

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 908**

51 Int. Cl.:

C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/77 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08K 3/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2008 E 08862756 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2225299**

54 Título: **Agente de recubrimiento con elevada resistencia a los arañazos y estabilidad al clima**

30 Prioridad:

19.12.2007 DE 102007061854

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

02.08.2016

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
GLASURITSTRASSE 1
48165 MÜNSTER, DE**

72 Inventor/es:

**GROENEWOLT, MATTHIJS y
FRERICK, SEBASTIAN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 578 908 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Agente de recubrimiento con elevada resistencia a los arañazos y estabilidad al clima

La presente invención se refiere a un agente de recubrimiento que contiene

(a) por lo menos un compuesto (A) que tiene grupos hidroxilo,

5 (b) por lo menos un compuesto (B) con grupos isocianato libres y/o bloqueados, y

(c) por lo menos un catalizador (C) para el entrecruzamiento de grupos silano,

en el que uno o varios componentes (A) y/o (B) y/o por lo menos otro componente del agente de recubrimiento contiene grupos silano que pueden ser hidrolizados.

10 En el documento WO-A-01/98393 se describen agentes de recubrimiento 2K, los cuales como componente aglutinante contienen un polioliol y como componente de entrecruzamiento un poliisocianato, al cual se ha impartido parcialmente carácter funcional con grupos alcoxisililo. Estos agentes de recubrimiento son empleados como cebadores y optimizan la adherencia con capas base metálicas, en particular capas base de aluminio. Sobre estos agentes de recubrimiento pueden aplicarse, en el marco de un lacado en serie OEM o un lacado de refacción, superestructuras de laca base-laca clara. Respecto a la resistencia a los arañazos y la estabilidad del clima, los
15 agentes de recubrimiento según el documento WO 01/98393 no están optimizados.

En el documento EP-A-0 994 117 se describen mezclas que pueden ser curadas en húmedo, las cuales contienen un componente de polioliol y un componente de poliisocianato, los cuales pueden reaccionar parcialmente con una monoalcoxisililalquilamina transformada preferiblemente hasta un aspartato. Los recubrimientos de tales mezclas exhiben concretamente una cierta dureza, sin embargo respecto a la estabilidad del clima y en particular respecto a
20 su resistencia a los arañazos para aplicaciones OEM, son adecuados sólo de modo condicionado.

El documento US-A-2006/0217472 describe agentes de recubrimiento que pueden contener un acrilato con grupo funcional hidroxilo, un componente de polioliol de bajo peso molecular, un poliisocianato así como un componente de
25 alcoxisililo con grupo funcional amino, preferiblemente bisalcoxisililamina. Tales agentes de recubrimiento son usados como laca clara en superestructuras de laca base-laca clara y conducen a recubrimientos estables a los arañazos. Sin embargo, tales agentes de recubrimiento pueden ser almacenados de manera sólo muy limitada y los recubrimientos resultantes exhiben una baja estabilidad frente al clima, en particular frente a la radiación UV en el ciclo húmedo-seco.

En el documento WO 2006/042585 se describen lacas claras que son adecuadas para el lacado en serie de OEM, que como componente de aglutinante principal contienen poliisocianatos, cuyos grupos isocianato reaccionan
30 preferiblemente hasta más de 90 % molar con bisalcoxisililaminas. Tales lacas claras exhiben una distinguida resistencia a los arañazos con simultáneas elevadas resistencias a las sustancias químicas y al clima. Sin embargo, para obtener el nivel elevado de resistencia a los arañazos, aún existe necesidad por un mejoramiento adicional de la estabilidad frente al clima, en particular contra la formación de grietas por irradiación con UV en el ciclo húmedo-seco.

35 El documento EP-A-1 273 640 describe agentes de recubrimiento 2K, que consisten en un componente de polioliol y un componente de entrecruzamiento, que consiste en poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, en el que 0,1 a 95 % molar de los grupos isocianato que originalmente están presentes en forma libre, reacciona con bisalcoxisililamina. Éstos agentes de recubrimiento pueden ser usados para el lacado en serie de OEM y después de su curado total exhiben una buena resistencia a los arañazos, con resistencia simultáneamente buena frente a la
40 influencia del ambiente. Sin embargo, estos agentes de recubrimiento tienden de manera particularmente fuerte al entrecruzamiento posterior, lo cual tiene como consecuencia una sólo insuficiente resistencia del recubrimiento a los arañazos, inmediatamente después del curado térmico final. Así mismo, el fuerte entrecruzamiento posterior tiene repercusiones negativas sobre la estabilidad frente al clima, puesto que existe un elevado peligro de grietas por tensión.

45 El documento EP-0 554 684 describe una composición de laca curable que contiene (A) un polímero de vinilo con por lo menos un átomo de silicio al cual está unido un grupo que puede ser hidrolizado, en un extremo de la cadena principal y/o en una cadena lateral, en el que la cadena principal incluye una unidad de monómero de vinilo, (B) por lo menos un compuesto que contiene grupo carbonato elegido de entre (i) un compuesto que contiene un grupo
50 sililo que puede ser hidrolizado y contiene en la molécula al menos un grupo carbonato y al menos un átomo de silicio en unido a un grupo que puede ser hidrolizado, (ii) un compuesto de polioliol de policarbonato con al menos un grupo carbonato y al menos dos grupos hidroxilo en la molécula y (C) un catalizador de curado.

En el primer lacado de automóviles pueden aplicarse temperaturas de curado relativamente altas, puesto que la

carrocería de los automóviles aún no contiene partes sensibles a la temperatura. En el lacado de refacción surge una situación diferente. por ejemplo cuando sitios defectuosos en el automóvil lacado listo requieren un mejoramiento parcial en la producción en serie o cuando por pequeños daños posteriores, sólo una parte de la superficie debiera ser lacada nuevamente, es necesario usar lacas que curen a temperaturas bajas, para no poner en peligro partes sensibles como llantas y partes plásticas. Los sistemas con silano están en capacidad de ser curados a temperaturas relativamente bajas, sin embargo el entrecruzamiento por isocianato en general es sólo suficiente a temperaturas elevadas.

Para sistemas parcialmente silanizados, que adicionalmente son entrecruzados con formación de uretano mediante poliisocianatos, frecuentemente se usan como catalizadores derivados de ésteres de ácido fosfórico bloqueados. Para ello se neutraliza el efecto ácido de los ésteres de ácido fosfórico mediante un componente básico. Por regla general, para el bloqueo se usan aminas, como por ejemplo trietilamina. Desde una determinada temperatura se elimina el bloqueo, los compuestos de fósforo provocan una hidrólisis ácida de los compuestos de alcoxisilano y la trietilamina abandona la laca debido a su baja presión de vapor. Con esto, en general no se alcanza una catálisis ácida de la reacción isocianato-poliol.

15 Objetivo

Fue objetivo de la presente invención preparar agentes de recubrimiento, en particular para la capa de laca clara en el lacado en serie de OEM y para el lacado de refacción de automóviles, que conduzca a una red con alto grado de estabilidad al clima, en la que se suprima tan ampliamente como sea posible la formación indeseada de agrupaciones lábiles a la hidrólisis y al clima, para garantizar una elevada estabilidad a la acidez. Aparte de ello, los agentes de recubrimiento deberían conducir a recubrimientos que ya inmediatamente después del curado térmico, tengan un alto grado de resistencia a los arañazos y en particular exhiban un elevado grado de retención de brillo después de un perjuicio por arañazos. Además, los recubrimientos y lacas, en especial los lacados claros, deberían producirse también en espesores de capa $> 40 \mu\text{m}$, sin que ocurran grietas por tensión. Este es un requerimiento esencial para el uso de recubrimientos y lacados, en particular de los lacados claros, en el particularmente desafiante ámbito tecnológico y estético del lacado en serie de automóviles (OEM).

En particular deberían ponerse a disposición lacados claros con elevada resistencia, en particular frente a la formación de grietas, por exposición en la intemperie a radiación UV en el ciclo húmedo-seco, en combinación con sobresaliente resistencia a los arañazos. Además, los nuevos agentes de recubrimiento deberían poder ser producidos de manera sencilla y muy reproducible y no causar problemas ecológicos durante la aplicación de laca.

Un objetivo esencial de la presente invención es alcanzar un entrecruzamiento completo a bajas temperaturas, con lacas que sean curadas mediante una hidrólisis de compuestos de alcoxisilano y adicionalmente mediante reacción de grupos isocianato con grupos hidroxilo. De modo sorprendente se encontró que este objetivo pudo ser logrado mediante el uso de aminas bicíclicas para bloquear los catalizadores ácidos de fósforo.

Logro del objetivo

De allí que son objetivo de la presente invención agentes de recubrimiento de tipo mencionado al principio, en los cuales puedan reaccionar con entrecruzamiento el agente de entrecruzamiento (B) con los grupos reactivos del agente aglutinante (A), y el catalizador (C) sea un compuesto de ácido de fósforo, en particular ácido fosfórico o ácido fosfónico, bloqueado con una amina bicíclica con un valor $pK_b \geq 3$ y punto de ebullición $> 100^\circ\text{C}$.

Otra realización ventajosa de la invención surge de las reivindicaciones de abajo. El entrecruzamiento del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención ocurre de manera simultánea con la reacción de los grupos isocianato y los grupos silano que pueden ser hidrolizados. Los grupos silano pueden ser componentes del compuesto (A) y/o (B). Sin embargo, también es posible que el agente de recubrimiento contenga otro componente, que sea soporte de los grupos silano. En el Apéndice se describe la determinación del valor pK_b .

Las aminas bicíclicas que van a ser usadas de acuerdo con la invención tienen un punto de ebullición más alto que, por ejemplo, la trietilamina. Por ello, después de la eliminación del bloqueo ellas permanecen en la capa de laca y catalizan adicionalmente la reacción de isocianato-alcohol. Por ejemplo, una amina terciaria adecuada de alto punto de ebullición es el diazabicycloctano (DABCO). El efecto catalítico de tales aminas terciarias sobre la reacción de los grupos isocianato con grupos hidroxilo es de por sí conocido. Sin embargo, fue sorprendente y no previsible debido al carácter salino de los complejos de ésteres de ácido fosfórico-amina, que el entrecruzamiento de isocianato con polioles en sí mismo es catalizado a temperaturas bajas, como por ejemplo 60°C , del mismo modo que mediante diazabicycloctano libre.

Respecto al estado de la técnica fue sorprendente y no previsible para los expertos, que los objetivos que son base de la presente invención, pudieron ser logrados con ayuda del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

Los componentes de acuerdo con la invención pueden ser producidos de modo particularmente sencillo y muy reproducible, y en la aplicación de la laca no causan ningún problema toxicológico y ecológico significativo.

Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención suministran nuevos revestimientos y lacados, especialmente lacados claros que tienen alta resistencia a los arañazos y, al contrario de los sistemas corrientes altamente entrecruzados resistentes a los arañazos, son resistentes a los ácidos. Además, los recubrimientos y lacados de acuerdo con la invención, especialmente los lacados claros, se dejan producir también en espesores de capa > 40 µm, sin que ocurran grietas por tensión. Por ello, los recubrimientos y lacados de acuerdo con la invención, en particular los lacados claros, pueden ser usados en el particularmente desafiante ámbito tecnológico y estético del lacado en serie de automóviles (OEM). Al respecto, ellos se distinguen por una resistencia al lavado en los carros y estabilidad frente a los arañazos particularmente altas. En particular, la elevada resistencia de los recubrimientos a los arañazos es dada inmediatamente después del curado final de los mismos, de modo que los recubrimientos pueden ser manipulados sin problema inmediatamente después del curado final. Además, la estabilidad de los recubrimientos de acuerdo con la invención frente a la formación de grietas por radiación UV e intercambio húmedo-seco en la prueba CAM180 (según DIN EN ISO 11341 Feb 98 y DIN EN ISO 4892-2 Nov 00) en combinación con una elevada resistencia a los arañazos, son excelentes. En particular los agentes de recubrimiento y lacados de acuerdo con la invención, en particular los lacados claros, son usados en el particularmente desafiante ámbito tecnológico y estético del lacado en serie de automóviles (OEM), sobre todo para el recubrimiento de partes anexas de plástico para carrocerías de automóviles, en particular para carrocerías de automóviles de clase alta, como por ejemplo para la producción de techos, quintas puertas, cubiertas de motor, guardafangos, parachoques, alerones, taloneras, listones protectores, revestimientos laterales así como los lacados de refacción de automóviles.

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

Al respecto, en general se entiende por ASA polimerizados de estireno/acrilonitrilo modificados al impacto, en los cuales están presentes copolimerizados injertos de compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y de vinilcianuros, en particular acrilonitrilo, sobre cauchos de polialquilacrilato en una matriz de copolímero de en particular estireno y acrilonitrilo.

Descripción de la invención

Son ejemplos de catalizadores (C) adecuados que contienen fósforo los diésteres sustituidos de ácido fosfónico y diésteres de ácido difosfónico, preferiblemente del grupo consistente en diésteres acíclicos de ácido fosfónico, diésteres cíclicos de ácido fosfónico, diésteres acíclicos de ácido difosfónico y diésteres cíclicos de ácido difosfónico. Por ejemplo, en el documento DE-A-102005045228 se describen tales catalizadores.

En particular, como catalizador se usan monoésteres sustituidos de ácido fosfórico y diésteres sustituidos de ácido fosfórico, preferiblemente del grupo consistente en diésteres acíclicos de ácido fosfórico y diésteres cíclicos de ácido fosfórico, de modo particular preferiblemente productos de adición de amina de los mono- y diésteres de ácido fosfórico.

Al respecto, se eligen los diésteres (C) acíclicos de ácido fosfórico, en particular de entre el grupo consistente en diésteres (C) acíclicos de ácido fosfórico de la fórmula general (IV):



en la que los radicales R₁₀ y R₁₁ son elegidos de entre grupo consistente en:

- grupos alquilo con 1 a 20, preferiblemente 2 a 16 y en particular 2 a 10 átomos de carbono, cicloalquilo con 3 a 20, preferiblemente 3 a 16 y en particular 3 a 10 átomos de carbono y arilo sustituidos y no sustituidos con 5 a 20, preferiblemente 6 a 14 y en particular 6 a 10 átomos de carbono,
- alquilarilo, arilalquilo, alquilcicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilcicloalquilo, cicloalquilarilo, alquilcicloalquilarilo, alquilarilcicloalquilo, arilcicloalquilalquilo, arilalquilcicloalquilo, cicloalquilalquilarilo y cicloalquilarilalquilo sustituidos y no sustituidos, en los que los aquí presentes grupos alquilo, cicloalquilo y arilo contienen en cada caso el número previamente citado de átomos de carbono y
- radicales sustituidos y no sustituidos del tipo previamente citado, que contiene por lo menos uno, en particular un,

heteroátomo, átomo de oxígeno, átomo de azufre, átomo de nitrógeno, átomo de fósforo, y átomo silicio, en particular átomo de oxígeno, átomo de azufre y átomo de nitrógeno, y que pueden representar adicionalmente también hidrógeno (esterificación parcial)

5 Los catalizadores son usados preferiblemente en proporciones de 0,01 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente en proporciones de 0,1 a 10 % en peso, referidas a los componentes no volátiles del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. Al respecto, la cantidad usada de catalizador tiene una cierta influencia en el entrecruzamiento, puesto que una baja eficacia el catalizador puede ser compensada parcialmente por correspondientes cantidades elevadas de uso.

Las unidades estructurales con grupos silano que pueden ser hidrolizados

10 Es esencial para la invención que uno o varios componentes del agente de recubrimiento contengan grupos silano que pueden ser hidrolizados. En particular entran aquí en consideración agentes de recubrimiento, en los cuales uno o varios componentes de los agentes de recubrimiento exhiben por lo menos parcialmente una o varias, unidades estructurales iguales o diferentes de la fórmula (I)



15 con

G = grupos idénticos o diferentes que pueden ser hidrolizados,

X = radical orgánico, en particular radical alquileo o cicloalquileo lineal y/o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente X = radical alquileo con 1 a 4 átomos de carbono,

20 R" = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en el que la cadena de carbono puede ser interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R" = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

x = 0 a 2, preferiblemente 0 a 1, de modo particular preferiblemente x = 0.

25 Al respecto, la estructura de este radical silano tiene también una influencia en la reactividad y con ello también en la transformación que ocurre tanto como sea posible durante el curado del recubrimiento, por consiguiente en el ajuste de un índice de entrecruzamiento (PCI) tan bajo como sea posible.

Respecto a la compatibilidad y la reactividad de los silanos se usan preferiblemente silanos con 3 grupos que pueden ser hidrolizados, es decir x = 0.

30 Los grupos G que pueden ser hidrolizados pueden ser elegidos de entre el grupo de los halógenos, en particular cloro y bromo, de entre el grupo de los grupos alcoxi, de entre el grupo de los grupos alquicarbonilo y de entre el grupo de los grupos aciloxi. Se prefieren particularmente grupos alcoxi (OR').

35 Los radicales alcoxi (OR') preferidos en cada caso pueden ser iguales o diferentes, sin embargo es crucial para la construcción de los radicales, en qué extensión influye ésta reactividad de los grupos silano que pueden hidrolizarse. Preferiblemente R' es un radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C. De modo particular se prefieren radicales R', que elevan la reactividad de los grupos silano, es decir representan buena salida de los grupos. En este sentido, se prefiere un radical metoxi frente a un radical etoxi y a su vez este frente a un radical propoxi. De allí que de modo particular se prefiere R' = etilo y/o metilo, en particular metilo.

40 Además, la reactividad de silanos organofuncionales es influida de manera considerable también por la longitud del espaciador X entre la funcionalidad silano y grupos funcionales orgánicos, que sirven para la reacción con los componentes modificados. Como ejemplo de ello se mencionan los "alfa" - silanos, que pueden ser obtenidos de la compañía Wacker, y en los cuales un grupo metileno está entre el átomo de Si y los grupos funcionales, en lugar de un grupo propileno presente en "gama"-silanos. Para aclarar, se cita que se usa metacriloximetiltrimetoxisilano ("alfa"- silano, por ejemplo producto comercial GENIOSIL® XL 33 de la compañía Wacker) preferiblemente frente a metacriloxipropiltrimetoxisilano ("gama" - silano, por ejemplo producto comercial GENIOSIL® GF 31 de la compañía Wacker), para introducir en el agente de recubrimiento los grupos silano que pueden ser hidrolizados.

45 De modo muy general se prefieren espaciadores que elevan la reactividad de los silanos, respecto a espaciadores que reducen la reactividad de los silanos.

50 Aparte de ello, la funcionalidad de los silanos tiene una influencia en el índice de entrecruzamiento posterior. Al respecto, se entiende por funcionalidad el número de radicales de la fórmula (I) por molécula. De allí que por un silano monofuncional se entiende silano, que por molécula de silano en cada caso introduce un radical de la fórmula (I) en el componente que va a ser modificado. Al respecto, se entiende por un silano difuncional un silano, que por

molécula de silano en cada caso introduce en el componente dos radicales de la fórmula (I).

De modo particular se prefieren los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, en los cuales los componentes fueron modificados con una mezcla de un silano mono y difuncional. Al respecto, como silanos difuncionales se usan en particular los disilanos aminofuncionales de la fórmula (IIa) descritos de nuevo bajo y como silanos monofuncionales los silanos de la fórmula (IIIa) descritos de nuevo abajo.

Finalmente, los sustituyentes no funcionales en el silano organofuncional que es usado para la introducción de las unidades estructurales (I) o (II) o (III), pueden influir también en la reactividad de los grupos silano que pueden ser hidrolizados. A modo de ejemplo, esto se explica tomando el ejemplo de sustituyentes abultados, voluminosos en la función amina, que pueden reducir la reactividad de los silanos aminofuncionales. Con esto dicho, para la introducción de unidades estructurales (III) se prefiere N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano frente a N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano.

De modo muy general, se prefieren los radicales que aumentan la reactividad de los silanos, frente a los radicales que reducen la reactividad de los silanos.

Las unidades estructurales de la fórmula (I) pueden ser introducidas de diferentes formas en los componentes del agente de recubrimiento. Sin embargo, es común para las diferentes formas que la introducción de las unidades estructurales ocurra mediante una reacción de los grupos funcionales del componente que va a ser modificado con grupos funcionales complementarios del silano. De allí que, a modo de ejemplo, se citan a continuación diferentes posibilidades para la introducción de las unidades estructurales (I) en el compuesto (A) que exhibe grupos hidroxilo y dado el caso aún otros grupos reactivos y/o en el compuesto (B) que exhibe grupos isocianato.

Para el uso, en particular en el marco de adiciones de Michael, están por ejemplo aminosilanos primarios, como 3-aminopropiltrimetoxisilano (obtenible por ejemplo bajo el nombre de marca Geniosil® GF 93 de la compañía Wacker Chemie), 3-aminopropiltrimetoxisilano (obtenible por ejemplo bajo el nombre de marca Geniosil® GF 96 de la compañía Wacker Chemie), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (obtenible por ejemplo bajo el nombre de marca Geniosil® GF 9 así como Geniosil® GF 91 de la compañía Wacker Chemie), N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano (obtenible por ejemplo bajo el nombre de marca Geniosil® GF 95 de la compañía Wacker Chemie).

Para el uso, en particular en el marco de adiciones a compuestos con grupo funcional isocianato, están por ejemplo aminosilanos secundarios, como por ejemplo bis-(2-trimetoxisililetil)amina, bis-(2-trietoxisililetil)amina, bis-(3-trietoxisililpropil)amina (obtenible bajo el nombre comercial Dynasilan® 1122 de la compañía Degussa), bis-(3-trimetoxisililpropil)amina (obtenible bajo el nombre comercial Dynasilan® 1124 de la compañía Degussa), bis-(4-trietoxisililbutil)amina, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (obtenible bajo el nombre comercial Dynasilan® 1189 de la compañía Degussa), N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano (obtenible bajo el nombre de marca Geniosil® GF 92 de la compañía Wacker Chemie), N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexilaminometilmetildietoxisilano (obtenible de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 924), N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano (obtenible de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 926), N-fenilaminometiltrietoxisilano (obtenible de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 973)

Pueden usarse silanos con grupo funcional epoxi en particular para la adición a compuestos con grupos funcionales carboxílico o anhídrido. Son ejemplos de silanos adecuados con grupo funcional epoxi, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (obtenible de la compañía Degussa bajo el nombre comercial Dynasilan® GLIMO), 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (obtenible de la compañía Degussa bajo el nombre comercial Dynasilan® GLIEO)

Pueden usarse silanos con grupo funcional anhídrido en particular para la adición a compuestos con grupo funcional epoxi. Como ejemplo de un silano con grupo funcional anhídrido se menciona anhídrido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico (obtenible de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® GF 20). Tales silanos pueden ser usados en el marco de reacciones de Michael o también en el marco de reacciones catalizadas con metal. a modo de ejemplo se mencionan 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (obtenible por ejemplo de la compañía Degussa bajo el nombre comercial Dynasilan® MEMO, o de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® GF 31), 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano (obtenible entre otros de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 10), vinildimetoximetilsilano (obtenible entre otros de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 12), viniltrietoxisilano (obtenible entre otros de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® GF 56), (metacriloximetil) metildimetoxisilano (obtenible entre otros de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 32), metacriloximetiltrietoxisilano (obtenible entre otros de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 33), (metacriloximetil)metildietoxisilano (obtenible entre otros de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 34), metacriloximetiltrietoxisilano (obtenible entre otros de la compañía Wacker Chemie bajo el nombre comercial Geniosil® XL 36).

En el marco de reacciones con compuestos que tienen grupo funcional hidroxilo, en particular están para el uso silanos con función isocianato o función carbamato. Por ejemplo, en el documento WO07/03857 se describen ejemplos de silanos con función isocianato.

5 Por ejemplo son isocianatoalquiltrialcoxisilanos adecuados isocianatopropiltrimetoxisilano, isocianatopropilmetildimetoxisilano, isocianatopropilmetildiisopropoxisilano, isocianatopropiltriisopropoxisilano, isocianatopropilmetydiisopropoxisilano, isocianatoneohexiltrimetoxisilano, isocianatoneohexildimetoxisilano, isocianatoneohexildiisopropoxisilano, isocianatoneohexiltriisopropoxisilano, isocianatoneohexildiisopropoxisilano, isocianatoisoamiltrimetoxisilano, isocianatoisoamilmetildimetoxisilano, isocianatoisoamilmetildiisopropoxisilano, isocianatoisoamiltriisopropoxisilano y isocianatoisoamilmetildiisopropoxisilano. Muchos isocianatoalquiltri- y -di-
10 alcoxisilanos pueden obtenerse en el mercado por ejemplo bajo la denominación SILQUEST® de la compañía OSI Specialties, Inc., una compañía de la Witco Corporation.

15 Preferiblemente, el isocianatopropilalcoxisilano usado tiene un elevado grado de pureza, en particular de por lo menos 95%, y preferiblemente está libre de aditivos, como catalizadores de transesterificación, que pueden conducir a reacciones secundarias no deseadas.

Están para el uso en particular (isocianatometil)metildimetoxisilano (obtenible de la compañía Wacker -Chemie bajo el nombre de marca Geniosil® XL 42), 3-isocianatopropiltrimetoxisilano (obtenible de la compañía Wacker - Chemie bajo el nombre de marca Geniosil® XL 40) y N-dimetoxi(metil)sililmetil-O-metilcarbamato (obtenible de la compañía Wacker - Chemie bajo el nombre de marca Geniosil® XL 65).

20 De acuerdo con la invención se prefieren en particular agentes de recubrimiento, que contienen por lo menos un compuesto (A) que tiene grupos hidroxilo así como por lo menos un compuesto (B) que tiene grupos isocianato, que se caracterizan porque uno o varios componentes del agente de recubrimiento, como componentes funcionales adicionales exhiben entre 2,5 y 97,5 % molar, referido a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructura de la fórmula (II)



en la que

R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, en la que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

preferiblemente R' = etilo y/o metilo

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

R" = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en la que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R" = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

35 n = 0 a 2, m = 0 a 2, m+n = 2, así como x, y = 0 a 2,

y

entre 2,5 y 97,5 % molar, referido a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructura de la fórmula (III)



en la que

Z = -NH-, -NR-, -O-, con

R = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en la que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

x = 0 a 2,

45 X, R', R" que en la fórmula (II) tienen el significado indicado.

De modo muy particular se prefieren agentes de recubrimiento, en los cuales uno o varios componentes del agente de recubrimiento exhiben entre 5 y 95 % molar, en particular entre 10 y 90 % molar, de modo particular

preferiblemente entre 20 y 80 % molar, y muy particularmente entre 30 y 70 % molar, referido en cada caso a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructura de la fórmula (II) y entre 5 y 95 % molar, en particular entre 10 y 90 % molar, de modo particular preferiblemente entre 20 y 80 % molar, y muy particularmente entre 30 y 70 % molar, referido en cada caso la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructura de la fórmula (III).

El compuesto (A) que tiene grupos hidroxilo

Como compuestos (A) que tienen grupos hidroxilo se usan preferiblemente polioles de bajo peso molecular como también polioles poliméricos y/o oligoméricos.

Como polioles de bajo peso molecular se usan 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 trimetilolefano, trimetilolpropano, trimetilohexano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol así como dipentaeritritol.

Preferiblemente se mezclan tales polioles de bajo peso molecular en proporciones menores con los componentes poliméricos y/u oligoméricos de polioli (A).

Los polioles (A) poliméricos y/u oligoméricos preferidos exhiben pesos moleculares promedio $M_w > 500$ Dalton, medidos por medio de GPC (cromatografía de permeación en gel), preferiblemente entre 800 y 100.000 Dalton, en particular entre 1.000 y 50.000 Dalton. De modo particular se prefieren polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de polisiloxano y en particular polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato así como sus polimerizados mixtos, denominados a continuación como polioles de poliacrilato. Los polioles exhiben preferiblemente un número OH de 30 a 400 mg de KOH/g, en particular entre 100 y 300 de KOH/g. Las temperaturas de transición al vidrio, medidas por DSC (termoanálisis diferencial), de los polioles están preferiblemente entre -150 y 100 °C, de modo particular preferiblemente entre -120°C y 80°C.

Por ejemplo en los documentos EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640 se describen polioles de poliéster adecuados. Los polioles de poliuretano son producidos preferiblemente mediante reacción de prepolímeros de polioli de poliéster con di- o poliisocianatos adecuados y son descritos por ejemplo en el documento EP-A-1 273 640. Por ejemplo en el documento WO-A-01/09260 se describen polioles de polisiloxano adecuados, en el cual pueden estar para el uso los polioles de polisiloxano allí citados, preferiblemente en combinación con otros polioles, en particular aquellos con elevadas temperaturas de transición al vidrio.

Los polioles de poliacrilato de acuerdo con la invención muy particularmente preferidos son por regla general copolimerizados y exhiben preferiblemente pesos moleculares promedio M_w entre 1.000 y 20.000 Dalton, en particular entre 1.500 y 10.000 Dalton, medidos en cada caso por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno. La temperatura de transición al vidrio de los copolimerizados está por regla general entre -100 y 100 °C, en particular entre -50 y 80 °C (determinado por medio de mediciones de DSC). Los polioles de poliacrilato 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 de KOH/g.

El número hidroxilo (número OH) indica cuantos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que está unido a 1 g de sustancia por la introducción de grupo acetilo. Para la determinación, la muestra es cocida con anhídrido acético-piridina y se titula el ácido que surge, con solución de hidróxido de potasio (DIN 53240-2). Con esto el número ácido indica la cantidad de mg de hidróxido de potasio que son necesarios (DIN EN ISO 2114) para la neutralización de 1 g del respectivo compuesto del componente (b).

Como elementos constituyentes monoméricos que tienen grupos hidroxilo, se usan preferiblemente hidroxialquilacrilatos y/o hidroxialquilmacrilatos, como en particular 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilmacrilato, 3-hidroxibutilacrilato, 3-hidroxibutilmacrilato así como en particular 4-hidroxibutilacrilato y/o 4-hidroxibutilmacrilato.

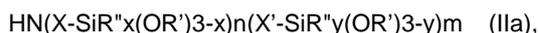
Como otros elementos constituyentes monoméricos se usan para los polioles de poliacrilato preferiblemente alquilmacrilatos y/o alquilmacrilatos, como preferiblemente etilacrilato, etilmacrilato, propilacrilato, propilmacrilato, isopropilacrilato, isopropilmacrilato, butilacrilato, butilmacrilato, isobutilacrilato, isobutilmacrilato, tert-butilacrilato, tert-butilmacrilato, amilacrilato, amilmacrilato, hexilacrilato, hexilmacrilato, etilhexilacrilato, etilhexilmacrilato, 3,3,5-trimetilhexilacrilato, 3,3,5-trimetilhexilmacrilato, steirilacrilato, steirilmacrilato, laurilacrilato o laurilmacrilato, cicloalquilacrilatos y/o cicloalquilmacrilatos, como ciclopentilacrilato, ciclopentilmacrilato, isobornilacrilato, isobornilmacrilato o en particular ciclohexilacrilato y/o ciclohexilmacrilato.

Como otros elementos constituyentes monoméricos para los polioles de poliacrilato, pueden usarse 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 menores de en particular ácido acrílico y/o metacrílico.

5 En otra forma de ejecución de la invención, el compuesto A que tiene grupos hidroxilo exhibe, aparte de los grupos hidroxilo, unidades estructurales de la fórmula (I) y/o la fórmula (II) y/o la fórmula (III).

Las unidades estructurales de la fórmula (II) pueden ser introducidas en el compuesto (A) mediante incorporación de unidades de monómero con tales unidades estructurales o mediante reacción de polioles, que exhiben otros grupos funcionales, con un compuesto de la fórmula (IIa)



10 en la que los sustituyentes tienen el significado mencionado arriba. Para la reacción del poliol con el compuesto (IIa), éste exhibe de modo correspondiente otros grupos funcionales que reaccionan con grupos amino secundarios del compuesto (IIa), como en particular grupos ácido o epoxi. Son compuestos (IIa) preferidos de acuerdo con la invención bis(2-etiltrimetoxisilil)amina, bis(3-propiltrimetoxisilil)amina, bis(4-butiltrimetoxisilil)amina, bis(2-etiltri-
15 etiltri-oxisilil)amina, bis(3-propiltri-oxisilil)amina y/o bis(4-butiltri-oxisilil)amina. De modo muy particular se prefiere bis(3-propiltri-oxisilil)amina. Tales aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo el nombre de marca DYNASILAN® de la compañía DEGUSSA o bien Silquest® de la compañía OSI.

Los elementos constituyentes monoméricos que portan el elemento estructural (II), son preferiblemente productos de reacción del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico o de alquilacrilatos y/o -metacrilatos que tienen grupos epoxi, con los compuestos (IIa) mencionados arriba.

20 Las unidades estructurales de la fórmula (III) pueden ser introducidas en el compuesto (A) mediante incorporación de unidades monoméricas con tales unidades estructurales o mediante reacción de polioles que exhiben otros grupos funcionales, con un compuesto de la fórmula (IIIa)



25 en la que los sustituyentes tienen el significado mencionado arriba. Para la reacción del poliol con el compuesto (IIIa), éste exhibe de modo correspondiente otros grupos funcionales que reaccionan con el grupo funcional -ZH del compuesto (IIIa), como en particular grupos ácido-, epoxi- o éster. Son compuestos (IIIa) preferidos de acuerdo con la invención omega-aminoalquil- u omega-hidroalquiltrialcoxisilanos, como preferiblemente 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltri-
30 etoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltri-oxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltri-oxisilano, 2-hidroxi-
35 etiltrimetoxisilano, 2-hidroxi-
etiltri-oxisilano, 3-hidroxi-
propiltrimetoxisilano, 3-hidroxi-
propiltri-oxisilano, 4-hidroxi-
butiltrimetoxisilano, 4-hidroxi-
butiltri-oxisilano. Son compuestos (IIIa) particularmente preferidos N-(2-(trimetoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(trimetoxisilil)propil)alquilaminas, N-(4-(trimetoxisilil)butil)alquilaminas, N-(2-(tri-
40 etoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(tri-
etoxisilil)propil)alquilaminas y/o N-(4-(tri-
etoxisilil)butil)alquilaminas. De modo muy particular se prefiere N-(3-(trimetoxisilil)propil)butilamina. Tales aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo el nombre de marca DYNASILAN® de la compañía DEGUSSA o bien Silquest® de la compañía OSI.

Los elementos constituyentes monoméricos que portan el elemento estructural (III), son preferiblemente productos de reacción del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico o de alquilacrilatos y/o -metacrilatos que tienen grupos epoxi, así como en el caso de compuestos de alcoxilsililo con grupo funcional hidroxilo, productos de reacción de alquilacrilatos y/o -metacrilatos, en particular con los compuestos de alcoxilsililo (IIIa) que tienen grupos funcionales
40 hidroxilo y/o amino, mencionados arriba.

Los compuestos (B) que tienen grupos isocianato

Como componente (B) los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen uno o varios compuestos con grupos isocianato libres, es decir no bloqueados, y/o bloqueados. Preferiblemente, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen compuestos (B) con grupos isocianato libres. Los grupos
45 isocianato libres del compuesto B que tiene grupos isocianato pueden ser usados también en forma bloqueada. Este es preferiblemente entonces el caso cuando los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son usados como sistema de un componente.

Los di- y/o poliisocianatos que sirven como cuerpo base para los compuestos (B) de acuerdo con la invención, que tienen grupos isocianato, usados preferiblemente son poliisocianatos de por sí conocidos, sustituidos o no sustituidos, aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos. Son ejemplos de poliisocianatos preferidos: 2,4-
50 toluendiisocianato, 2,6-toluendiisocianato, 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-trimetilhexano-1,6-diisocianato, isoforondiisocianato, etilendiisocianato, 1,12-

dodecanodiisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, metilciclohexildiisocianatos, hexahidrotoluen-2,4-diisocianato, hexahidrotoluen-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), tetrametilxildiisocianatos (por ejemplo TMXDI ® de la compañía American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos mencionados previamente.

Además, son poliisocianatos preferidos los dímeros de Biuret y los trímeros de isocianurato de los diisocianatos mencionados previamente.

Son poliisocianatos particularmente preferidos hexametilén-1,6-diisocianato, isoforondiisocianato y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, sus dímeros de biuret y/o trímeros de isocianurato.

En otra forma de ejecución de la invención, los poliisocianatos son prepolimerizados de poliisocianato con unidades estructurales de uretano, que son obtenidas mediante reacción de polioles con un exceso estequiométrico de los poliisocianatos mencionados previamente. Por ejemplo en US-A-4,598,131 se describen tales prepolímeros de poliisocianato.

Los compuestos (B), que tienen grupos isocianato de acuerdo con la invención, muy particularmente preferidos, que tienen grupos funcionales de las unidades estructurales (II) y (III), son producidos preferiblemente mediante reacción de los di- y/o poliisocianatos mencionados previamente con los compuestos (IIa) y (IIIa) mencionados previamente, en lo cual reaccionan

entre 2,5 y 90 % molar, preferiblemente 5 a 85 % molar, de modo particular preferiblemente 7,5 a 80 % molar, de los grupos isocianato en el cuerpo base de poliisocianato con por lo menos un compuesto (Ia) y

entre 2,5 y 90 % molar, preferiblemente 5 a 85 % molar, de modo particular preferiblemente 7,5 a 80 % molar, de los grupos isocianato en el cuerpo base de poliisocianato con por lo menos un compuesto (IIIa).

La proporción total de dos grupos isocianato que reaccionan con los compuestos (IIa) y (IIIa) en el compuesto (B) de poliisocianato está entre 5 y 95 % molar, preferiblemente entre 10 y 90 % molar, de modo particular preferiblemente entre 15 y 85 % molar de los grupos isocianato en el cuerpo base de poliisocianato. En particular, para un elevado grado de silanización, es decir cuando una elevada proporción de los grupos isocianato, en particular de por lo menos 50 % molar, ha reaccionado con los compuestos (IIa) / (IIIa), ventajosamente reaccionan los grupos isocianato con una mezcla de los compuestos (IIa) y (IIIa).

Son compuestos (IIa) particularmente preferidos bis(2-etiltrimetoxisilil)amina, bis(3-propiltrimetoxisilil)amina, bis(4-butiltrimetoxisilil)amina, bis(2-etiltriétoxosilil)amina, bis(3-propiltriétoxosilil)amina y/o bis(4-butiltriétoxosilil)amina. De modo muy particular se prefiere bis(3-propiltrimetoxisilil)amina. Tales aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo el nombre de marca DYNASILAN ® de la compañía DEGUSSA o bien Silquest ® de la compañía OSI.

Son compuestos (IIIa) preferidos 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriétoxosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriétoxosilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriétoxosilano, 2-hidroxi-etiltrimetoxisilano, 2-hidroxi-etiltriétoxosilano, 3-hidroxi-propiltrimetoxisilano, 3-hidroxi-propiltriétoxosilano, 4-hidroxi-butiltrimetoxisilano, 4-hidroxi-butiltriétoxosilano.

Son compuestos (IIIa) particularmente preferidos N-(2-(trimetoxisilil) etil)alquilaminas, N-(3-(trimetoxisilil)propil)alquilaminas, N-(4-(trimetoxisilil) butil)alquilaminas, N-(2-(triétoxosilil) etil)alquilaminas, N-(3-(triétoxosilil) propil)alquilaminas y/o N-(4-(triétoxosilil) butil)alquilaminas. De modo muy particular se prefiere N-(3-(trimetoxisilil) propil)butilamina. Tales aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo el nombre de marca DYNASILAN ® de la compañía DEGUSSA o bien Silquest ® de la compañía OSI.

Son compuestos (B) muy particularmente preferidos que tienen grupos isocianato, los productos de reacción de hexametilén-1,6-diisocianato y/o isoforondiisocianato, y/o sus trímeros de isocianurato con bis(3-propiltrimetoxisilil)amina y N-(3-(trimetoxisilil) propil)butilamina.

La reacción de los compuestos (B) que tienen grupos isocianato con los compuestos (IIa) y (IIIa), ocurre preferiblemente en atmósfera de gas inerte a temperatura máxima de 100 °C, preferiblemente máxima de 60 °C.

Los grupos isocianato libres del compuesto B que tiene grupos isocianato, pueden ser usados también en forma bloqueada. Este es preferiblemente entonces el caso cuando los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son usados como sistema de un componente. Para el bloqueo puede usarse en principio todo agente de bloqueo utilizable para el bloqueo de poliisocianatos con una temperatura de eliminación del bloqueo suficientemente baja. Tales agentes de bloqueo son comunes para los expertos. Preferiblemente se usan agentes de bloqueo como se describen en EP-A-0 626 888 y EP-A-0 692 007.

La combinación de los componentes A y B así como otros componentes del agente de recubrimiento

La fracción en peso de los compuestos A que tienen grupos hidroxilo que van a ser usados, referida a la fracción en peso de los compuestos B que tienen grupos isocianato, depende del peso equivalente de hidroxilo del polioliol y del peso equivalente de los grupos isocianato libres del poliisocianato B.

- 5 Se prefiere que en los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, uno o varios componentes exhiba entre 2,5 a 97,5 % molar, referido a la suma de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructural (II) y entre 2,5 a 97,5 % molar, referido a la suma de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructural (III).

- 10 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen preferiblemente entre 2,5 y 97,5 % en peso, de modo particular preferiblemente entre 5 y 95 % en peso, de modo muy particular preferiblemente entre 10 y 90 % en peso, en particular entre 20 y 80 % en peso, referido al contenido de sustancias no volátiles en el agente de recubrimiento, de los compuestos (A) que tienen grupos hidroxilo y preferiblemente entre 2,5 y 97,5 % en peso, de modo particular preferiblemente entre 5 y 95 % en peso, de modo muy particular preferiblemente entre 10 y 90 % en peso, en particular entre 20 y 80 % en peso referido al contenido de sustancias no volátiles en el agente de recubrimiento, de los compuestos (B) que tienen grupos isocianato.

- 15 Referido a la suma de los grupos funcionales esenciales para el entrecruzamiento en los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, formados de las fracciones de grupos hidroxilo e isocianato así como las fracciones de los elementos estructurales (I) y/o (II) y/o (III), los elementos estructurales (I) y/o (II) y/o (III) están presentes preferiblemente en proporciones de 2,5 a 97,5 % molar, de modo particular preferiblemente entre 5 y 95 % molar y de modo muy particular preferiblemente entre 10 y 90 % molar.

- 20 En otra forma preferida de ejecución de la invención, los elementos estructurales (I), (II) y/o (III) pueden ser adicionalmente también constituyentes de uno o varios otros componentes (D) que se diferencian de los componentes (A) y (B), en los que se aplican los criterios mencionados anteriormente. Por ejemplo, como componente (D) pueden usarse oligomerizados o polimerizados con grupos alcoxisililo, como por ejemplo los poli(met)acrilatos mencionados como soporte de elementos estructurales (III) en los documentos USA-4,499,150, US-A-4,499,151 o EP-A-0 571 073 o los compuestos mencionados como soporte de elementos estructurales (II) en el documento WO-A-2006/042585. Por regla general, tales componentes (D) son usados en proporciones de hasta 40 % en peso, preferiblemente de hasta 30 % en peso, de modo particular preferiblemente de hasta 25 % en peso, referidas a los componentes no volátiles del agente de recubrimiento.

- 30 Las proporciones en peso del polioliol A y del poliisocianato B son elegidas preferiblemente de modo que la relación equivalente molar de los grupos isocianato que no reaccionaron de los compuestos que tienen isocianato (B), a los grupos hidroxilo de los compuestos (A) que tienen grupos hidroxilo, está entre 0,9:1 y 1:1,1, preferiblemente entre 0,95:1 y 1,05:1, de modo particular preferiblemente entre 0,98:1 y 1,02:1.

- 35 Si es un agente de recubrimiento de un componente, entonces se eligen los compuestos (B) que tienen grupos isocianato, cuyos grupos isocianato libres están bloqueados con los agentes de bloqueo descritos arriba.

- 40 Para los agentes de recubrimiento de dos componentes (2K) preferidos de acuerdo con la invención, justo antes de la aplicación del agente de recubrimiento, se mezcla de manera de por sí conocida un componente de laca que contiene el compuesto (A) que tiene grupos hidroxilo así como otros componentes descritos a continuación, con otro componente de laca que contiene compuesto (B) que tiene grupos isocianato y dado el caso otros de los componentes descritos a continuación, en los que por regla general el componente de laca que contiene el compuesto (A), contiene al catalizador así como una parte del solvente.

- 45 Como solvente para los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuados en particular aquellos que en los agentes de recubrimiento son químicamente inertes frente a los compuestos (A) y (B) y que en el curado del agente de recubrimiento tampoco reaccionan con (A) y (B). Son ejemplos de tales solventes los hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos como tolueno, xileno, nafta solvente, Solvesso 100 o Hydrosol® (compañía ARAL), cetonas, como acetona, metiletilcetona o metilamilcetona, ésteres como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de pentilo o etoxipropionato de etilo, éteres o mezclas de los solventes mencionados anteriormente. Los solventes o mezclas de solventes apróticos exhiben preferiblemente un contenido de agua máximo de 1 % en peso, de modo particular preferiblemente máximo 0,5 % en peso, referido al solvente.

- 50 Aparte de los compuestos (A), (B) y (D) pueden usarse aún otros agentes aglutinantes (E), que reaccionan preferiblemente con los grupos hidróxido el compuesto (A) y/o con los grupos isocianato libres del compuesto (B) y/o con los grupos alcoxisililo de los compuestos (A), (B) y/o (D) y pueden formar puntos de redes.

Por ejemplo, como componente (E) son utilizables resinas de aminoplástico y/o resinas de epoxi. Entran en consideración las resinas de aminoplástico comunes y conocidas, cuyos grupos metilol- y/o metoximetilo, pueden

haber perdido parcialmente la funcionalidad por medio de grupos carbamato o alofanato. En los documentos US-A-4 710 542 y EP-B-0 245 700 así como en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylnmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, volumen 13, páginas 193 a 207, se describen agentes de entrecruzamiento de este tipo.

- 5 Por regla general, tales componentes (E) son usados en proporciones de hasta 40 % en peso, preferiblemente de hasta 30 % en peso, de modo particular preferiblemente de hasta 25 % en peso, referidas a los componentes no volátiles del agente de recubrimiento.

Además, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener por lo menos un aditivo de laca común y conocido en cantidades eficaces, es decir en cantidades preferiblemente de hasta 30 % en peso, de modo particular preferiblemente de hasta 25 % en peso y en particular de hasta 20 % en peso, referido en cada caso a los componentes no volátiles del agente de recubrimiento.

Son ejemplos de aditivos de laca adecuados:

- en particular sustancias que absorben UV;
- en particular agentes protectores contra la luz como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
- 15 - captoreos de radicales;
- aditivos para el deslizamiento;
- inhibidores de polimerización;
- antiespumantes;
- diluyentes de reactivos como se conocen en general a partir del estado de la técnica, los cuales preferiblemente son inertes frente a los grupos -Si(OR)₃.
- 20 - agentes humectantes como siloxanos, compuestos que contienen flúor, semiésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- promotores de adherencia como triciclodecandimetanol;
- modificadores de flujo;
- 25 - sustancias 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; adicionalmente se remite al Römpf Lexikon »Lacke und Druckfarben« editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- aditivos para regular la reología, como los aditivos conocidos a partir de los documentos WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas entrecruzadas, como se manifiesta por ejemplo en el documento EP-A-0 008 127; silicatos inorgánicos en placas como silicatos de aluminio-magnesio, silicatos en placas de sodio-magnesio y de sodio-magnesio-flúor-litio del tipo montmorillonita; ácidos silícicos como Aerosile; o polímeros sintéticos con grupos con efecto iónico y/o asociativo como polivinilalcohol, poli(met)acrilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido maleico o de etileno-anhídrido maleico y sus derivados o uretanos o poliacrilatos con grupo etoxilo, modificados para que sean hidrófobos;
- 30
- 35 - y/o agentes ignífugos.

En otro ejemplo de ejecución de la invención, el agente de recubrimiento puede contener aún otros pigmentos y/o materiales de relleno y sirve para la producción de capas pigmentadas de cobertura. Los pigmentos y/o materiales de relleno usados para ello son conocidos por los expertos.

Puesto que los recubrimientos producidos a partir de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, se adhieren de manera sobresaliente también sobre lacados por electroinmersión, lacados de relleno, lacados base o lacados claros y comunes ya curados, son adecuados de manera sobresaliente, aparte del uso para el lacado en serie de automóviles (OEM), para el lacado de refacción de automóviles o para dotar de forma modular de resistencia a los arañazos las carrocerías de automóviles ya lacadas.

La aplicación de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención puede ocurrir por métodos comunes de aplicación, como atomización, racleado, encolado, vertido, inmersión, impregnación, aplicación gota a gota o con

rodillos. Al respecto, el sustrato que va a ser recubierto está quieto como tal, en el que el dispositivo o instalación de aplicación se mueve. Sin embargo, el sustrato que va a ser recubierto, en particular una bobina, puede también moverse en el que, respecto al sustrato, la instalación de aplicación está en reposo o se mueve de manera adecuada.

- 5 Preferiblemente se usan métodos de aplicación por atomización, como por ejemplo atomización con aire a presión, atomización sin aire, alta rotación, aplicación por atomización electrostática (ESTA), dado el caso unida con aplicación por aspersión bajo calor como por ejemplo aplicación por aspersión en caliente con aire caliente.

10 El curado de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención aplicados puede ocurrir después de un cierto tiempo de reposo. Por ejemplo, el tiempo de reposo sirve para el desarrollo y para eliminar el gas de la capa de laca o para la evaporación de los componentes volátiles como solventes. Mediante la aplicación de elevadas temperaturas y/o mediante una humedad reducida del aire, puede mantenerse y/o reducirse el tiempo de reposo, en tanto con ello no ocurra ningún cambio o deterioro de la capa de laca ni un entrecruzamiento completo prematuro.

15 El curado térmico de los agentes de recubrimiento no exhibe ninguna particularidad de método, sino que ocurre según los métodos comunes y conocidos, como calentamiento en un horno de circulación de aire o irradiación con lámparas IR. Para ello, el curado térmico puede ocurrir también en etapas. Otro método preferido de curado es el realizado con infrarrojo cercano (radiación NIR). De modo ventajoso, el curado térmico ocurre a una temperatura de 30 a 200°C, de modo particular preferiblemente 40 a 190°C y en particular 50 a 180°C durante un tiempo de 1 min a 10 h, de modo particular preferiblemente 2 min a 5 h y en particular 3 min a 3 h, en el que para las temperaturas aplicadas para el lacado de refacción de automóviles, que están preferiblemente entre 30 y 90°C, también pueden emplearse tiempos de curado más largos.

20 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención suministran novedosos recubrimientos curados, en particular lacados, lacados claros especiales, partes moldeadas, partes ópticas moldeadas especiales y láminas no soportadas que son altamente resistentes a los arañazos y en particular estables a las sustancias químicas y al clima. En particular se producen los recubrimientos y lacados de acuerdo con la invención, en especial los lacados claros, también en espesores de capa de > 40 µm, sin que ocurran grietas por tensión.

25 De allí que los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuados de manera notable como recubrimientos y lacados altamente resistentes a los arañazos, decorativos, protectores y/o que dan efecto, para carrocerías de medios de transporte (en particular automotores, como motocicletas, buses, camiones o autos de transporte de pasajeros) o de partes de ellos; de estructuras en el ámbito interior y exterior; de muebles, ventanas y puertas; de partes plásticas moldeadas, en particular CDs y ventanas; de partes industriales pequeñas, de bobinas, contenedores y embalajes; de línea blanca; de láminas; de componentes ópticos, electrotécnicos y mecánicos así como de cuerpos huecos de vidrio y objetos de necesidad diaria.

30 En particular se usan los agentes de recubrimiento y lacados de acuerdo con la invención, en particular los lacados claros, en el tecnológicamente y estéticamente particularmente exigente campo del lacado de automóviles (OEM) así como del lacado de refacción de automóviles. Particularmente se prefiere el uso de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención en métodos de recubrimiento de varias etapas, en particular en métodos en los cuales sobre un sustrato, dado el caso, recubierto previamente se aplica primero una capa de laca base pigmentada y después una capa con los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención.

35 Pueden usarse tanto lacas base que pueden ser diluidas con agua como también lacas base en solventes orgánicos. Por ejemplo, en el documento EP-A-0 692 007 y en los documentos allí citados en la columna 3, filas 50 y siguientes se describen lacas base adecuadas. Preferiblemente se seca primero la laca base aplicada, es decir en una fase de evaporación se retira de la película de laca base al 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 el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. A continuación se calienta el lacado de 40 dos capas, preferiblemente bajo las condiciones aplicadas de lacado en serie de automóviles, a temperaturas de 30 a 200°C, de modo particular preferiblemente 40 a 190°C y en particular 50 a 180°C, durante un tiempo de 1 min a 10 h, de modo particular preferiblemente 2 min a 5 h y en particular 3 min a 3 h, en el que para las temperaturas aplicadas para el lacado de refacción de automóviles, que están preferiblemente entre 30 y 90°C, también pueden aplicarse tiempos de curado más largos.

45 Las capas generadas por los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se distinguen sobre todo por una resistencia a las sustancias químicas y al clima particularmente altas, así como una muy buena estabilidad al lavado de autos y a los arañazos, en particular por una sobresaliente combinación de resistencia a los arañazos y estabilidad al clima frente a la radiación UV en el ciclo húmedo-seco.

50 En otra forma preferida de ejecución de la invención, se usa el agente de recubrimiento como laca clara transparente para el recubrimiento de sustratos plásticos, en particular de sustratos plásticos transparentes. En este

55

- 5 caso, los agentes de recubrimiento contienen sustancias que absorben UV, que se disponen en cantidad y tipo también para la protección eficaz del sustrato plástico contra UV. También aquí los agentes de recubrimiento se distinguen por una sobresaliente combinación de resistencia a los arañazos y estabilidad al clima frente a la radiación UV en el ciclo húmedo-seco. Los sustratos plásticos recubiertos de tal modo son usados preferiblemente para el reemplazo de componentes de vidrio en la construcción de automóviles, en la que los sustratos de plástico consisten preferiblemente en polimetilmetacrilato o policarbonato.

Ejemplos de producción

Agente de curado silanizado 1:

Carga:

- 10 - Pos 1: 57,30 g (0,100 mol) de poliisocianurato de HDI (hexametil-1,6-diisocianato), Basonat® HI 100
- Pos 2: 63,74 g de nafta solvente (mezcla de hidrocarburos aromáticos)
- Pos 3: 51,23 g (0,150 mol) bis-[3-(trimetoxisilil)-propil]-amina, Dynasilan 1124®

Ejecución:

- 15 En un matraz de tres cuellos de 250 ml con agitador magnético, termómetro interior y dispensador de gotas se colocan Pos 1 y 2. Se agita la solución clara, incolora a temperatura ambiente, bajo un manto de nitrógeno y reflujo. Se añade lentamente gota a gota Pos 3, de modo que la temperatura no suba de 60°C. Después de terminar Pos 3 está presente una solución clara, amarillenta. La temperatura es de 56°C y es mantenida por medio de placa de calentamiento con agitación y baño de aceite por 4 horas a 50-60°C.

- 20 La determinación del contenido de isocianato libre ocurre mediante titulación. El producto es tamizado con una criba de 31 µm.

Números clave:

nfA teórico [%]	63,00
Contenido teórico de NCO referido a nfA [%]	5,81
Grado de bloqueo de los grupos NCO [%]	50
Viscosidad [mPas]	70

Agente de curado silanizado 2:

Carga:

- 25 - Pos 1: 57,30 g (0,100 mol) de poliisocianurato de HDI (hexametil-1,6-diisocianato), Basonat® HI 100
- Pos 2: 62,70 g Nafta solvente (mezcla de hidrocarburos aromáticos)
- Pos 3: 25,62 g (0,075 mol) de bis-[3-(trimetoxisilil)-propil]-amina, Dynasilan 1124®
- Pos 4: 17,65 g (0,075 mol) de N-[3-(trimetoxisilil)-propil]-butilamina, Dynasilan 1189®

Ejecución:

- 30 En un matraz de tres cuellos de 250 ml con agitador magnético, termómetro interior y dispensador de gotas se colocan Pos 1 y 2. Se agita a temperatura ambiente, bajo un manto de nitrógeno y reflujo la solución clara, incolora. Se añade lentamente gota a gota una mezcla de Pos 3 y 4, de modo que la temperatura no suba de 60°C. Después de terminar Pos 3 y 4 está presente una solución clara, ligeramente amarillenta. La temperatura es de 56°C y es mantenida por medio de una placa de calentamiento con agitación y baño de aceite por 4 horas a 50-60°C.
- 35 La determinación del contenido de isocianato libre ocurre mediante titulación. Se tamiza al producto con una criba de 31 µm.

Números clave:

ES 2 578 908 T3

nfA teórico [%]	63,00
Contenido teórico de NCO referido a nfA [%]	6,3
Grado de bloqueo de los grupos NCO [%]	50

5 Mediante el uso simultáneo de bis- y monosilanoaminas se alcanza una resistencia mejorada a los arañazos, simultáneamente con buenas propiedades frente a la exposición a la intemperie. Frente a los compuestos puros de bisilano, se alcanza un mejoramiento respecto a la formación prematura de grietas en la exposición rápida a la intemperie y a la resistencia necesaria frente a los arañazos.

Catalizador de éster de ácido fosfórico:

Catalizador a base de trietilamina:

Carga:

- Pos 1: 10,62 g (0,105 mol) de trietilamina
- 10 - Pos 2: 32,24 g (0,100 mol) de bis(2-etilhexil)- fosfato
- Pos 3: 10,00 g (0,100 mol) de metilisobutilcetona
- Pos 4: 10,00 g (0,113 mol) de acetato de etilo

Ejecución:

15 En un matraz de tres cuellos de 100 ml con agitador magnético, termómetro interior y dispensador de gotas se colocan Pos 2, 3 y 4. El líquido claro, incoloro es agitado a temperatura ambiente bajo manto de nitrógeno y reflujo. Se añade gota a gota lentamente Pos 1, de modo que la temperatura no suba de 45°C. Después de terminar Pos 1 está presente una solución clara, incolora. La temperatura es de 40°C y es mantenida por medio de placa de calentamiento con agitación y baño de aceite por 3 horas. A continuación, se separa por destilación el solvente (Pos 3 y 4) por medio de evaporador rotativo a 65°C y 20 mbar. Se obtiene una solución clara, incolora. El rendimiento es de 40,20 g (94%). A continuación se ajusta a un nfA de 25% con isopropanol. (nfA = fracción no volátil, determinada mediante pesaje después de 1 hora a 130°C)

20

Números clave:

- Viscosidad η [mPas]: 124,7 mPas, T = 23,0°C
- Índice de refracción n: $n_D^{20} = 1,4488$
- 25 - Número ácido SZ [mg KOH/g]: 144 mg KOH/g
- Valor de pH: pH = 6; T = 24°C

Catalizador a base de DABCO:

Carga:

- Pos 1: 11,78 g (0,105 mol) de 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano [DABCO cristalino]
- 30 - Pos 2: 32,24 g (0,100 mol) de bis(2-etilhexil)-fosfato
- Pos 3: 10,00 g (0,100 mol) de metilisobutilcetona
- Pos 4: 20,00 g (0,226 mol) de acetato de etilo

Ejecución:

35 En un matraz de tres cuellos de 100 ml con agitador magnético, termómetro interior y dispensador de gotas se colocan Pos 1, 3 y 4. Se agita y disuelve Pos 1 a 44°C bajo manto de nitrógeno y reflujo. Se añade lentamente gota a gota Pos 2, de modo que la temperatura no supere 50°C. Después de terminar Pos 1 está presente una solución clara, ligeramente amarilla. La temperatura es de 48°C y es mantenida por medio de placa de calentamiento con agitación y baño de aceite por 3 horas a 40°C. A continuación se separa por destilación el solvente (Pos 3 y 4) por

ES 2 578 908 T3

medio de un evaporador rotativo a 65°C y 20 mbar. Se obtiene una masa blanca gelatinosa, que solidifica a temperatura ambiente. El rendimiento es de 41,00 g (93%).

Números clave:

- número ácido SZ [mg KOH/g]: 134 mg de KOH/g
- 5 - valor de pH: pH = 7; T = 24°C

Formulación:

Pos	Producto	nfA m	Receta m-%
	Aglutinante		
01	Poliacrilato número OH 156 mg de KOH/g, (al 52,40 ± 1,00% en mezcla de solventes)	17,26	32,94
02	Nafta solvente		12
03	Catalizador X	X	X
	Agente de curado		
04	Contenido de NCO de isocianurato de HDI modificado (de ejemplo de producción de agente de curado silanizado): 5,81 ± 1,00% (al 63,00 ± 2,00% en nafta solvente)	34,69	55,06
	Suma total	51,95	100,00
	Viscosidad de procesamiento aproximadamente 50s (ISO 4		

X = para catalizador a base de DABCO: (de acuerdo con la invención) 0,28
X = para catalizador a base de trietilamina: (comparación) 0,26

Apéndice

Determinación del valor pK_b :

10 1. Resumen

La constante de disociación (pK_a) de la sustancia de prueba a 23 °C y una concentración de sustancia de prueba de aproximadamente 0,01 m es:

$$pK_a = 9,90 \pm 0,06$$

2. Experimental

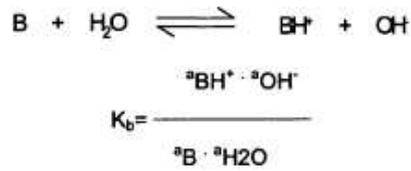
15 Literatura:

La determinación ocurre siguiendo la OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS, 112 (1981) "Dissoziation Constants in Water" así como la monografía:

A. Albert, E.P. Serjeant, Determination of Ionization Constants, capítulo 2: Determination of ionization constants by potentiometric titration using a glass electrode, Chapman and Hall, Londres (1984).

20 Principio:

Para la ionización de una base en agua se indica la constante de disociación K_b :



Para ello aquí ^a representan las actividades de las especies individuales en mol/l.

En soluciones diluidas, la actividad de una especie corresponde de manera aproximada a su concentración c en mol/l. Además, ^aH₂O puede ser considerada como constante. Con ello, surge:

$$K_b = \frac{c_{BH^+} \cdot c_{OH^-}}{c_B}$$

5

Frecuentemente la constante de disociación es indicada también en forma de un logaritmo negativo.

$$pK_b = pOH + \log \frac{c_B}{c_{BH^+}}$$

Usando la constante de ionización del ácido conjugado



10 Se formula:

Usando las fórmulas

$$pOH + pH = 14$$

$$pK_b + pK_a = 14$$

puede determinarse la constante de ionización pK_a utilizando la siguiente igualdad:

$$pK_a = pH + \log \frac{c_{BH^+}}{c_B}$$

15 El valor pK_a se determina entre otros, por titulación.

Para ello se disuelve la sustancia de prueba (por ejemplo base B) en agua. Para ello, la concentración no debería ser mayor a 0,01 mol/l.

Cuando la sustancia es sólo débilmente soluble, se añaden dado el caso pequeñas cantidades de un solvente miscible con agua (por ejemplo isopropanol). La solución de ensayo es titulada con una solución volumétrica ácida.

20 Para ello la temperatura debería estar entre 20 °C y 25 °C y ser mantenida en ± 1 °C.

La evaluación ocurre según la siguiente fórmula:

$$pK_a = pH + \log \frac{c_{MH} + c_{OH^-} - c_{H^+}}{c_S - c_{MH} - c_{OH^-} + c_{H^+}}$$

Aquí, significan:

pK_a = logaritmo negativo de la constante de disociación

ES 2 578 908 T3

pH = logaritmo negativo de la actividad de iones H^+ (aproximadamente concentración de iones H^+), en la que es válido:

$$pH = - \log c_{H^+}$$

5 c_{H^+} = concentración de los iones H^+ en mol/l (se calcula a partir del valor medido de pH. En tanto el valor de pH esté sobre 7, puede despreciarse c_{H^+} en el cálculo del resultado.)

c_{OH^-} = concentración de los iones OH^- en mol/l (se calcula a partir del valor medido de pH: $pH + pOH = 14$. En tanto el valor de pH esté por debajo de 7, puede despreciarse c_{OH^-} en el cálculo del resultado.)

c_S = mediante pesaje, concentración bruta preestablecida de la sustancia de prueba en la solución de prueba, en mol/l (concentración en sustancia)

10 c_{MH} = concentración del agente de titulación MH en mol/l, en la que por regla general M es un halógeno (por ejemplo Cl, Br)

$$c_{MH} = V \cdot c \cdot t \cdot \frac{1000}{V_p + V \cdot 1000}$$

V = consumo de agente de titulación en litros

c = concentración deseada del agente de titulación en mol/l

15 t = título

V_p = volumen de muestra en ml en la evaluación de c_S

La expresión $\frac{1000}{V_p + V \cdot 1000}$ puede ser aproximadamente = 20

20 son colocadas cuando el consumo de agente de titulación, no es mayor 5 ml y V_p es aproximadamente 47 - 48 ml (por ejemplo 47,5 ml).

2.1 Equipos

2.1.1 balanza: Mettler AT 261 Wag 17

2.1.2 equipo de titulación: Metrohm DMS Titrino 716 con unidad de intercambio W 20 de 10 ml

2.1.3 electrodo de vidrio combinado: Metrohm 6.0203.100 EG 10

25 2.2 Reactivos

2.2.1 solución volumétrica: ácido clorhídrico, concentración de cantidad de sustancia $c(HCl) = 0,1$ mol/l, productor: Bernd Kraft, artículo número 1044, título t = 1,0016, título número 98/08/32

2.2.2 agua, desionizada, BASF (ELGA-Maxima- instalación de agua de máxima pureza)

2.3 Procedimiento

30 Se pesan exactamente aproximadamente 0,09 g de sustancia de prueba (véase par. 2) y se disuelven en 47,5 ml de agua (2.2.2) con agitación magnética. A la solución obtenida con una concentración c_S de aproximadamente 0,01 M se añaden entonces en etapas en cada caso volúmenes iguales de ácido clorhídrico (2.2.1). Se determina el valor obtenido de pH y usando la fórmula mencionada en el par. 2 se evalúa de manera tabular.

Temperatura de medición = 23 °C

35

REIVINDICACIONES

1. Agentes de recubrimiento que contienen

(a) por lo menos un aglutinante (A) con grupos reactivos,

5 (b) por lo menos un agente de entrecruzamiento (B), que puede reaccionar con entrecruzamiento, con los grupos reactivos del aglutinante (A), y

(c) por lo menos un catalizador (C) para el entrecruzamiento de grupos silano, en el que uno o varios componentes (A) y/o (B) y/o por lo menos otro componente del agente de recubrimiento contiene grupos silano que pueden ser hidrolizados, caracterizado porque el catalizador (C) es un compuesto de ácido fosfórico, en particular ácido fosfórico o ácido fosfónico, bloqueado con una amina bicíclica con un valor $pK_b \geq 3$ y un punto de ebullición $> 100^\circ\text{C}$, y porque como agente aglutinante contiene por lo menos un compuesto (A) que tiene grupos hidroxilo y como agente de entrecruzamiento contiene por lo menos un compuesto (B) con grupos isocianato libres y/o bloqueados.

10

2. Agentes de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizados porque el catalizador (C) es elegido de entre el grupo de los monoésteres de ácido fosfórico y diésteres de ácido fosfórico sustituidos, preferiblemente de entre el grupo consistente en diésteres acíclicos de ácido fosfórico y diésteres cíclicos de ácido fosfórico.

15

3. Agentes de recubrimiento según la reivindicación 2, caracterizados porque el catalizador (C) es elegido de entre el grupo de los etilhexilésteres parciales de ácido fosfórico bloqueados con amina y fenilésteres parciales de ácido fosfórico bloqueados con amina, en particular bis(etilhexil)ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina.

4. Agentes de recubrimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizados porque la amina bicíclica es diazabicyclooctano.

20

5. Agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque uno o varios de los componentes del agente de recubrimiento exhibe por lo menos parcialmente una o varias unidades estructurales iguales o diferentes de la fórmula (I)



25 con

G = grupos idénticos o diferentes que pueden hidrolizarse, en particular

G = grupo alcoxi (O R'),

X = radical orgánico, en particular radical alquileo o cicloalquileo lineal y/o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente X = radical alquileo con 1 a 4 átomos de carbono,

30 Rⁿ = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en el que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente Rⁿ = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

x = 0 a 2, preferiblemente 0 a 1, de modo particular preferiblemente x = 0.

6. Agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque uno o varios componentes del agente de recubrimiento exhibe

35

entre 2,5 y 97,5 % molar, referido a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructural de la fórmula (II)



en la que

40 R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, en el que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R' = etilo y/ o metilo

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

X, X' = radical alquileo con 1 a 4 átomos de carbono,

Rⁿ = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en el que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos

oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R" = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

n = 0 a 2, m = 0 a 2, m+n = 2, así como

x,y = 0 a 2,

5 y

entre 2,5 y 97,5 % molar, referido a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructural de la fórmula (III)



en la que

10 Z = -NH-, -NR-, -O-, con

R = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en la que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

x = 0 a 2, y

X, R', R" tienen el significado indicado en la fórmula (II).

15 7. Agentes de recubrimiento según la reivindicación 6, caracterizados porque uno o varios componentes del agente de recubrimiento exhibe entre 5 y 95 % molar, en particular entre 10 y 90 % molar, de modo particular preferiblemente entre 20 y 80 % molar, y muy particularmente entre 30 y 70 % molar, referido en cada caso a la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructural de la fórmula (II) y entre 5 y 95 % molar, en particular entre 10 y 90 % molar, de modo particular preferiblemente entre 20 y 80 % molar, y muy particularmente entre 30 y 70 % molar, referido en cada caso la totalidad de las unidades estructurales (II) y (III), de por lo menos una unidad estructural de la fórmula (III).

20 8. Agentes de recubrimiento según las reivindicaciones 6 o 7, caracterizados porque los elementos estructurales (II) y (III) están presentes en fracciones de 2,5 a 97,5 % molar, preferiblemente de 5 a 95 % molar, de modo particular preferiblemente entre 10 y 90 % molar, referidas en cada caso a la suma de los grupos funcionales esenciales para el entrecruzamiento en los agentes de recubrimiento, formados por las fracciones de los grupos hidroxilo e isocianato así como las fracciones de los elementos estructurales (II) y (III).

25 9. Agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizados porque el poliisocianato (B) exhibe las unidades estructurales (I) o bien (II) o bien (III).

10. Agentes de recubrimiento según la reivindicación 9, caracterizados porque en el poliisocianato (B)

30 entre 2,5 y 90 % molar, de los grupos isocianato en el cuerpo base de poliisocianato reacciona hasta dar unidades estructurales (II) y

entre 2,5 y 90 % molar, de los grupos isocianato en el

cuerpo base de poliisocianato reacciona hasta dar unidades estructurales (III)

35 y la fracción total de los grupos isocianato que han reaccionado hasta dar las unidades estructurales (II) y (III), en el cuerpo base de poliisocianato, está entre 5 y 95 % molar.

11. Agentes de recubrimiento según la reivindicación 9 o 10, caracterizados porque el cuerpo base de poliisocianato es elegido de entre el grupo de 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, los dímeros de biuret de los poliisocianatos previamente mencionados y/o de los trímeros de isocianurato de los poliisocianatos previamente mencionados.

40 12. Agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizados porque el polioliol (A) contiene por lo menos un polioliol de poli(met)acrilato.

13. Agentes de recubrimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizados porque el catalizador (C) está presente en éste en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente 0,1 a 3% en peso referida al contenido de sólidos del agente de recubrimiento.

14. Método de recubrimiento en varias etapas, caracterizado porque sobre un sustrato, dado el caso recubierto previamente, se aplica una capa laca base pigmentada y después de ello una capa del agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.

5 15. Método de recubrimiento en varias etapas según la reivindicación 14, caracterizado porque después de la aplicación de la capa laca base pigmentada, la laca base aplicada es secada primero a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80°C y después de la aplicación del agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, se realiza el curado a temperaturas de 30 a 200°C durante un tiempo de 1 min a 10 h.

10 16. Uso de los agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 como laca clara, o bien aplicación del método según las reivindicaciones 14 o 15 para el lacado en serie de automóviles y el lacado de refacción de automóviles.