco a doce miembros y con especial preferencia un anillo de cinco o seis miembros.

40 De forma particular se prefieren (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de ciclooctilo y (met)acrilato de ciclododecilo, con especial preferencia (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato de ciclohexilo y (met)acrilato de ciclododecilo, con muy especial preferencia (met)acrilato de ciclopentilo y (met)acrilato de ciclohexilo y de forma particular (met)acrilato de ciclohexilo, prefiriéndose los acrilatos respectivamente frente a los metacrilatos.

Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo son (met)acrilatos de alquilo, cuyo resto alquilo comprende de uno a 20 átomos de carbono, preferiblemente de uno a 12 y con especial preferencia de uno a 8.

45 Se prefieren de forma particular (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de iso-propilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de iso-butilo, (met)acrilato de sec-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de n-heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de n-decilo, (met)acrilato de n-dodecilo, (met)acrilato de n-tetradecilo, (met)acrilato de n-hexadecilo, (met)acrilato de n-heptadecilo, (met)acrilato de n-octadecilo, (met)acrilato de n-eicosilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo y (met)acrilato de

2-propilheptilo, son especialmente preferidos (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo, son muy especialmente preferidos acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y acrilato de 2-etilhexilo y con muy especial preferencia acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

5 (a3) Al menos un monómero vinilaromático:

El monómero (a3) puede ser una mezcla de varios monómeros, por ejemplo de dos a cuatro, preferiblemente de dos o tres y con especial preferencia de dos monómeros, se prefiere sin embargo el uso exactamente de un monómero (a3).

10 Monómeros preferidos (a3) son estireno, viniltolueno, vinilnaftalina,  $\alpha$ - y p-metilestireno,  $\alpha$ -butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, son especialmente preferidos estireno y alfa-metilestireno, es muy especialmente preferido el estireno.

(a4) De forma opcional al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo:

15 El monómero (a4) es opcional y puede ser una mezcla de varios monómeros, por ejemplo, de dos a cuatro, preferiblemente de dos o tres y con especial preferencia de dos monómeros, se prefiere sin embargo el uso opcional exactamente de un monómero (a4).

Monómeros preferidos (a4) son (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, son especialmente preferidos acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo y acrilato de 4-hidroxibutilo, son muy especialmente preferidos acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxipropilo.

20 (a5) De forma opcional al menos un monómero que contiene grupos ácido:

El monómero (a5) es opcional y puede ser una mezcla de varios monómeros, por ejemplo de dos a cuatro, preferiblemente dos o tres y con especial preferencia de dos monómeros, se prefiere sin embargo el uso opcional exactamente de un monómero (a5).

25 Monómeros preferidos (a5) son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico, son especialmente preferidos ácido acrílico y ácido metacrílico y se prefiere muy especialmente ácido acrílico.

Los ácidos pueden neutralizarse de forma opcional al menos parcialmente con amonio, potasio y/o sodio.

Otros monómeros que se pueden incorporar en cantidades subsidiarias en el copolímero (A) son, por ejemplo, monómeros reticulantes, como

30 – reticulantes internos, también aquellos compuestos que presentan al menos dos enlaces dobles polimerizables por radicales, preferiblemente 2 a 6, con especial preferencia 2 a 4, con muy especial preferencia 2 a 3 y de forma particular exactamente 2. A modo de ejemplo son de citar acrilato de alilo, metacrilato de alilo, acrilato de metalilo, metacrilato de metalilo, di- y poli(met)acrilatos, diacrilato de 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 1,2- y 1,3-propilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, 35 (met)acrilato de 1,2-etilenglicol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetiloetano, tri- y tetra(met)acrilato de pentaeritritol así como divinilbenceno.

40 – otros reticulantes, por ejemplo compuestos que conducen a una reticulación del polímero (A) tras su producción. A modo de ejemplo son de citar (met)acrilato de glicidilo, metacrilato de 2'-(acetilacetoxi)etilo, acrilato de acetoacetoxietilo, metacrilato de acetoacetoxipropilo, metacrilato de acetoacetoxibutilo, éster 2'-(2"-oxo-imidazolidin-1"-il)-etilico del ácido metacrílico (metacrilato de ureidoetilo), diacetonaacrilamida (DAAM) y diacetonaacrilamida.

La mezcla de monómeros (a) puede estar compuestos preferiblemente como sigue

45 (a1) al menos 5, preferiblemente al menos 15 y con especial preferencia al menos 20% en peso y hasta 50, preferiblemente hasta 45 y con especial preferencia hasta 40% en peso al menos de un (met)acrilato que presenta al menos un grupo carbonato cíclico.

(a2) al menos 20% en peso, preferiblemente al menos 30 y con especial preferencia al menos 50% en peso y hasta 90, preferiblemente hasta 85 y con especial preferencia hasta 80% en peso al menos un (met)acrilato de (ciclo)alquilo,

50 (a3) de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 0 a 40 y con especial preferencia de 0 a 35% en peso de al menos un monómero vinilaromático,

## ES 2 546 433 T3

(a4) de forma opcional hasta 20% en peso, preferiblemente hasta 15% en peso y con especial preferencia de 0 a 10% en peso al menos de un (met)acrilato de hidroxialquilo y

(a5) de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0 a 3, con especial preferencia al menos de 0 a 1% en peso al menos de un monómero que contiene grupos ácido,

- 5 otros monómeros son opcionales y se encuentran por lo general en cantidades de no más de 5% en peso, preferiblemente no más de 3% en peso y con especial preferencia no están presentes,

con la condición de que la suma siempre llegue al 100% en peso.

El copolímero (A) presenta por lo general una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de -70 a 140° C, preferiblemente de 10 a 100° C, con especial preferencia de 15 a 80° C y con muy especial preferencia de 20 a 60° C.

- 10 Un cálculo de la temperatura de transición vítrea según procedimientos conocidos basados en valores tabulados para determinados monómeros, como por ejemplo según Fox, conduce por general a buenos valores aproximados, pero sin embargo la temperatura de transición vítrea se determina preferiblemente en este documento según el protocolo ASTM D3418-03 mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), preferiblemente con una velocidad de calentamiento de 10° C/min.

- 15 Los monómeros (a4) se encuentran preferiblemente presentes si las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención deben reaccionar para el endurecimiento con reticulantes, por ejemplo poliisocianatos o resinas de melamina-formaldehído. Esto representa solamente una posibilidad opcional para el endurecimiento de las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención y es por tanto menos preferido. En este caso el índice de OH de polímeros (A) es preferiblemente de 50 a 150 mg KOH/g, preferiblemente de 70 a 130 y con especial preferencia de 100 mg KOH/g.

- 20

Copolímeros (A) preferidos presentan un contenido en grupos carbonato cíclicos de al menos 0,2 mol de grupos carbonato cíclicos por kg de copolímero (A), con especial preferencia al menos 0,3 mol/kg, con muy especial preferencia al menos 0,5 y de forma particular al menos 0,75 mol/kg.

- 25 Por lo general es suficiente un contenido en grupos carbonato cíclicos hasta 3 mol/kg, preferiblemente hasta 2,8, con especial preferencia hasta 2,5, y con muy especial preferencia hasta 2,2 mol/kg.

El peso molecular  $M_w$  medio ponderado del polímero (A) es de 1.500 a 200.000 g/mol, preferiblemente de 3.000 a 200.000 g/mol, con especial preferencia de 4.000 a 100.000, con muy especial preferencia de 5.000 a 50.000 y de forma particular de 7.500 a 30.000.

- 30 En este documento se determina el peso molecular  $M_w$  medio ponderado, en tanto no se indique de otro modo, mediante una cromatografía de filtración en gel (*size exclusion chromatography*, SEC) con tetrahydrofurano + 0,1% en peso de ácido trifluoroacético como eluyente con una velocidad de flujo de 1 ml/min y 35° C de temperatura de la columna. La muestra se diluye en el eluyente hasta una concentración de 2 mg/ml y se inyecta 100  $\mu$ l de la misma, después de esto la solución de muestra se filtró mediante un filtro de 0,2  $\mu$ m (Sartorius Minisart SRP 25) para la separación de una eventual proporción de gel. Como columnas se combinaron tres columnas con un diámetro interior de 7,5 mm como sigue: 5 cm de precolumna (precolumna Guard Plgel 10 $\mu$ ) seguida de dos columnas de separación de 30 cm (respectivamente Plgel 10m Mixed B). La detección se realizó mediante un refractómetro diferencial Agilent 1100, fotómetro UV Agilent 1100 VWD, PSS SLD7000-BI-MwA (UV/254 nm/Agilent). La calibración se realizó con patrones de poliestireno estrechamente distribuidos de la compañía Polymer Laboratories con pesos moleculares de  $M = 580$  bis  $M = 7.500.000$ , así como hexilbenceno ( $M = 162$ ). Se extrapolaron los valores fuera del intervalo de elución.

- 40

La polidispersidad  $M_w/M_n$  es por lo general no mayor de 50, preferiblemente no mayor de 30 y con especial preferencia no mayor de 15.

Mediante la filtración pre-establecida a la determinación del peso molecular se separa una eventual proporción de gel del polímero, de modo que los valores indicados se refieren a la proporción de sol.

- 45 La proporción no disuelta del polímero se puede determinar mediante extracción de cuatro horas con 2-metoxietanol en un equipo Soxhlet y, tras secado del residuo hasta peso constante, pesada del residuo que queda. La proporción no disuelta del polímero es preferiblemente no mayor de 10% en peso, preferiblemente no mayor de 5% en peso.

La solubilidad del polímero (A) a 25° C en 2-metoxietanol es preferiblemente al menos 30% en peso, con especial preferencia al menos 50% en peso.

- 50 Aminas adecuadas (B) presentan normalmente al menos 2, preferiblemente de 2 a 6, con especial preferencia 2 a 4 grupos amino primarios y/o secundarios y en general de 2 a 30 átomos de C y pueden ser alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas.

Representa una característica de acuerdo con la invención que los compuestos (B) presenten una proporción en grupos amino terciarios, referido a la cantidad total en grupos amino primarios, secundarios y terciarios, de menos de 20%, preferiblemente no más de 15%, con especial preferencia no más de 10%, con muy especial preferencia no más de 5% y de forma particular ningún grupo amino terciario. Si se usan estos como compuestos (B) estos que  
 5 presentan un contenido alto en grupos amino terciarios, entonces se mezclan de acuerdo con la invención tales compuestos sin o con un contenido menor en grupos amino terciarios, de modo que la mezcla completa en compuestos (B) presente el contenido bajo de acuerdo con la invención en grupos amino terciarios. Si (B) se compone de una mezcla de varias di- o poliaminas que presentan respectivamente al menos dos grupos amino, seleccionados del grupo constituido por grupos amino primarios y secundarios, entonces el contenido bajo de  
 10 acuerdo con la invención en grupos amino terciarios se refiere a la mezcla de estas di- o poliaminas.

El cálculo de grupos amino se ilustra en el ejemplo de tris-(2'-aminoetil)amina: este compuesto presenta tres grupos amino primarios y uno terciario. Por tanto la proporción de grupos amino terciarios en la cantidad total de grupos amino es del 25%. Por el contrario N,N,N',N'-tetraquis(3'-aminopropil)-1,4-diaminobutano presenta cuatro grupos amino primarios y dos terciarios, de modo que la proporción en grupos amino terciarios es de un tercio.

15 Sin pretender unirse a una teoría, se supone que aminas terciarias presentan por hiperconjugación triple o bien efecto +I de restos en el átomo de nitrógeno una densidad de electrones elevada en el átomo de nitrógeno, de modo que se prefiere ahí un ataque oxidativo más fuerte que si se tratase solo de una amina secundaria o primaria. Por tanto las aminas terciarias son proclives a degradarse y con carga térmica y/o radiación UV provocan un amarilleamiento como otras aminas.

20 En consecuencia los grupos amino primarios o secundarios en el componente (B) forman mediante reacción con el carbonato (A) una estructura de amida, en la que se reduce la densidad de electrones en el átomo de nitrógeno por el grupo carbonilo aceptor de electrones. En consecuencia las estructuras así generadas muestran una menor tendencia al amarilleamiento que las aminas conocidas del estado de la técnica.

25 Representa una forma de realización preferida de la presente invención usar una mezcla de varias aminas en las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo, dos a seis, preferiblemente dos a cuatro, con especial preferencia dos o tres y de forma particular dos. Con una mezcla de aminas es posible determinar las propiedades del recubrimiento obtenido (véase más adelante).

La di- o poliamina (B) se selecciona preferiblemente del grupo constituido por (ciclo)alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-diaminas (B1) y polieteraminas (B2) lineales o ramificadas.

30 (Ciclo)alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-di- o -poliaminas (B1) lineales o ramificadas.

Como diaminas (B1) se tienen en cuenta preferiblemente aquellas de fórmula R<sup>1</sup>-NH-R<sup>2</sup>-NH-R<sup>3</sup>, en la que R<sup>1</sup> y R<sup>3</sup> significan independientemente uno de otro hidrógeno o un resto alquilo, resto cicloalquilo, resto arilo o resto arilalquilo con 1 a 20 átomos de C. El resto (ciclo)alquileno R<sup>2</sup> presenta de 2 a 8 átomos de carbono y puede ser lineal, cíclico o alifático y cíclico mixto.

35 Diaminas preferidas son, por ejemplo, etilendiamina, las propilendiaminas (1,2-diaminopropano y 1,3-diaminopropano), N-metil-etilendiamina, tetrametilendiamina (1,4-diaminobutano), N,N'-dimetiletalendiamina, N-etiletalendiamina, 1,5-diaminopentano, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, 1,3-diamino-2,2-dietilpropano, 1,3-bis(metilamino)propano, hexametilendiamina (1,6-diaminohexano), 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 1,2-, 1,3-, ó 1,4-ciclohexilendiamina, 1,2-, 1,3-, ó 1,4-bis(aminometil)ciclohexano, 1,5-diamino-2-metilpentano, 3-(propilamino)-propilamina, isoforondiamina (IPDA), mezclas isoméricas de 3 (o bien 4), 8 (o bien 9)-bis(aminometil)-tricyclo[5.2.1.02.6]decano, 2-butil-2-etil-1,5-pentametilendiamina, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-hexametilendiamina, piperazina, 2-aminopro-pilciclohexilamina, 3(4)-aminometil-1-metilciclohexilamina y 1,4-diamino-4-metilpentano.

Se prefieren etilendiamina, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, hexametilendiamina, diaminodiclohexil-metano, ciclohexilendiamina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano y bis(aminometil)ciclo-hexano.

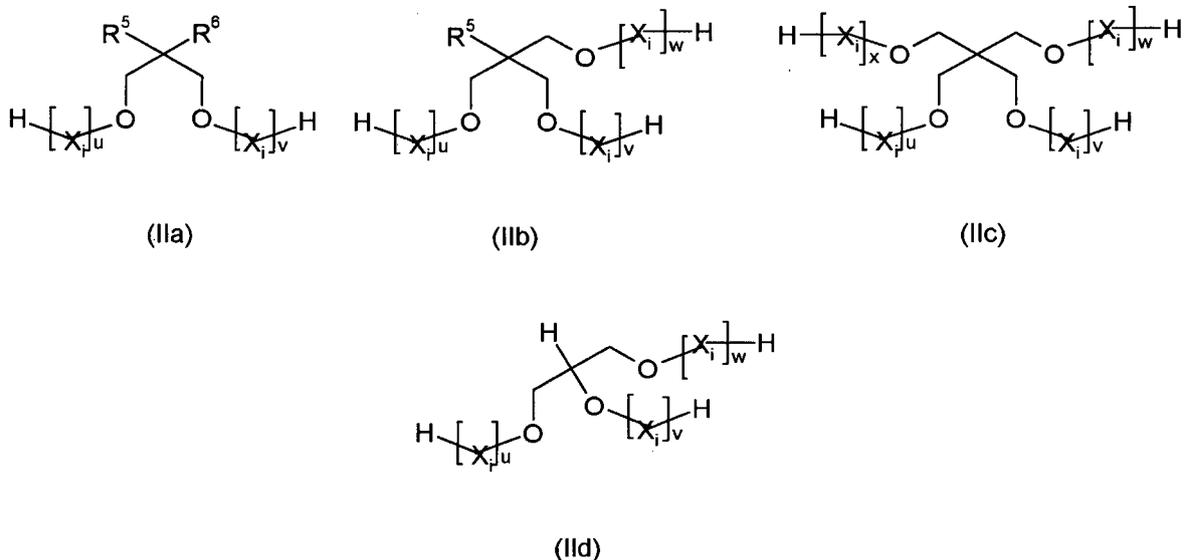
45 Aminas adecuadas con tres o más grupos amino primarios y/o secundarios reactivos son, por ejemplo, dietilentriamina, dipropilentriamina, N1-(2-amino-etil)-propan-1,3-diamina, tris(aminoetil)amina, tris(aminopropil)amina, tris(aminohexil)amina, trisaminohexano, 4-aminometil-1,8-octandiamina, trisaminononano, diaminodifenilmetanos oligoméricos (polímero MDA), bis(aminoetil)amina, bis(aminopropil)amina, bis(aminobutil)amina, bis(amino-pentil)amina, bis(aminohexil)amina, N-(2-aminoetil)propanodiamina, N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, N,N'-bis(3-aminopropil)butanodiamina, N,N,N',N'-tetra(3-aminopropil)etilendiamina, así como polietileniminas, que se pueden obtener formalmente mediante reacción de etilenimina con aminas como molécula iniciadora.

55 Aminas preferidas con tres o más grupos amino primarios y/o secundarios reactivos son dietilentriamina, dipropilentriamina, trisaminohexano, 4-aminometil-1,8-octanodiamina, trisaminononano, bis(aminoetil)amina, bis(aminopropil)amina, bis(aminobutil)amina, bis(aminopentil)amina, bis(aminohexil)amina y N-(2-aminoetil)propanodiamina.

Polieteraminas (B2)

Con polieteraminas se entienden de acuerdo con la invención poliéteres que portan grupos amino.

Polieteraminas preferidas son los productos aminados de compuestos de fórmula (IIa) a (IIc),



5 en las que

$R^5$  y  $R^6$  representan independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo  $C_1-C_{18}$  sustituidos dado el caso con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos,

u, v, w, x representan independientemente uno de otro cada uno un número entero de 1 a 10, preferiblemente 1 a 5 y con especial preferencia 1 a 3 y

10 cada  $X_i$  representa  $i = 1$  a u, 1 a v, 1 a w y 1 a x puede estar seleccionados del grupo de  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ ,  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ ,  $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CHVin-O-$ ,  $-CHVin-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CHPh-O-$  y  $-CHPh-CH_2-O-$ , preferiblemente del grupo de  $-CH_2-CH_2-O-$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-O-$  y  $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ , y con especial preferencia  $-CH_2-CH_2-O-$ ,

en donde Ph representa fenilo y Vin representa vinilo.

15 Ahí significada alquilo  $C_1-C_{18}$  sustituido dado el caso con arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, preferiblemente metilo, etilo o n-propilo, con muy especial preferencia metilo o etilo.

20 Preferiblemente se trata a este respecto de productos de aminación etoxilados, propoxilados o etoxilados y propoxilados mixtos de una a doce veces y con especial preferencia de tres a diez veces y de forma particular exclusivamente neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritritol etoxilados.

Tales polieteraminas se pueden obtener por ejemplo de la compañía Huntsman Corporation con los nombres

25 Jeffamine® D-2000 (polipropilenglicol aminado (en promedio estadístico 33 unidades de propilenglicol) con un peso molecular de aprox. 2000 g/mol),

Jeffamine® D-230 (polipropilenglicol aminado (en promedio estadístico 2,5 unidades de propilenglicol) con un peso molecular de aprox. 230 g/mol),

Jeffamine® D-400 (polipropilenglicol aminado (en promedio estadístico 6,1 unidades de propilenglicol) con un peso molecular de aprox. 430 g/mol),

30 Jeffamine® T-5000 (glicerina propoxilada aminada con un peso molecular de aprox. 5000 g/mol y un contenido en grupos amino primarios de al menos 97 % referido al contenido total en grupos amino y un peso equivalente en grupos amino de 0,50 – 0,54 meq/g) y preferiblemente

Jeffamine® T-403 (trimetilolpropano propoxilado de cinco a seis veces aminado con un contenido en grupos amino primarios de al menos 90% referido al contenido total en grupos amino y un peso equivalente en grupos amino de 6,2 – 6,5 meq/g).

- 5 Como productos de aminación se entienden aquellos productos en los que se reemplazan los grupos hidroxilo sobre todo o completamente con grupos amino primarios y/o secundarios. Por lo general se reemplazan al menos 75% de los grupos hidroxilo, preferiblemente al menos 85%, con especial preferencia al menos 90% y con muy especial preferencia al menos 95%.

Entre las aminas (B) se prefieren las aminas (B1) frente a las aminas (B2).

- 10 Mediante la elección de aminas (B) es posible influir en las propiedades del recubrimiento que se obtiene con la masa de recubrimiento respectiva.

Como regla general se puede partir a este respecto de que aminas (B) estéricamente impedidas presentan una menor reactividad y en consecuencia un mayor tiempo de aplicación, es decir, el tiempo en el que la masa de recubrimiento se encuentra procesable y no muestra aumento alguno de viscosidad.

- 15 Aminas estéricamente impedidas son, por ejemplo, aquellas en las que al menos un grupo amino está unido directamente a al menos un átomo de carbono secundario o terciario. Ejemplos de estas son isoforondiamina, aminas sustituidas con isopropilo o terc-butilo.

Por otro lado aminas que están poco impedidas estéricamente y sobre todo presentan preferiblemente exclusivamente grupos amino primarios, provocan una buena adherencia de los recubrimientos al sustrato, de forma particular a sustratos metálicos.

- 20 “Poco estéricamente impedido” significa a este respecto que los átomos de carbono unidos directamente a los grupos amino respectivos (átomos de carbono  $\alpha$ ) son primarios y los átomos de carbono unidos a estos (átomos de carbono  $\beta$ ) primarios o secundarios, es decir, que no se encuentran en el átomo de carbono a ningún sustituyente y en el átomo de carbono  $\beta$  como máximo un sustituyente. Ejemplos de estos son 1,co-alkilendiaminas y los grupos amino primarios terminales de polietileniminas.

- 25 Adicionalmente se puede ajustar con la elección de la amina la dureza o la elasticidad del recubrimiento obtenido.

Mediante el uso de aminas (B) estéricamente poco impedidas individuales se puede obtener un recubrimiento con mayor elasticidad, mientras que las aminas estéricamente impedidas dan una mayor dureza.

De forma sorprendente se pueden obtener con mezclas de al menos dos aminas (B), independientemente de su impedimento estérico, recubrimientos muy duros.

- 30 En las masas de recubrimiento de dos componentes de acuerdo con la invención la relación molar de grupos amino primarios y secundarios en (B) a grupos carbonato cíclicos en (A) son por lo general de 5:1 a 1:5, preferiblemente de 3:1 a 1:3, con especial preferencia de 2:1 a 1:2, con muy especial preferencia de 1,5:1 a 1:1,5 y de forma particular de 1,2:1 a 1:1,2.

- 35 Las masas de recubrimiento de dos componentes de acuerdo con la invención pueden contener adicionalmente como componentes opcionales al menos un disolvente, al menos un pigmento y/o al menos un aditivo.

Como disolventes (C) se tienen en cuenta, por ejemplo, aquellos en los que son solubles los componentes (A) y (B) a temperaturas típicas de aplicación.

Por ejemplo son de uso cetonas, ésteres alquílicos de ácido alcanico alcoxilados, éteres, mezclas respectivas de disolventes.

- 40 Son ésteres, por ejemplo, acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato-2 de 1-metoxipropilo y acetato de 2-metoxietilo.

Son éteres, por ejemplo THF, dioxano así como los dimetil-, -etil- o -n-butiléteres de etilenglicol, di-etilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol o tripropilenglicol.

- 45 Cetonas son, por ejemplo, acetona, dietilcetona, etilmetilcetona, isobutilmetilcetona, metilamilcetona y terc-butilmetilcetona.

Disolventes preferidos son acetato de n-butilo, acetato de etilo, acetato-2 de 1-metoxipropilo, acetato de 2-metoxietilo, así como sus mezclas.

Otros disolventes posibles son diacetato de butilglicol (Merck Schuchardt OHG), acetato de butilglicol (Merck Schuchardt OHG), dipropilenglicoldimetiléter (Proglyde® DM M, Sigma-Aldrich, Alemania) y carbonato de propileno.

Adicionalmente se pueden usar casi todos los alcoholes habituales como disolvente, son especialmente preferidos aquí 2-metoxipropanol y 2-metoxietanol.

Pigmento (D)

5 Pigmentos en sentido propio son según CD Römpp Chemie Lexikon – Versión 1.0, Stuttgart/Nueva York: editorial Georg Thieme 1995 en referencia a la norma DIN 55943 son “colorantes saturados o no saturados, inorgánicos u orgánicos, prácticamente insolubles en el medio de aplicación” en forma de partícula.

Prácticamente insoluble significa a este respecto una solubilidad a 25° C en medio de aplicación 1 g / 1000 g, preferiblemente en 0,5, con especial preferencia en 0,25, con muy especial preferencia en 0,1 y de forma particular en 0,05 g / 1000 g de medio de aplicación.

10 Ejemplos de pigmentos en sentido propio comprenden sistemas discrecionales de pigmentos de absorción y/o de efecto, preferiblemente pigmentos de absorción. La cantidad y elección de componentes de pigmento apenas están sometidos a este respecto a limitación. Se pueden ajustar los respectivos requerimientos, por ejemplo la intensidad de color deseada, de forma discrecional. A modo de ejemplo todos los componentes del pigmento se pueden basar en un sistema de pintura mixto estandarizado.

15 Con pigmentos de efecto se entienden todos los pigmentos que muestran un diseño en forma de partícula y facilitan un recubrimiento de superficie con efectos de color decorativos especiales. Los pigmentos de efecto se tratan, por ejemplo, de todos los pigmentos que aportan efecto que se pueden usar normalmente en el pintado de vehículos e industria. Ejemplos de tales pigmentos de efecto son pigmento metálicos puros; como por ejemplo pigmentos de aluminio, hierro o cobre; pigmento de interferencia, como por ejemplo mica recubierta con óxido mixto (por ejemplo, con óxido de titanio y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o dióxido de titanio y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), aluminio recubierto con óxido de metal, o pigmentos de cristal líquido.

20 Los pigmentos de absorción que facilitan color se tratan, por ejemplo, de pigmentos de absorción orgánicos o inorgánicos habituales que se pueden usar en la industria de las pinturas. Ejemplos de pigmentos de absorción orgánicos son pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, de quinacridona y de pirrolopirrol. Ejemplos de pigmentos de absorción inorgánicos son pigmentos de óxido de hierro, dióxido de titanio y negro de carbón.

25 Los colorantes son igualmente tintes y se diferencian de los pigmentos por su solubilidad en el medio de aplicación, es decir, muestran a 25° C una solubilidad de 1 g / 1000 g en el medio de aplicación.

30 Ejemplos de colorantes son colorantes azo, azina, antraquinona, acridina, cianina, oxazina, polimetina, tiazina, triarilmetano. Estos colorantes pueden ser de uso como colorantes básicos o catiónicos, colorantes decapantes, directos, de dispersión, de desarrollo, de tina, de complejo metálico, reactivos, de ácido, azufre, acoplamiento o sustantivos.

35 Como cargas inertes colorísticas se entienden todas la sustancias/compuestos que son por su parte colorísticamente no efectivas; es decir que muestran una absorción propia baja y su índice de refracción es similar al índice de refracción del medio de recubrimiento, y que por otra partes están en situación de influir en la orientación (dirección en paralelo) de los pigmentos de efecto en el recubrimiento de superficie, es decir, en la película de pintura aplicada, además de propiedades de recubrimiento o de masas de recubrimiento, por ejemplo dureza o reología. A continuación se citan a modo de ejemplo sustancias/compuestos inertes que se pueden usar, pero sin limitar a los ejemplos el término cargas que influyen en la topología inertes colorísticamente. Cargas inertes adecuadas que corresponden a la definición pueden ser por ejemplo cargas o pigmentos transparentes o semitransparentes como, por ejemplo, geles de sílice, *Blancfixe*, tierra de diatomeas, talco, carbonatos de calcio, caolín, sulfato de bario, silicato de magnesio, silicato de aluminio, dióxido de silicio cristalino, ácido silícico amorfo, óxido de aluminio, microesferas o microesferas huecas, por ejemplo, de vidrio, cerámica o polímeros con tamaños por ejemplo de 0,1-50  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente se pueden usar como cargas inertes partículas orgánicas inertes sólidas discrecionales como, por ejemplo, productos de condensación de urea-formaldehído, cera de poliolefina micronizada y cera de amida micronizada. Las cargas inertes se pueden usar respectivamente también en mezcla. Se prefiere sin embargo usar solo una carga.

45 Cargas preferidas comprenden silicatos, por ejemplo, silicatos obtenidos mediante hidrólisis de tetracloruro de silicio como Aerosil® de la compañía Degussa, tierra de diatomeas, talco, silicatos de aluminio, silicatos de magnesio, carbonatos de calcio, etc.

50 Aditivos (E)

55 Como otros aditivos (E) típicos de pintura se pueden usar, por ejemplo: estabilizantes, estabilizantes de radiación UV como absorbedores de radiación UV y captadores de radicales adecuados (de forma particular compuestos HLAS, estabilizantes de radiación de amina impedida), activadores (aceleradores), agentes desecantes, cargas, agentes antiestáticos, agentes ignífugos, espesantes, agentes tixotrópicos, agentes tensioactivos, modificadores de la viscosidad, plastificantes o formadores de complejos. Se prefieren estabilizadores de radiación UV.

Estabilizantes son al menos un compuesto de efecto estabilizante, en donde con "estabilizante" se designa la propiedad de reducir el desarrollo de un índice de color y/o la viscosidad de la masa de recubrimiento en el transcurso del almacenamiento durante un periodo de tiempo determinado frente a aquellas mezclas correspondientes, que no contienen compuestos de efecto estabilizante.

- 5 Absorbentes de radiación UV adecuados comprenden oxanilidas, triazinas y benzotriazol (este último adquirido, por ejemplo, como marca Tinuvin® de BASF) y benzofenona (por ejemplo, Chimassorb® 81 de BASF). Se prefieren, por ejemplo, 95% de ácido benceno propanoico, éster 3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-alquílico ramificado en C7-9 y lineal; 5% de acetato de 1-metoxi-2-propilo (por ejemplo, Tinuvin® 384) y  $\alpha$ -[3-[3-(2H-benzotriazol-2-il)-5-(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-1-oxopro-pil]- $\omega$ -hidroxipoli(oxo-1,2-etanodil) (por ejemplo, Tinuvin® 1130), se pueden usar igualmente para este fin productos respectivos, por ejemplo, de BASF. DL-alfa-tocoferol, tocoferol, derivados de ácido cinámico y cianoacrilatos.

- 15 Estos se pueden usar solos o junto con captadores de radicales adecuados, por ejemplo aminas estéricamente impedidas (frecuentemente también designadas como compuestos HALS o HAS; estabilizantes (de radiación) de amina impedida como 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 2,6-di-terc-butilpiperidina o sus derivados, por ejemplo bis-(2,2,6,6-tetra-metil-4-piperidil)sebacinato. Estos se pueden obtener, por ejemplo, como marcas Tinuvin® y Chimassorb® de BASF. Sin embargo se prefieren en uso conjunto con ácidos de Lewis aquellas aminas impedidas que están alquiladas en N, por ejemplo, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-[[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil]-metil]butilmalonato (por ejemplo, Tinuvin® 144 de BASF); una mezcla de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato y metil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)sebacato (por ejemplo, Tinuvin® 292 de BASF); o que están N-(O-alkilados), como por ejemplo ácido decanodioico, éster bis(2,2,6,6-tetrametil-1-(octiloxi)-4-piperidinílico), productos de reacción con hidróperóxido de 1,1-dimetiletilo y octano (por ejemplo, Tinuvin® 123 de BASF).

Se usan estabilizantes de radiación UV normalmente en cantidades de 0,1 a 5,0% en peso, referido a los componentes sólidos contenidos en el preparado.

- 25 Como espesantes se tienen en cuenta además de (co)polimerizados (co)polimerizados por radicales espesantes orgánicos e inorgánicos habituales como hidroximetilcelulosa o bentonita.

Como formadores de quelato se pueden usar, por ejemplo, ácido etilendiaminacético y sus sales así como  $\beta$ -dicetonas.

Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención se componen, por ejemplo, como sigue:

- 30 (A) de 30 a 80% en peso, preferiblemente de 40 a 70% en peso, con especial preferencia de 50-60% en peso,  
 (B) de 5 a 20% en peso, preferiblemente de 10 a 15% en peso,  
 (C) de 0 bis 60% en peso, preferiblemente de 10 a 50 y con especial preferencia de 20 a 40% en peso,  
 (D) de 0 bis 30, preferiblemente de 10-20% en peso,  
 (E) de 0-10% en peso, preferiblemente de 0 a 5% en peso,

con la condición de que la suma de estos componentes siempre de 100% en peso.

- 35 Las masas de recubrimiento pueden contener de forma opcional como reticulantes habituales poliisocianato y/o resinas de melamina-formaldehído, de forma particular si se trata el polímero (A) de uno que contenga grupos hidroxilo, es decir, si está monopolimerizado al menos un monómero (a4). Estos sirven solo para la asistencia de la dureza de la masa de recubrimiento, que se realiza de acuerdo con la invención principalmente mediante reacción de los componentes (A) y (B). Representa una forma de realización preferida que la masa de recubrimiento de acuerdo con la invención no contenga esencialmente cantidades de poliisocianatos y/o resinas de melamina-formaldehído, es decir, respectivamente menos de 10% en peso, preferiblemente menos de 5% en peso y con especial preferencia 0% en peso.

- 45 Las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención se preparan mediante mezcla de los componentes, de forma particular de los componentes (A) y (B) poco antes de la aplicación sobre el sustrato. A este respecto se pueden presentar, por ejemplo, los componentes (A) y uno o varios de los otros componentes (C), (D) y (E) ya en forma de una pre-mezcla, que se mezclan luego con el componente (B) que falta.

- 50 Con "poco antes de la aplicación" se entiende a este respecto que la premezcla y el componente que falta se mezclan entre sí en un periodo de tiempo poco antes de la aplicación sobre el sustrato, dentro del cual se asegura un procesamiento sin problemas, es decir, la masa de recubrimiento se puede aplicar cuanto es fluida y sin fallas. Evidentemente el periodo de tiempo es menor que el tiempo de aplicación. El marco de procesamiento se define frecuentemente de modo que la viscosidad pueda como máximo doblar la viscosidad de partida. Se prefiere un procesamiento lo más próximo posible a la viscosidad original.

Se aplica esta mezcla y a continuación se endurece a temperatura ambiente hasta 150° C la mezcla de pintura. Si se encuentra presente un disolvente (C) entonces puede preferirse evaporar o secar al menos una parte del disolvente en una etapa de secado.

5 En función de la temperatura y reactividad del componente (B) se endurece la masa de recubrimiento tras 20 minutos a 6 horas, preferiblemente 20 minutos a 4 horas, con especial preferencia 30 minutos a 3 horas y con muy especial preferencia tras 1 a 2 horas.

En una variante preferida se endurece la mezcla de pintura de 20 a 80° C, con especial preferencia hasta 60° C (por ejemplo, para aplicaciones de refinado u objetivos mayores, que se depositan mal en una estufa).

10 En otra aplicación preferida se endurece la mezcla de pintura a 110-150° C, preferiblemente a 120-140° C (por ejemplo, para aplicaciones OEM).

Con "endurecimiento" se entiende en el marco de la presente invención la generación de un recubrimiento sin adhesivo sobre un sustrato, calentando la masa de recubrimiento que se porta sobre el sustrato al menos hasta la temperatura anteriormente citada, hasta que se produzca al menos la liberación de adhesivo deseada.

15 Con una masa de recubrimiento se entiende en el marco del presente documento una mezcla al menos de componentes (A) y (B), que está prevista para el recubrimiento de al menos un sustrato para el fin de una configuración de una lámina y, tras endurecimiento, de un recubrimiento sin adhesivo.

20 El recubrimiento de sustratos se realiza según procedimientos habituales conocidos por el especialista en la técnica, aplicándose al menos una masa de recubrimiento sobre el sustrato que se va a recubrir en el espesor deseado y separándose los componentes volátiles contenidos opcionalmente de la masa de recubrimiento con calentamiento. Este proceso se puede repetir en caso que se desee una o varias veces. La aplicación sobre el sustrato puede realizarse de forma conocida, por ejemplo, mediante pulverización, espátula, rasquetado, cepillado, rodillos, estirado, vertido, laminación, post-inyección o coextrusión.

25 El grosor de una capa a endurecer de este tipo puede ser de 0,1 mm a varios mm, preferiblemente de 1 a 2.000 µm, con especial preferencia de 5 a 200 µm, con muy especial preferencia de 5 a 60 µm (referido a la pintura en el estado en el que se separa el disolvente de la pintura).

Adicionalmente son objeto también de la presente invención sustratos recubiertos con una masa de recubrimiento de acuerdo con la invención.

30 Son especialmente adecuadas aquellas masas de recubrimiento para aplicaciones en las que se requiere una seguridad de aplicación, resistencia a inclemencias meteorológicas en exterior, óptica, resistencia a disolventes, productos químicos y agua especialmente altas.

Las masas de recubrimientos de dos componentes obtenidas y formulaciones de pintura son adecuadas para el recubrimiento de sustratos como madera, madera contrachapada, papel, cartón ondulado, cartón, material textil, láminas, cuero, napa, superficies de plástico, vidrio, cerámica, componentes minerales, como accesorios de cemento y placas de cemento y fibra o metales, que se pueden pre-cubrir o pre-tratar de forma opcional respectivamente.

35 Tales masas de recubrimiento son adecuadas como o en recubrimientos interiores o exteriores, por ejemplo aplicaciones con exposición a la luz del día, preferiblemente de partes de edificios, recubrimientos en vehículos (pesados) y aeronaves y aplicaciones industriales, vehículos industriales en agricultura y construcción, pinturas decorativas, puentes, edificios, postes eléctricos, tanques, contenedores, tuberías, centrales eléctricas, plantas químicas, buques, grúas, estacas, tablestacas, armaduras, tubos, racores, bridas, acoplamientos, salas, techos y acero estructural, muebles, ventanas, puertas, parquet, revestimiento de latas y revestimiento de bobinas, para pavimentos, como en plantas de aparcamiento o en hospitales en pinturas para automóvil como OEM y aplicación de refinado.

De forma particular se usan las masas de recubrimiento de acuerdo con la invención como pintura(s) transparentes, de base y de cubierta, imprimaciones y cargas.

45 Ejemplos

Polímero A

Propuesta

150,630 g 1-metoxi-2-propanol

Alimentación 1

## ES 2 546 433 T3

98,440 g carbonatacrilato de glicerina  
56,250 g metacrilato de metilo  
42,200 g estireno  
56,250 g acrilato de n-butilo  
28,130 g metacrilato de n-butilo

### Alimentación 2

11,250g peroctoato de terc-butilo  
41,600g 1-metoxi-2-propanol

### Alimentación 3

1,410 g peroctoato de terc-butilo  
17,750 g 1-metoxi-2-propanol

### Forma de proceder

5 En un recipiente de polimerización de 1 l se dispuso 150,63 g de 1-metoxi-2-propanol y se calienta con agitación y atmósfera de nitrógeno a 120° C. A 120° C se inició el preparado 1 y preparado 2 y se dosificó en 2 horas. A continuación se dosificó el preparado 3 dentro de 0,25 horas. Tras finalizar la adición se agitó la mezcla de reacción resultante a 120° C otros 120 minutos. Se obtuvo así una solución de polímero. La solución de polímero así preparada era transparente e incolora. Esta tendría un contenido en sólidos de 48,4% y una viscosidad de 432 mPas (Brookfield, husillo 3/ 50 rpm, 20° C). El valor de K, determinado según Fikentscher, fue de 15,0 (1% en metoxipropanol, según norma DIN EN ISO 1628-1). El punto de transición vítrea se determinó por DSC y fue de 26° C según DIN 51005.

10

### Polímero B

### Propuesta

150,630 g 1-metoxi-2-propanol

### Alimentación 1

98,440 g carbonatoacrilato de glicerina  
84,380 g acrilato de 2-etil-hexilo  
98,440 g estireno

### Alimentación 2

11,250 g peroctoato de terc-butilo  
141,600 g 1-metoxi-2-propanol

### Alimentación 3

## ES 2 546 433 T3

1,410 g peroctoato de terc-butilo

17,750 g 1-metoxi-2-propanol

### Forma de proceder

- 5 En un recipiente de polimerización de 1 l se dispuso 150,63 g de 1-metoxi-2-propanol y se calienta con agitación y atmósfera de nitrógeno a 120° C. A 120° C se inició la alimentación 1 y alimentación 2 y se dosificó en 2 horas. A continuación se dosificó la alimentación 3 dentro de 0,25 horas. Tras finalizar la adición se agitó la mezcla de reacción resultante a 120° C otros 120 minutos. Se obtuvo así una solución de polímero. La solución de polímero así preparada era transparente e incolora. Esta tendría un contenido en sólidos de 47,6% y una viscosidad de 324 mPas (Brookfield, husillo 3/ 50 rpm, 20° C). El valor de K, determinado según Fikentscher, fue de 15,6 (1% en metoxipropanol, según norma DIN EN ISO 1628-1). El punto de transición vítrea se determinó por DSC y fue de 38° C según DIN 51005.

### 10 Polímero C

#### Presentación

150,630 g 1-metoxi-2-propanol

#### Alimentación 1

84,400g carbonatoacrilato de glicerina

106,900g metacrilato de metilo

28,100g estireno

61,900g acrilato de n-butilo

#### Alimentación 2

11,250g peroctoato de terc-butilo

141,600g 1-metoxi-2-propanol

#### Alimentación 3

1,410g peroctoato de terc-butilo

17,750g 1-metoxi-2-propanol

### Forma de proceder

- 15 En un recipiente de polimerización de 1 l se dispuso 150,63 g de 1-metoxi-2-propanol y se calienta con agitación y atmósfera de nitrógeno a 120° C. A 120° C se inició la alimentación 1 y alimentación 2 y se dosificó en 2 horas. A continuación se dosificó la alimentación 3 dentro de 0,25 horas. Tras finalizar la adición se agitó la mezcla de reacción resultante a 120° C otros 120 minutos. Se obtuvo así una solución de polímero. La solución de polímero así preparada era transparente e incolora. Esta tendría un contenido en sólidos de 48,4% y una viscosidad de 548 mPas (Brookfield, husillo 3/ 50 rpm, 20° C). El valor de K, determinado según Fikentscher, fue de 14,7 (1% en metoxipropanol, según norma DIN EN ISO 1628-1). El punto de transición vítrea se determinó por DSC y fue de 22° C según DIN 51005.

### 20 Ejemplos de aplicación

- 25 Protocolo de ensayo para la preparación del recubrimientos de carbonato sobre los sustratos. Las aminas se compusieron y mezclaron según las relaciones en peso indicadas en la tabla 1. A continuación se mezcló como se indica en la tabla 1 el sistema de dos componentes respectivo a temperatura ambiente sobre la plataforma móvil, hasta que se reconociese una mezcla propiamente. La pintura aún no endurecida se aplicó ininterrumpidamente con

## ES 2 546 433 T3

una rasqueta de caja sobre el sustrato respectivo (vidrio para la determinación de la dureza y plancha Bonder para la determinación de la elasticidad) y se endurece a 100° C en estufa de secado durante 30 minutos.

5 La determinación de la embutición de Erichsen se realizó de forma análoga a la norma DIN 53156. Para ello se aplicó mediante una rasqueta de caja el preparado de acuerdo con la invención respectivo con un espesor de película húmeda de 200 μm sobre la plancha Bonder 132. Para el endurecimiento se endureció de la forma anteriormente descrita. A continuación se determinó la embutición de Erichsen mediante impresión de una esfera de metal en la cara no recubierta de la plancha. Valores elevados significan alta flexibilidad.

La amortiguación del péndulo dio según DIN 53157, valores mayores significan mayor dureza.

Se usaron las siguientes aminas:

Nº de amina	
1	Tris(2-aminoetil)amina
2	Dietilentriamina
3	Dipropilentiamina
4	2,2-Dimetilpropilendiamina
5	3-(2-(Aminoetilamino)propilamina)
6	4,4'-Metilen-bis-ciclohexilamina
7	Isoforondiamina
8	1 + 7 = 50% en peso : 50% en peso
9	2 + 7 = 50% en peso : 50% en peso
10	1 + 4 + 7 = 33,3% en peso : 33,3% en peso : 33,3% en peso
11	2 + 4 + 7 = 33,3% en peso : 33,3% en peso : 33,3% en peso
12	Polieteramina T-403

10

Polieteramina T-403: trimetilolpropano aminado, propoxilado de cinco a seis veces, con un peso molecular medio de aproximadamente 440 g/mol, adquirido en BASF SE, Ludwigshafen.

Relaciones de mezcla (Tabla 1)

Polímero	Cantidad [g]	Nº de amina	Cantidad [g]
A	17,3158	1	0,8307
A	17,2986	2	0,8781
A	17,5521	3	1,1333
A	17,3787	4	0,8737
A	17,6251	5	1,0164
A	10,4971	6	1,0866
A	10,6301	7	0,8907
A	5,0558	8	0,3331
A	5,0477	9	0,3396

ES 2 546 433 T3

A	5,0532	10	0,3066
A	5,0463	11	0,3109
A	5,1288	12	0,7403
B	17,4673	1	0,8171
B	17,2991	3	1,0892
B	17,7409	4	0,8698
B	17,428	5	0,9801
B	10,7132	6	1,0814
B	10,5294	7	0,8604
B	5,3968	8	0,3467
B	5,1877	9	0,3404
B	5,0465	10	0,2986
B	5,1022	11	0,3066
B	5,0823	12	0,7154
C	17,3008	1	0,7114
C	17,3901	3	0,9624
C	17,7477	5	0,8773
C	10,5489	6	0,9359
C	10,8428	7	0,7788
C	5,0847	8	0,2871
C	5,0621	9	0,2919
C	5,0711	10	0,2638
C	5,0590	11	0,2672
C	5,2086	12	0,6444

Resultados de masas de recubrimiento: dureza al péndulo y embutición Erichsen

Polímero	Nº de amina	Grosor [ $\mu\text{m}$ ]	Dureza al péndulo		Embutición Erichsen	
A	1*	66,3	148	144	7,7	7,8
A	2	83,1	119	120	8,1	8,1
A	3	65,3	101	116	8,0	8,0
A	4	83,3	160	155	8,2	8,3
A	5	80,1	120	123	8,1	8,1
A	6	63,57	193	195	0,2	0,2
A	7	70,45	196	196	0,4	0,3

ES 2 546 433 T3

A	8	42,97	174	181	8,1	8,4
A	9	37,43	197	195	0,8	0,8
A	10	36,92	196	200	8,1	8,5
A	10 (85 %)	34,22	167	168	7,0	6,7
A	11	38,04	197	199	0,9	0,9
A	12	31,57	15	15	9,0	9,0
B	1*	62,8	144	143	8,1	8,2
B	3	69,4	125	122	9,0	8,4
B	4	76,8	144	144	8,9	8,8
B	5	83,1	120	125	8,9	8,5
B	6	74,13	171	175	0,3	0,3
B	7	62,85	169	171	0,3	0,3
B	8	37,79	181	183	8,4	8,4
B	9	43,50	172	176	8,2	8,3
B	10	36,44	186	186	8,5	8,6
B	10 (85 %)	42,66	154	150	8,7	8,6
B	11	42,76	172	176	8,7	8,9
B	11 (85 %)	35,32	109	102	8,8	8,9
B	12	29,09	<14	<14	>9	>9
C	1*	67,1	150	154	8,0	8,0
C	3	69,8	106	119	8,4	8,4
C	5	85,3	85	97	8,6	8,6
C	6	69,87	197	196	0,2	0,2
C	7	26,34	199	197	9,3	9,2
C	8	35,79	192	183	2,1	1,0
C	9	33,78	178	193	0,7	0,6
C	10	31,73	199	200	0,6	0,6
C	10 (85 %)	36,54	179	179	2,0	1,9
C	11	35,85	192	199	0,6	0,5
C	12	30,86	21	21	>9	>9
* N° amina 1 (Tris(2-aminoetil)amina) como comparación						

Se observa en los resultados que las aminas cíclicas nº 6 y 7 dan lugar frente a la amina comparativa nº 1 a recubrimientos con una dureza claramente superior, mientras que la flexibilidad retrocede.

5 Mediante mezclas de aminas puede ser posible aumentar frente a la comparación tanto la dureza como también la elasticidad, véase las mezclas de aminas 8 y 10 en comparación con la amina nº 1.

## REIVINDICACIONES

1. Masas de recubrimiento de dos componentes, que contienen
  - al menos un copolímero (A) que se obtiene mediante copolimerización por radicales, que porta al menos un grupo carbonato cíclico,
- 5
  - al menos una di- o poliamina (B), que presenta al menos dos grupos amino, seleccionados del grupo constituido por grupos amino primarios y secundarios,
  - de forma opcional al menos un disolvente (C),
  - de forma opcional al menos un pigmento (D), y
  - de forma opcional al menos un aditivo (E),
- 10
 

**caracterizado porque** el compuesto (B) presenta una proporción en grupos amino terciarios, referido a la cantidad total de grupos amino primarios, secundarios y terciarios, inferior al 20%.
2. Masas de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el copolímero (A) se puede obtener mediante polimerización por radicales de una mezcla de monómeros de
  - (a1) al menos un (met)acrilato que presenta al menos un grupo carbonato cíclico,
  - 15 (a2) al menos un (met)acrilato de cicloalquilo,
  - (a3) al menos un monómero vinilaromático,
  - (a4) de forma opcional al menos un (met)acrilato de hidroxialquilo, y
  - (a5) de forma opcional al menos un monómero que contiene grupos ácido.
3. Masas de recubrimiento según la reivindicación 2, **caracterizadas porque** el monómero (a1) se selecciona del grupo constituido por acrilato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo y metacrilato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo.
4. Masas de recubrimiento según la reivindicación 2 ó 3, **caracterizadas porque** el monómero (a2) se selecciona del grupo constituido por acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.
5. Masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** el monómero (a3) se selecciona del grupo constituido por estireno y alfa-metilestireno.
6. Masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el copolímero (A) presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) de 10 a 100° C.
7. Masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la di- o poliamina (B) se selecciona del grupo constituido por (ciclo)alquilen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-diaminas (B1) y polieteraminas (B2) lineales o ramificadas.
8. Masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la di- o poliamina (B) se selecciona del grupo constituido por etilendiamina, 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano, hexametildiamina, diaminodiclohexilmetano, ciclohexilendiamina, isoforondiamina y bis(aminometil)ciclohexano.
9. Masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en el diodo poliamina (B) se trata de un producto de aminación de un neopentilglicol, trimetilolpropano, trimetiloletano o pentaeritrol de una a doce veces etoxilado, propoxilado o etoxilado y propoxilado mixto.
10. Masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la relación molar de grupos amino primarios y secundarios en (B) a grupos carbonato cíclicos en (A) es de 5:1 a 1:5.
11. Procedimiento para la preparación de masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se mezclan los componentes (A) y (B) entre sí poco antes de la aplicación sobre el sustrato.
12. Procedimiento para el recubrimiento de sustratos, **caracterizado porque** se recubre el sustrato con una masa de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 y a continuación se trata térmicamente de temperatura ambiente hasta 150° C.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el sustrato se selecciona del grupo constituido por madera, mobiliario de madera, papel, cartón ondulado, cartón, material textil, láminas, cuero, napa, superficies de plástico, vidrio, cerámica, componentes minerales y metales, que pueden estar de forma opcional respectivamente pre-recubiertos.
- 5 14. Uso de masas de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 para el recubrimiento de sustratos.