

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 912**

51 Int. Cl.:

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C09D 175/00 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2012 PCT/EP2012/051574**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.09.2012 WO12123166**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2012 E 12702024 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2686360**

54 Título: **Composición de un agente de revestimiento de poliuretano, procedimiento de revestimiento de varias etapas utilizando esas composiciones de un agente de revestimiento, así como la utilización de la composición de un agente de revestimiento como barniz transparente y laca pigmentada, así como aplicación del procedimiento de revestimiento para el lacado de reparación de automóviles y/o para el revestimiento de sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios**

30 Prioridad:

14.03.2011 US 201161452175 P
14.03.2011 EP 11158001

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

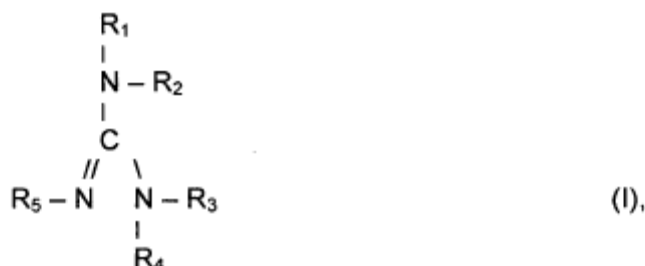
ES 2 612 912 T3

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

Composición de un agente de revestimiento de poliuretano, procedimiento de revestimiento de varias etapas utilizando esas composiciones de un agente de revestimiento, así como la utilización de la composición de un agente de revestimiento como barniz transparente y laca pigmentada, así como aplicación del procedimiento de revestimiento para el lacado de reparación de automóviles y/o para el revestimiento de sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios

La presente invención hace referencia a composiciones de un agente de revestimiento que contienen al menos un compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo, al menos un compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato con grupos isocianato libres y/o bloqueados, al menos un catalizador (D) a base de un complejo de cinc - amidina, el cual puede producirse a través de la reacción de 1,0 moles de uno o de varios bis-carboxilatos de cinc(II) con 0,1 a 1,8 moles de una amidina de la fórmula (I) o con 0,1 a 1,8 moles de una mezcla de dos o varias amidinas de la fórmula (I)



donde R_5 = hidrógeno y R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son respectivamente radicales iguales o diferentes, donde R_1 y R_3 son hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo y R_2 y R_4 son un radical alquilo o un radical arilo, y

al menos un ácido carboxílico (S) monomérico aromático, eventualmente sustituido, cuyo grupo carboxilo se encuentra en conjugación con un sistema de π -electrones. Son objeto de la presente invención además procedimientos de revestimiento de varias etapas utilizando esas composiciones de un agente de revestimiento, así como la utilización de la composición de un agente de revestimiento como barniz transparente, así como la aplicación del procedimiento de revestimiento para el lacado de reparación de automóviles y/o para el revestimiento de sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios.

Los agentes de revestimiento de poliuretano contienen generalmente un catalizador, donde junto con compuestos ácidos se emplean en particular aminas terciarias y/o compuestos metálicos, como por ejemplo diferentes compuestos de estaño, en particular dilaurato de dibutil estaño y óxido de dibutil estaño.

La utilización de catalizadores que contienen estaño debe ser evitada también en agentes de revestimiento debido a la toxicidad inherente a muchos compuestos de estaño. El óxido de dibutil estaño (DBTO) y el dilaurato de dibutil estaño (DBTL) fueron clasificados de forma correspondiente por el "Working Group on Classification and Labelling" de la comisión de la UE.

En el artículo disponible en Internet en la dirección www.wernerblank.com, "Catalysis of the Isocyanate- Hydroxyl Reaction by Non-Tin Catalysts" de Werner J. Blank, Z.A. He y Ed. T. Hessel de la empresa King Industries Inc., se describen por tanto alternativas con respecto a los catalizadores usuales que contienen estaño, a base de diferentes sales de metales y complejos de metales, como quelato de circonio, quelato de aluminio y carboxilato de bismuto.

Por la solicitud DE 10 2008 061 329 A1 son conocidos agentes de revestimiento en los cuales debe evitarse lo más posible la utilización de catalizadores que contienen metales, los cuales en lugar de ello contienen como catalizador sales de imidazolio 1, 3 sustituidas para el desbloqueo de poliisocianatos bloqueados en agentes de revestimiento de poliuretano.

En la solicitud WO04/029121 se describen composiciones de poliuretano que son estabilizadas a través del agregado de ácidos con un rango pKs entre 2,8 y 4,5 con respecto a la reactividad de la composición, donde los ácidos pueden usarse al mismo tiempo como catalizador. Como ácidos con un rango pKs entre 2,8 y 4,5 se utilizan por ejemplo ácido benzoico, ácido hidroxibenzoico, ácido salicílico, ácido ftálico, entre otros. Preferentemente las composiciones no contienen otro catalizador, pero también pueden utilizarse además los catalizadores de poliuretano habituales conocidos, como aminas terciarias, amidinas o compuestos metal-orgánicos, como en particular compuestos de estaño. Al utilizar aminas como catalizador debe tenerse gran cuidado en cuanto a la

selección del tipo de amina y a su cantidad, puesto que los catalizadores amínicos pueden eliminar en parte el efecto estabilizante de los ácidos orgánicos agregados.

En la patente norteamericana US 5,847,044 se describen lacas en polvo de poliuretano, las cuales contienen como catalizadores amidinas N, N, N'- trisustituidas, en particular amidinas bicíclicas.

- 5 En la solicitud WO 09/135600 se describen composiciones de poliuretano, en particular sellantes, adhesivos y espumas que contienen como catalizador el producto de reacción de una sal de metal con compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno, en particular imidazoles sustituidos.

10 En la solicitud Die DE-A-24 34 185 se describe un procedimiento para producir complejos de metal - amidina y su utilización como catalizadores para la reacción de poliadición de isocianato. Los complejos de metal amidina se producen en ese caso a través de la reacción de una amidina con una cantidad molar de 0,5 a 4 veces de un compuesto de metal, donde como amidinas se utilizan tanto compuestos monocíclicos y/o bicíclicos, en particular imidazoles, como también compuestos acíclicos, como formamidinas, acetamidinas, benzamidinas y guanidinas. Como compuestos de metales se utilizan aquellos trivalentes del hierro, del níquel bivalente, del cinc bivalente, del manganeso bivalente, del estaño bivalente o del estaño tetravalente, donde en particular se utilizan los carboxilatos correspondientes.

15 Por último, la solicitud de patente norteamericana US Patent US 7,485,729 B2, así como los documentos equivalentes WO06/022899, US 2006/0247341 A1 y US 2009/0011124 A1 describen compuestos organometálicos y agentes de revestimiento que los contienen. Como agentes de revestimiento se describen lacas en polvo a base de poliácrlatos o poliésteres que contienen grupos hidroxilo y poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, pinturas
20 líquidas a base de poliácrlatos o poliésteres que contienen grupos hidroxilo y poliisocianatos bloqueados, así como agentes de revestimiento que contienen disolventes a base de componentes epoxi/carboxi o epoxi/anhídrido. Los compuestos organometálicos utilizados como catalizador, junto con otros complejos de metal-amidina, son complejos cíclicos o acíclicos de biscardoxilato de cinc- bis- amidina, como por ejemplo $\text{Zn}(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidin})_2(2\text{-etilhexanoato})_2$.

25 Objeto de la invención

Por tanto, es objeto de la presente invención proporcionar composiciones de un agente de revestimiento, en particular para el lacado de reparación de automóviles y el revestimiento de vehículos utilitarios, las cuales garanticen una buena resistencia de montaje ya después de un tiempo muy breve, es decir que deben garantizar un curado rápido también bajo las condiciones del lacado de reparación y del lacado de vehículos utilitarios, por lo tanto
30 después del curado de 30 minutos a 60°C deben estar curados de manera que los primeros trabajos de montaje o desenmascarado puedan ser realizados sin daños del revestimiento. Al mismo tiempo, sin embargo, las composiciones de un agente de revestimiento, a temperatura ambiente y después del mezclado del componente aglutinante con el componente isocianato, deben presentar un buen tiempo de vida útil de la mezcla ("potlife") de al menos 2 horas. Como tiempo de vida útil de la mezcla se entiende el lapso dentro del cual la composición de un
35 agente de revestimiento ha alcanzado el doble del valor de su viscosidad inicial. Además, las composiciones de un agente de revestimiento deben conducir a revestimientos con un buen secado en profundidad y con una dureza final suficiente. Las composiciones de un agente de revestimiento no deben mostrar tampoco modificaciones del color antes ni después del curado. En particular en el área de los barnices transparentes en la industria automotriz se presentan elevadas exigencias en cuanto al color propio de los sistemas. De este modo, el catalizador no debe
40 presentar un color propio ni puede conducir a otra coloración con los componentes habituales de la laca durante el mezclado o el curado de la laca. Además, los revestimientos curados resultantes no deben tender al amarilleamiento después de la carga en la así llamada prueba WOM (WOM = Weather-Ometer Test, determinado según SAE (Society of Automotive Engineers) norma J2527_04). El amarilleamiento se determina con el espectrofotómetro BYK-mac de la empresa BYK-Gardner GmbH, D-82538 Geretsried, y según el cálculo conforme a DIN 6174.

45 Además, al sistema de revestimiento se debe poder agregar el catalizador desde un principio. No obstante, al mezclar el catalizador en los sistemas de revestimiento desde el inicio no debe influenciarse negativamente la estabilidad de almacenamiento de la composición de un agente de revestimiento. El catalizador, además, no debe ser sensible a la hidrólisis, ya que aun en sistemas disueltos de forma orgánica la concentración generalmente elevada de grupos hidroxilo puede conducir a una reducción de la actividad del catalizador durante el tiempo de
50 almacenamiento. Especialmente en el área del lacado de reparación de automóviles, una estabilidad de almacenamiento extremadamente elevada se considera ventajosa también en el caso de temperaturas más elevadas.

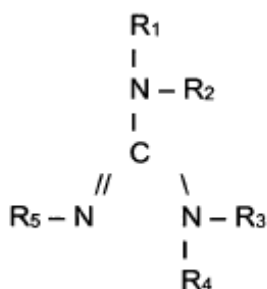
Por último, las composiciones de un agente de revestimiento deben poder producirse de forma sencilla y muy bien reproducible, sin ocasionar problemas ecológicos durante la aplicación de la laca. En particular deben evitarse los
55 catalizadores que contengan estaño o, en el mejor de los casos, debe poder prescindirse por completo de los mismos.

Solución para alcanzar el objeto

Considerando el objeto antes mencionado fue hallada una composición de un agente de revestimiento que contiene al menos un compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo,

al menos un compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato con grupos isocianato libres y/o bloqueados, al menos un catalizador (D) a base de un complejo de cinc - amidina, el cual puede producirse a través de la reacción de 1,0 moles de uno o de varios bis-carboxilatos de cinc(II) con 0,1 a 1,8 moles de una amidina de la fórmula (I) o con 0,1 a 1,8 moles de una mezcla de dos o varias amidinas de la

Fórmula (I)



donde R_5 = hidrógeno y R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son respectivamente radicales iguales o diferentes, donde R_1 y R_3 son hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo y R_2 y R_4 son un radical alquilo o un radical arilo, y al menos un ácido carboxílico (S) monomérico aromático, eventualmente sustituido, cuyo grupo carboxilo se encuentra en conjugación con un sistema de π - electrones.

Son objeto de la presente invención además procedimientos de revestimiento de varias etapas utilizando esas composiciones de un agente de revestimiento, así como la utilización de la composición de un agente de revestimiento como barniz transparente, así como la aplicación del procedimiento de revestimiento para el lacado de reparación de automóviles y/o para el revestimiento de sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios.

De manera llamativa e imprevista, las composiciones de un agente de revestimiento, también bajo las condiciones para el lacado de reparación de automóviles, garantizan una buena resistencia de montaje ya después de muy poco tiempo, es decir, que garantizan un curado rápido también bajo las condiciones del lacado de reparación, por tanto ya son secas al tacto después del curado de 30 minutos a 60°C. Al mismo tiempo, sin embargo, las composiciones de un agente de revestimiento, a temperatura ambiente y después del mezclado del componente aglutinante con el componente isocianato, presentan un buen tiempo de vida útil de la mezcla ("potlife") de al menos 2 horas. Como tiempo de vida útil de la mezcla se entiende el lapso dentro del cual la composición de un agente de revestimiento ha alcanzado el doble del valor de su viscosidad inicial.

Además, las composiciones de un agente de revestimiento conducen a revestimientos con un buen secado en profundidad y con una dureza final suficiente. De este modo, el catalizador no presenta un color propio conducir a otra coloración con los componentes habituales de la laca durante el mezclado o el curado de la laca. Además, los revestimientos curados resultantes no tienden al amarilleamiento después de la carga en la así llamada prueba WOM (WOM = Weather-Ometer Test, determinado según SAE (Society of Automotive Engineers) norma J2527_04).

Además, al sistema de revestimiento se puede agregar el catalizador desde un principio, sin que debido a ello se inflencie negativamente la estabilidad de almacenamiento de las composiciones de un agente de revestimiento. El catalizador, además, no es sensible a la hidrólisis, de manera que aun en sistemas disueltos de forma orgánica la concentración generalmente elevada de grupos hidroxilo no conduce a una reducción de la actividad del catalizador durante el tiempo de almacenamiento, lo cual se considera especialmente ventajoso en el área del lacado de reparación de automóviles.

Por último, las composiciones de un agente de revestimiento pueden producirse de forma sencilla y muy bien reproducible, sin ocasionar problemas ecológicos durante la aplicación de la laca. En particular pueden evitarse los catalizadores que contienen estaño, así como en el mejor de los casos, incluso se puede prescindir por completo de los mismos.

El compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo

Como compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo pueden utilizarse todos los compuestos conocidos por el experto, los cuales presentan al menos 2 grupos hidroxilo por molécula y son oligoméricos y/o poliméricos. Como componente (A) pueden utilizarse también mezclas de diferentes polioles oligoméricos y/o poliméricos.

- 5 Los polioles (A) oligoméricos y/o poliméricos considerados como preferentes presentan pesos moleculares promedio $M_w > 500$ dalton, medido a través de cromatografía de permeación en gel (GPC) en comparación con un estándar de poliestireno, preferentemente de entre 800 y 100.000 dalton, en particular de entre 1.000 y 50.000 dalton.

- 10 Se consideran como especialmente preferentes los polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de polisiloxano, polioles de poliácido y/o polioles de polimetacrilato, así como sus polimerizados mixtos, a continuación denominados como polioles de poliácido.

- 15 Los polioles presentan preferentemente un índice OH de 30 a 400 mg KOH/g, en particular de entre 100 y 300 mg KOH/g. El índice hidroxilo (índice OH) indica cuántos mg de hidróxido de potasio de la cantidad de ácido acético son equivalentes, los cuales se unen durante la acetilación por 1g de sustancia. La muestra es cocida con anhídrido de ácido acético - piridina durante la determinación, y el ácido producido se titula con solución de hidróxido de potasio (DIN 53240-2). En el caso de poli-(met)-acrilatos puros el índice OH puede determinarse también de forma suficientemente precisa a través del cálculo en base a los monómeros OH funcionales utilizados.

Las temperaturas de transición vítrea de los polioles, medidas con ayuda de mediciones DSC según DIN-EN-ISO 11357-2, se ubican preferentemente entre -150 y 100 °C, de forma especialmente preferente entre -120°C y 80°C.

- 20 Polioles de poliéster adecuados se describen por ejemplo en las solicitudes EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640. Los polioles de poliuretano se producen preferentemente a través de la reacción de prepolímeros de poliol de poliéster con di- o poliisocianatos adecuados, y se describen por ejemplo en la solicitud EP-A-1 273 640. Polioles de polisiloxano adecuados se describen por ejemplo en la solicitud WO-A-01/09260, donde los polioles de polisiloxano indicados en dicho documento se utilizan preferentemente en combinación con otros polioles, en particular con aquellos que presentan temperaturas de transición vítrea más elevadas.

- 25 De manera especialmente preferente, el componente (A) contiene uno o varios polioles de poliácido y/o polioles de polimetacrilato. Junto con los polioles de poliácido y/o polioles de polimetacrilato pueden utilizarse otros compuestos oligoméricos y/o poliméricos que contienen grupos polihidroxilo, por ejemplo polioles de poliéster, polioles de poliuretano y polioles de polisiloxano, en particular polioles de poliéster.

- 30 Los polioles de poli(met)acrilato considerados completamente preferentes de acuerdo con la invención son generalmente copolimerizados y presentan preferentemente pesos moleculares promedio M_w de entre 1.000 y 20.000 dalton, en particular de entre 1.500 y 10.000 dalton, medido respectivamente mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en comparación con un estándar de poliestireno.

La temperatura de transición vítrea de los copolimerizados se ubica generalmente entre -100 y 100 °C, en particular entre -50 y 80 °C (medido a través de mediciones DSC según DIN-EN-ISO 11357-2).

- 35 Los polioles de poli(met)acrilato presentan preferentemente un índice OH de 60 a 250 mg KOH/g, en particular entre 70 y 200 mg KOH/g, así como un índice de acidez entre 0 y 30 mg KOH/g.

El índice hidroxilo (índice OH) se determina del modo antes descrito (DIN 53240-2). El índice de acidez indica la cantidad de mg de hidróxido de potasio que se consume para la neutralización de 1 g del respectivo compuesto (DIN EN ISO 2114).

- 40 Como bloques de monómeros que contienen grupos hidroxilo se utilizan preferentemente acrilatos de hidroxialquilo y/o metacrilatos de hidroxialquilo, como en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, así como en particular acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo.

- 45 Como otros bloques de monómeros, para los polioles de poli(met)acrilato se utilizan preferentemente acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, como preferentemente acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de amilo, metacrilato de amilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo, acrilatos de cicloalquilo y/o metacrilatos de cicloalquilo, como acrilato de ciclopentilo,

metacrilato de ciclopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo o en particular acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo.

5 Como otros bloques de monómeros para los polioloes de poli(met)acrilato pueden utilizarse hidrocarburos vinilaromáticos, como viniltolueno, alfa-metilestireno o en particular estireno, amidas o nitrilos del ácido acrílico o del ácido metacrílico, éster de vinilo o éter de vinilo, así como en cantidades inferiores en particular ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

Los compuestos (B) que contienen grupos poliisocianato

10 Como componente (B) son adecuados poliisocianatos conocidos, sustituidos o no sustituidos, aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos. Son ejemplos de poliisocianatos considerados como preferentes: diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, 4,4' diisocianato de difenilmetano, 2,4' diisocianato de difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenileno, 1,4 -diisocianato de tetrametileno, 1,6- diisocianato de hexametileno, 1,6 diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de etileno, diisocianato de 1,12-dodecano, 1,3- diisocianato de ciclobutano, 1,3 -diisocianato de ciclohexano, 1,4- diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexilo, 2,4- diisocianato de hexahidrotolueno, 2,6- diisocianato de hexahidrotolueno, 1,3-diisocianato de hexahidrofenileno, 1,4- diisocianato de hexahidrofenileno, 2,4'-diisocianato de perhidrodifenilmetano, diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (por ejemplo Desmodur® W de la empresa Bayer AG), diisocianato de tetrametilxililo (por ejemplo TMXDI® de la empresa American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos antes mencionados. Se consideran poliisocianatos preferentes también los dímeros de biuret y los trímeros de isocianurato de los diisocianatos antes mencionados. Poliisocianatos (B) considerados como especialmente preferentes son 1,6- diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo, sus dímeros de biuret y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus trímeros asimétricos, como por ejemplo el trímero HDI asimétrico que puede adquirirse a través del comercio bajo la denominación Desmodur® N3900.

25 En otra forma de ejecución de la invención los poliisocianatos son prepolimerizados de poliisocianato con unidades estructurales de uretano, los cuales se obtienen a través de la reacción de polioles con un excedente estequiométrico en poliisocianatos antes mencionados. Prepolímeros de poliisocianato de esa clase se describen por ejemplo en la solicitud US-A-4, 598,131.

30 El componente (B) que contiene grupos poliisocianato puede presentarse en un disolvente (L) adecuado. Se consideran como disolventes (L) adecuados aquellos que posibilitan una solubilidad suficiente del componente de poliisocianato y que se encuentran libres de grupos reactivos a los isocianatos. Ejemplos de disolventes de esa clase son la acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, diisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, diacetato de etilenglicol, butirólactona, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, butilal, 1,3-dioxolano, glicerol formal, benceno, tolueno, xileno, n- hexano, ciclohexano, Solventnaphtha®, acetato de 35 2-metoxipropilo (MPA), y propionato de etiletoxi.

Compuestos (C) que contienen grupos hidroxilo

40 Las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención, eventualmente además del componente (A) que contiene grupos polihidroxilo, pueden contener uno o varios compuestos (C), monoméricos, que contienen grupos hidroxilo, distintos del componente (A). Preferentemente, esos compuestos (C) cubren una proporción de 0 a 20 % en peso, de forma especialmente preferente de 1 a 10 % en peso, de forma completamente preferente de 1 a 5 % en peso, referido respectivamente al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento.

Como compuesto (C) que contienen grupos hidroxilo se utilizan polioles de bajo peso molecular.

45 Como polioles de bajo peso molecular se utilizan por ejemplo dioles, de manera preferente 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, preferentemente trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolhexano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, así como dipentaeritritol.

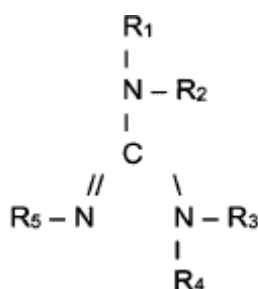
50 Preferentemente, los polioles de bajo peso molecular de esa clase se mezclan en proporciones inferiores del componente poliol (A).

Catalizador (D)

De acuerdo con la invención se considera esencial que la composición de un agente de revestimiento contenga al menos un catalizador (D) en base a un complejo de cinc - amidina, el cual puede producirse a través de la reacción de 1,0 moles de uno o de varios bis-carboxilatos de cinc(II) con 0,1 a 1,8 moles de una amidina de la fórmula (I) o con 0,1 a 1,8 moles de una mezcla de dos o varias amidinas de la

5

Fórmula (I)



donde R_5 = hidrógeno y R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son respectivamente radicales iguales o diferentes, donde R_1 y R_3 son hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo y R_2 y R_4 son un radical alquilo o un radical arilo.

10 Preferentemente, el complejo de cinc-amidina puede producirse a través de la reacción de 1,0 moles de uno o de varios biscoxilatos de cinc(II) con 0,1 a 1,5 moles y de forma especialmente preferente con 0,5 a 1,0 moles de una amidina de la fórmula (I) o puede producirse a través de la reacción de 1,0 moles de uno o de varios biscoxilatos de cinc(II) con 0,1 a 1,5 moles y preferentemente con 0,5 a 1,0 moles de una mezcla de dos o de varias amidinas de la fórmula (I).

15 De manera especialmente preferente, el catalizador (D) puede producirse a través de la reacción de 1,0 moles de un biscoxilato de cinc(II) con 0,1 a 1,8 moles, de forma especialmente preferente con 0,1 a 1,5 moles, y de forma completamente preferente con 0,5 a 1,0 moles de una amidina de la fórmula (I).

Los radicales R_2 y R_4 , preferentemente, son radicales alquilo acíclicos, de cadena recta o ramificados, iguales o diferentes o son radicales arilo iguales o diferentes. Preferentemente, los radicales R_1 y R_3 son hidrógeno o radicales alquilo acíclicos, de cadena recta o ramificados, iguales o diferentes y/o radicales arilo iguales o diferentes. Los radicales alquilo eventualmente pueden presentarse respectivamente como éster, éster de éter y cetona. Los radicales arilo pueden estar sustituidos con ésteres, éteres, ésteres de éter y cetonas alifáticos o pueden presentarse como ésteres, éteres, ésteres de éter y cetonas aromáticos.

25 De forma especialmente preferente, los radicales R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son radicales acíclicos alifáticos, respectivamente iguales o diferentes, de forma especialmente prefrente esos radicales R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 presentan de uno a cuatro átomos de carbono. De forma especialmente preferente, los radicales R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son radicales metilo.

Asimismo, se consideran preferentes los complejos de cinc -amidina (D), en los cuales el radical carboxilato del complejo de cinc -amidina (D) está seleccionado del grupo de los radicales carboxilato de ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales y/o ramificados, eventualmente sustituidos, con 1 a 12 átomos de C en el radical alquilo y/o de ácidos monocarboxílicos aromáticos, eventualmente sustituidos, con 6 a 12 átomos de C en el radical arilo. El radical carboxilato determina en gran medida la solubilidad del complejo resultante en los componentes de laca utilizados. Por lo tanto, de manera completamente preferente, en las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención se utilizan complejos de cinc - amidina que pueden obtenerse a través de la reacción de 1,0 moles de cinc(II)bis(2-etilhexanoato) con 0,5 a 1,5 moles de una amidina (I).

35 Se consideran especialmente preferentes las composiciones de un agente de revestimiento que como componente (D) contienen $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{acetato})_2$, $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{formiato})_2$, $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{benzoato})_2$, $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(2\text{-etilhexanoato})_2$, $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{octoato})_2$, $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{formiato})_2$, $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{acetato})_2$, $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{benzoato})_2$, $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(2\text{-etilhexanoato})_2$ y/o $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{octoato})_2$, preferentemente $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(2\text{-etilhexanoato})_2$ y/o $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{octoato})_2$ y/o $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(2\text{-etilhexanoato})_2$ y/o $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{octoato})_2$, donde respectivamente $x \geq 2,5$, en particular $x = 3,0$ a $4,0$. Se consideran como muy especialmente preferentes las composiciones de un agente de revestimiento que como componente (D) contienen $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(2\text{-etilhexanoato})_2$ y/o $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{octoato})_2$, donde respectivamente $x \leq 1,8$ en particular $x = 0,5$ a $1,5$.

La reacción del, así como de los, biscarboxilato(s) de cinc(II) con la o las amidina(s) tiene lugar preferentemente en un disolvente. Como disolventes se utilizan en particular aquellos disolventes que posibilitan una solubilidad suficiente de las biscarboxilatos de cinc(II) y de la cinc - amidina, los cuales no presentan grupos reactivos con respecto a los isocianatos. Ejemplos de disolventes de esa clase son los disolventes (L) ya indicados con respecto al compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato.

La reacción del o de los biscarboxilatos de cinc(II) con la o las amidina(s) (I) puede tener lugar también en el componente que contiene grupos polihidroxilo (A) y/o en los alcoholes de bajo peso molecular indicados como componente (C), eventualmente mezclados con otros disolventes - en particular como los disolventes (L) mencionados.

También es posible realizar la reacción del o de los bicarboxilatos de cinc(II) con la o las amidina(s) (I) en la mezcla total del componente de laca (K-I), el cual contiene los compuestos (A) que contienen grupos hidroxilo y eventualmente (C), eventualmente el disolvente y eventualmente uno o varios de los aditivos de laca (F) que se mencionan más adelante.

La reacción del o de los biscarboxilatos de cinc(II) con la o las amidina(s) (I) tiene lugar generalmente a temperatura ambiente o a una temperatura levemente aumentada, de hasta 100°C. De este modo, en general el biscarboxilato de cinc(II) se coloca en el disolvente, así como en el compuesto (A) que contiene grupos hidrocarboxilo y/o (C) - del modo ya descrito - y el compuesto de amidina se agrega lentamente a modo de goteo, eventualmente disuelto en uno de los disolventes mencionados. Se espera la formación del calor que se está produciendo y la mezcla se agita entonces otras 2 horas a por lo menos 60°C.

En particular cuando las composiciones de un agente de revestimiento se tratan de composiciones de un agente de revestimiento de 2 componentes, es posible adicionalmente producir en el lugar el compuesto catalizador activo (D). Para ello, una cantidad correspondiente de la amidina o de la amidina contenida en el componente de laca (K-I) que contiene el agente ligante (A) que contiene grupos hidroxilo y eventualmente (C) y una cantidad correspondiente del biscarboxilato de cinc(II), se disuelven en el componente de laca (K-II) que contiene el compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato. Durante el mezclado de los dos componentes de laca, antes de la aplicación, se forma en el lugar el complejo de cinc-amidina, en la composición de un agente de revestimiento.

Ácidos carboxílicos monoméricos aromáticos (S)

Para mejorar aún más la resistencia de montaje de los revestimientos, de acuerdo con la invención es esencial además que la composición de un agente de revestimiento contenga al menos un ácido carboxílico (S) monomérico aromático, eventualmente sustituido, cuyo grupo carboxilo se encuentre en conjugación con un sistema de π - electrones. De este modo, la cantidad de los grupos carboxilo puede variar, donde los ácidos carboxílicos preferentemente presentan un grupo carboxilo. De manera preferente, los ácidos carboxílicos monoméricos aromáticos, eventualmente sustituidos, presentan un peso molecular < 500 g/mol, de forma especialmente preferente < 300 g/mol. Preferentemente se utilizan ácidos carboxílicos monoméricos aromáticos, eventualmente sustituidos, los cuales presentan un valor pKs de 2 a 5. El valor pKs corresponde al valor pH en el punto de semiequivalencia, donde el medio disolvente preferentemente es agua. Si para un ácido no puede ser posible la información sobre un valor pKs en agua, entonces se selecciona como medio preferentemente DMSO, o sin embargo otro medio adecuado, en el cual el ácido sea soluble.

Se consideran adecuados los ácidos mono- y poli-carboxílicos monoméricos aromáticos, los ácidos mono- y poli-carboxílicos aromáticos alquilo- y arilo- sustituidos correspondientes, así como los ácidos mono- y poli-carboxílicos aromáticos correspondientes que contienen grupos hidroxilo, como por ejemplo ácido ftálico y ácido tereftálico, ácido ftálico y ácido tereftálico alquilo- o arilo- sustituido, ácido benzoico y ácido benzoico alquilo- o arilo- sustituido, ácidos carboxílicos aromáticos con otros grupos funcionales, como ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, ácido salicílico alquilo- o arilo- sustituido o isómeros del mismo, ácidos carboxílicos polinucleares aromáticos, como los isómeros del ácido naftalencarboxílico y sus derivados.

Preferentemente, como ácido carboxílico (S) monomérico aromático, la composición de un agente de revestimiento contiene ácido benzoico, ácido terc.-butil benzoico, ácido 3,4 - dihidroxibenzoico, ácido salicílico y/o ácido acetilsalicílico, de forma especialmente preferente ácido benzoico

La combinación de los componentes (A), (B), eventualmente (C), (D) y (S), así como otros componentes de las composiciones de un agente de revestimiento

Si se trata de composiciones de un agente de revestimiento de un componente, entonces se seleccionan compuestos (b) que contienen grupos poliisocianato, cuyos grupos isocianato libres están bloqueados con agentes de bloqueo. Por ejemplo, los grupos isocianato pueden ser bloqueados con pirazoles sustituidos, en particular con

pirazoles alquilo- sustituidos, como 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol, 4-bromo-3,5-dimetilpirazol, entre otros.

De manera especialmente preferente, los grupos isocianato del componente (B) son bloqueados con 3,5 - dimetilpirazol.

- 5 En las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención, preferentemente de dos componentes (2K), poco antes de la aplicación del agente de revestimiento un componente de laca que contiene el compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo, así como otros componentes que se describirán posteriormente, se mezclan de forma conocida con otro componente de laca que contiene el compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato, así como eventualmente otros de los componentes que se describirán posteriormente, donde
10 generalmente el componente de laca que contiene el compuesto (A) contiene el catalizador (D), así como una parte del disolvente.

El componente de polihidroxilo (A) puede estar presente en un disolvente adecuado. Se consideran disolventes adecuados aquellos que posibilitan una solubilidad suficiente del componente de polihidroxilo. Ejemplos de disolventes de esa clase son los disolventes (L) ya indicados con respecto al compuesto (B) que contiene grupos
15 poliisocianato.

De manera preferente, las partes en peso del polioli (A) y eventualmente (C) y del poliisocianato (B) se seleccionan de manera que la relación molar de equivalentes de los grupos hidroxilo del compuesto (A) que contiene grupos hidroxilo, eventualmente más (C), con respecto a los grupos isocianato del componente (B), se ubica entre 1:0,9 y 1:1,5, preferentemente entre 1:0,9 y 1:1,1, de forma especialmente preferente entre 1:0,95 y 1:1,05.

- 20 De acuerdo con la invención, de manera preferente, se utilizan composiciones de un agente de revestimiento que contienen de 30 a 80 % en peso, preferentemente de 50 a 70 % en peso, respectivamente referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, de al menos un compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo, en particular de al menos un poliácido (A) que contiene grupos polihidroxilo y/o de al menos un polimetacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo.

- 25 De modo igualmente preferente, de acuerdo con la invención, se utilizan composiciones de un agente de revestimiento que contienen de 5 a 50 % en peso, preferentemente de 25 a 40 % en peso, respectivamente referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, del compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato.

- 30 Preferentemente, las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención contienen además al menos un complejo de cinc- amidina (D) en una cantidad tal, que la cantidad de metal del complejo de cinc - amidina, respectivamente referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, se ubica entre 35 y 2000 ppm, preferentemente entre 35 y 1000 ppm y de forma especialmente preferente entre 100 y 1000 ppm.

- 35 Preferentemente, las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención contienen además de 0 a 15,0 % en peso, preferentemente de 0,2 a 8,0 % en peso y de forma especialmente preferente de 0,5 a 5,0 % en peso, de al menos un ácido carboxílico aromático (S), donde los datos de % en peso se refieren respectivamente al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento.

- 40 Como agente ligante se entiende respectivamente la parte soluble en tetrahidrofurano (THF) de la composición de un agente de revestimiento antes de la reticulación. Para ello se pesa una pequeña muestra (P) en donde se disuelve la cantidad de THF de 50 a 100 veces, los componentes no solubles son separados mediante filtrado, el THF se evapora y a continuación se determina el cuerpo sólido de los componentes disueltos previamente en THF, donde se seca durante 60 minutos a 130°C, se enfría en el desecador y a continuación se vuelve a pesar. El residuo corresponde al contenido de agente ligante de la muestra (P).

- 45 Preferentemente, las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención son agentes de revestimiento no acuosos y pueden contener disolvente o estar formuladas como sistemas libres de disolvente. Ejemplos de disolventes adecuados son los disolventes (L) indicados anteriormente con respecto al compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo y eventualmente (C), y con respecto al compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato. El disolvente o los disolventes, en las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención, se utilizan preferentemente en una cantidad tal que el contenido de sólidos de la composición de un
50 agente de revestimiento de acuerdo con la invención asciende por lo menos a 50 % en peso, de forma especialmente preferente por lo menos a 60 % en peso.

Además, las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención pueden contener de 0 a 30 % en peso, preferentemente de 0 a 15 % en peso, referido respectivamente al contenido de agente ligante de la

composición de un agente de revestimiento, de una o de varias resinas aminoplásticas y/o de una o de varias tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (E).

Ejemplos de tris(alcoxycarbonilamino)triazinas adecuadas se mencionan en las solicitudes US-A-4 939 213, US-A- 5 084 541 y EP-A-0 624 577.

5 Ejemplos de resinas aminoplásticas (E) adecuadas son todas las resinas aminoplásticas utilizadas habitualmente en el área de la industria de la laca, donde las propiedades del agente de revestimiento resultante pueden ser controladas mediante la reactividad de la resina aminoplástica. Las mismas consisten en productos de condensación
10 provenientes de aldehídos, en particular formaldehído, y por ejemplo urea, melamina, guanamina y benzoguanamina. Las resinas aminoplásticas contienen grupos alcohol, preferentemente grupos metilol, los cuales generalmente están eterificados con alcoholes de forma parcial, o preferentemente en su totalidad. Se utilizan en particular resinas aminoplásticas eterificadas con alcoholes más reducidos. Preferentemente se utilizan resinas aminoplásticas eterificadas con metanol y/o etanol y/o butanol, por ejemplo adquiribles en el comercio como los productos con las denominaciones Cymel®, Resimene®, Maprenal® y Luwipal®.

15 Las resinas aminoplásticas (E) son compuestos muy conocidos y se describen en detalle por ejemplo en la solicitud de patente norteamericana US 2005/0182189 A1, página 1, párrafo [0014], hasta página 4, párrafo [0028].

Además, la mezcla de agente ligante de acuerdo con la invención, así como la composición de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención, puede contener al menos un aditivo de laca (F) usual y conocido en cantidades efectivas, es decir en cantidades de preferentemente hasta 30 % en peso, de forma especialmente
20 preferente de hasta 25 % en peso y en particular de hasta 20 % en peso, referido respectivamente al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento.

Ejemplos de aditivos de laca (F) adecuados:

- en particular absorbedores UV,
- en particular protectores de la luz solar, como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilida;
- eliminadores de radicales;
- 25 - aditivos de deslizamiento;
- inhibidores de polimerización;
- antiespumantes;
- diluyentes reactivos distintos de los componentes (A) y (C), en particular diluyentes reactivos que se vuelven reactivos sólo a través de la reacción con otros componentes, así como con agua, por ejemplo como Incozol® o éster de ácido asparagínico;
- 30 - agentes humectantes distintos de los componentes (A) y (C), como siloxano, compuestos que contienen flúor, semiésteres de ácido carboxílico, éster fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- agentes de adhesión;
- agentes de nivelación;
- 35 - adyuvantes filmógenos, como derivados de celulosa;
- agentes de carga, como por ejemplo nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio; de forma complementaria se hace referencia a la enciclopedia Römpf Lexikon »Lacke und Druckfarben«, de la editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- 40 - aditivos controladores de reología, distintos de los componentes (A) y (C), como los aditivos conocidos por los documentos de patentes WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; filosilicatos inorgánicos como silicatos de aluminio-magnesio, filosilicatos de sodio-magnesio y de sodio-magnesio-flúor-litio de tipo montmorillonita; ácidos silícicos como Aerosile®; o polímeros sintéticos con grupos iónicos y/o de efecto asociativo como poli(met)acrilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno- anhídrido de ácido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido de ácido maleico y
45 sus derivados o uretanos o poliacrilatos etoxilados modificados de forma hidrófoba;

- agentes ignífugos.

- Se consideran especialmente preferentes las composiciones de un agente de revestimiento que contienen de 50 a 70 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, al menos un poliacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo y/o al menos un poliacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo, 25 a 40% en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, del compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato
- de 0 a 10 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, del componente (C) que contiene grupos hidroxilo
- de 0,5 a 5,0 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, de al menos un ácido carboxílico aromático (S)
- de 0 a 15 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, de una o de varias resinas aminoplásticas y/o de una o de varias tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (E), y
- de 0 a 20 % en peso, referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, de al menos un aditivo de laca (F) usual y conocido, y
- al menos un complejo de cinc-amidina (D) en una cantidad tal, que el contenido de metal del complejo de cinc-amidina, respectivamente referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, se ubica entre 100 y 1000 ppm.
- En otra forma de ejecución de la invención, la mezcla de agente ligante de acuerdo con la invención, así como la composición de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención, puede contener otros pigmentos y/o agentes de carga y puede utilizarse para producir revestimientos de acabado pigmentados o revestimientos internos pigmentados o rellenos, en particular para revestimientos de acabado pigmentados. Los pigmentos y/o agentes de carga utilizados para ello son conocidos por el experto. Usualmente, los pigmentos se utilizan en una cantidad tal, que la relación pigmento - agente ligante se ubica entre 0,05 : 1 y 1,5 : 1, respectivamente referido al contenido de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento.
- Puesto que los revestimientos de acuerdo con la invención, producidos en base a los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención, se adhieren perfectamente también a lacados por electroinmersión, recubrimientos de relleno, lacados base o barnizados usuales y conocidos, junto con la utilización para el lacado de automóviles en serie (OEM), dichos revestimientos son muy apropiados para el lacado de reparación de autos y/o para el revestimiento de componentes de automóviles y/o para el revestimiento de vehículos utilitarios.
- La aplicación de las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar a través de todos los métodos de aplicación habituales, como por ejemplo pulverización, dosificación, pincelado, colado, inmersión, impregnado, goteo o laminado. De este modo, el sustrato que debe ser revestido puede permanecer inmóvil, donde el dispositivo o la instalación de aplicación se desplazan. Sin embargo, también el sustrato que debe ser revestido puede moverse, en particular una bobina, donde la instalación de aplicación se encuentra inmovilizada con respecto al sustrato o se desplaza de forma adecuada.
- De manera emplean se aplican métodos de aplicación mediante pulverización, como por ejemplo barnizado por pulverización con aire comprimido, pulverización Airless, pulverización de alta rotación, aplicación electroestática por spray (ESTA), eventualmente combinada con una aplicación de pulverización en caliente, como por ejemplo la pulverización en caliente con aire caliente.
- El curado del agente de revestimiento de acuerdo con la invención aplicado puede tener lugar después de un cierto tiempo de reposo. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para la dilatación y para la desgasificación de las capas de laca o para la evaporación de constituyentes volátiles como disolventes. El tiempo de reposo puede ser favorecido y/o reducido a través de la aplicación de temperaturas más elevadas y/o de una humedad del aire reducida de siempre que no se produzcan daños o modificaciones de las capas de laca, como por ejemplo una reticulación completa antes de tiempo.
- Tampoco el endurecimiento térmico de los agentes de revestimiento presenta particularidades en cuanto al método, sino que se efectúa según los métodos tradicionales y conocidos como el calentamiento en un horno con aire circulante o mediante irradiación con lámparas infrarrojas. El endurecimiento térmico puede tener lugar también de forma discontinua. Otro método de endurecimiento preferente es el endurecimiento con infrarrojo cercano (radiación NIR).

De manera ventajosa, el endurecimiento térmico tiene lugar a una temperatura de 20 a 200°C durante un período de 1 minuto hasta 10 horas, donde en el caso de temperaturas menores pueden aplicarse también tiempos de endurecimiento más prolongados. Para el lacado de reparación de automóviles y para el lacado de piezas plásticas, así como para el lacado de vehículos utilitarios, se aplican generalmente temperaturas más reducidas que, preferentemente, se ubican entre 20 y 80°C, en particular entre 20 y 60°C.

Las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención son perfectamente adecuadas como revestimientos decorativos, protectores y/o que producen un efecto, como lacados de carrocerías de medios de locomoción (en particular vehículos, como bicicletas, motocicletas, ómnibus, camiones o automóviles) o de partes de los mismos, de estructuras de construcción en áreas internas y externas; de muebles, ventanas y puertas; de piezas plásticas moldeadas, en particular CDs y ventanas; de piezas industriales de tamaño reducido, como bobinas, contenedores y empaques; de utensilios de uso doméstico; de láminas; de componentes ópticos, electrotécnicos y mecánicos, así como de cuerpos huecos de vidrio y objetos de uso diario.

Las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención pueden aplicarse por ejemplo sobre un sustrato eventualmente prerrevestido, donde los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención pueden ser tanto pigmentados como no pigmentados. En particular, las composiciones de un agente de revestimiento y lacados de acuerdo con la invención, en particular los lacados de barniz transparente, se utilizan en el campo tecnológicamente y estéticamente en particular exigente del lacado de automóviles en serie (OEM) y para el revestimiento de piezas de montaje plásticas para carrocerías de automóviles, en particular para carrocerías de automóviles de lujo, como por ejemplo para la fabricación de techos, portones traseros, capós, guardabarras, parachoques, alerones, apoyapiés, listones protectores, revestimientos laterales, entre otros, así como para el lacado de reparación de automóviles y el lacado de vehículos utilitarios, como por ejemplo de camiones, de vehículos para la construcción operados en cadena, como por ejemplo grúas, cargadoras y mezcladoras de cemento, autobuses, vehículos ferroviarios, embarcaciones, vehículos aéreos, así como maquinaria agrícola, como tractores y segadoras-trilladoras, y partes de los mismos.

Las piezas plásticas se componen generalmente de ASA, policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropilenos, metacrilatos de polimetilo o metacrilatos de polimetilo modificados en cuanto a la resistencia al impacto, en particular se utilizan de mezclas de ASA y policarbonatos, preferentemente con una proporción de policarbonato > 40%, en particular > 50%.

Como ASA se entienden en general los polimerizados de estireno /acrilnitrilo modificados en cuanto a la resistencia al impacto, en los cuales copolimerizados de injerto de compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y de vinilcianuros, en particular acrilnitrilo, se encuentran en cauchos de polialquilacrilato, en una matriz de copolímeros, en particular de estireno y acrilnitrilo.

De manera especialmente preferente, las composiciones de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención se utilizan en procedimientos de revestimiento de varias etapas, en particular en procedimientos en los cuales sobre un sustrato eventualmente prerrevestido se aplica primero una capa base de barniz pigmentada y después una capa con la composición de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención. Por lo tanto, son objeto de la presente invención también lacados de varias capas de efecto y/o que otorgan color, de al menos una capa de laca base pigmentada y al menos una capa de barniz dispuesta sobre la misma, las cuales se caracterizan porque la capa de barniz ha sido producida en base a la composición de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención.

Pueden emplearse tanto lacas base que pueden diluirse en agua, como también lacas base a base de disolventes orgánicos. Lacas base adecuadas se describen por ejemplo en la solicitud P-A-0 692 007 y en los documentos indicados allí, en la columna 3, línea 50 y siguientes. Preferentemente, la laca base primero es secada, es decir que a la película de laca base se extrae al menos una parte del agua del disolvente orgánico o del agua, en una fase de evaporación. El secado tiene lugar preferentemente a temperaturas de la temperatura ambiente, de hasta 80°C. Después del secado se aplica la composición de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención. A continuación, el lacado de la capa intermedia es secado bajo las condiciones aplicadas en el lacado de automóviles en serie, a temperaturas de 20 a 200°C durante un período desde 1 minuto hasta 10 horas, donde en el caso de las temperaturas aplicadas para el lacado de reparación de automóviles, las cuales se ubican generalmente entre 20 y 80°C, en particular entre 20 y 60°C, pueden aplicarse también tiempos de endurecimiento más prolongados.

En otra forma de ejecución preferente de la invención, la composición de un agente de revestimiento se utiliza como barniz transparente para el revestimiento de sustratos plásticos, en particular de componentes plásticos. Los componentes plásticos, preferentemente, son revestidos igualmente en un procedimiento de revestimiento de varias etapas, donde sobre un sustrato igualmente revestido de forma previa o un sustrato pre-tratado para una mejor adhesión de los revestimientos posteriores (por ejemplo exposición a llamas, tratamiento de corona o de plasma del sustrato) se aplica primera una capa de laca base pigmentada y después se aplica una capa con la composición de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplos

Cromatografía de permeación en gel (GPC)

- 5 La cromatografía de permeación en gel se realizó a 40°C con una bomba de cromatografía de líquido a alta presión y un detector del índice de refracción. Como eluyente se utilizó tetrahidrofurano con una velocidad de elución de 1 mL/min. La calibración se realizó mediante estándares de poliestireno. Se determinaron el peso molecular de promedio en número M_n , el peso molecular promedio M_w y M_p , donde el índice de polimolecularidad M_p se calcula a partir de $M_p = M_w/M_n$.

Índice hidroxilo

- 10 El índice hidroxilo se calcula a través de la proporción utilizada de componentes OH funcionales y se indica en mg KOH por gramo de resina sólida.

Determinación de sólidos

Aproximadamente 1 g de muestra fue pesado en una tapa de chapa blanca. Después de agregar aproximadamente 3 ml de acetato de butilo la muestra es secada en el armario de secado por 60 minutos a 130°C, es enfriada en el desecador y a continuación es pesada otra vez. El residuo corresponde a la parte de sólidos.

- 15 Determinación del contenido de agente ligante

- 20 Como agente ligante se entiende respectivamente la parte soluble en tetrahidrofurano (THF) de la composición de un agente de revestimiento antes de la reticulación. Para ello se pesa una pequeña muestra (P) en donde se disuelve la cantidad de THF de 50 a 100 veces, los componentes no solubles son separados mediante filtrado, el THF se evapora y a continuación se determina el cuerpo sólido de los componentes disueltos previamente en THF, donde se seca durante 60 minutos a 130°C, se enfría en el desecador y a continuación se vuelve a pesar. El residuo corresponde al contenido de agente ligante de la muestra (P).

Sequedad al tacto mediante la prueba de tacto de Zapon (ZTT):

- 25 Una tira de aluminio con un grosor de aproximadamente 0,5 mm, una anchura de 2,5 cm y una longitud de aproximadamente 11 cm es doblada en un ángulo de 110°, de manera que resulta una superficie de 2,5 X 2,5 cm. El lado largo de la chapa, después de otros 2,5 cm es doblado aproximadamente en 15°, de manera que la chapa se mantiene recta en equilibrio a través de un peso de 5 g situado centrado sobre una superficie cuadrada. Para la medición de la sequedad al tacto según ZTT, la chapa doblada es colocada sobre la película de laca y es cargada por 30 segundos con un peso de 100 g. Después de retirar el peso, la laca se considerará como seca al tacto si el ángulo de la chapa cambia dentro de 5 segundos. La prueba se repite a intervalos de 15 minutos. Antes de iniciar la prueba, la pegajosidad de la película de laca se evalúa cualitativamente tocándola. En el caso de pruebas con una temperatura aumentada, los tableros de prueba se almacenan a temperatura ambiente por 10 minutos para enfriarse antes del inicio de la prueba.
- 30

Prueba de impresión:

- 35 La película de laca es aplicada sobre un tablero de vidrio mediante espátulas de 100 µm. Después del secado durante 15 minutos a 60°C, dentro de 10 minutos después de la extracción del horno, el tablero de vidrio se coloca sobre una balanza de laboratorio habitual en el comercio. Mediante la presión del pulgar la película se carga por 20 segundos con un peso de 2 kg. Esa prueba se repite cada 10 minutos. En el caso que la película de laca aún se encuentre blanda o pegajosa de forma evidente se espera primero hasta que la película de laca haya alcanzado una sequedad y una dureza suficientes. La valoración de los ensayos se efectúa después de un tiempo de almacenamiento de 24 horas. Para ello, la superficie de la laca es lavada con una solución acuosa de agentes tensioactivos (detergente común en el comercio) y con un paño blando, para eliminar marcas de grasa. Se mide siempre en comparación con un estándar. Se considerará que laca está bien cuando ninguna huella dactilar sea visible sobre la película de laca. Esta prueba se considera una medida para la resistencia de montaje de lacados de reparación, es decir que cuanto antes la película de laca haya alcanzado su resistencia de montaje después de un secado forzado, tanto antes puede comenzarse con los trabajos de montaje (o trabajos de remoción de cintas adhesivas pegadas) en la carrocería reparada.
- 40
- 45

Registro de secado:

Sobre tableros de vidrio con una dimensión de 280 mm x 25 mm la laca se aplica con un aplicador en forma de caja de 100µ. Con la ayuda del registrador de tiempo de secado, a temperatura ambiente (20 - 23°C) y a una humedad

relativa del aire de 40 a 60 %, se extienden agujas con una velocidad definida sobre la película. De este modo, se aprecian 3 fases diferentes, así como la longitud total (=suma de la fase 1 + fase 2 + fase 3) de la huella.

Fase 1: la huella de la aguja se estrecha nuevamente

Fase 2: la huella de la aguja conduce a un surco que se profundiza en la película de laca

5 Fase 3: la aguja daña la película sólo de forma superficial

La valoración se efectúa siempre en comparación con un estándar.

Tiempo de vida útil de aplicación:

Se mide para ello la viscosidad a temperatura ambiente de una muestra de laca en el viscosímetro DIN4. Previamente, la muestra se regula a una viscosidad de flujo de 19 - 20 segundos en el viscosímetro DIN4. A 10 continuación, a intervalos adecuados, se determina el aumento de la viscosidad. Tan pronto como la muestra ha duplicado su viscosidad inicial se alcanza el límite del tiempo de vida útil de aplicación.

Dureza pendular:

La dureza de la película de laca se determina mediante amortiguación pendular según Koenig DIN 53157. Se indican las oscilaciones del péndulo.

15 Prueba WOM (amarilleamiento)

Sobre 2 tableros de prueba, un relleno de reparación de autos de dos componentes de poliuretano, el cual puede adquirirse a través del comercio, y sobre éste una laca base Glasurit con base acuosa de la serie 90 de la empresa Firma BASF Coatings GmbH, tono plateado, se reviste con el barniz que debe ser probado, del ejemplo 1 y del ejemplo de comparación V2, con un grosor de la capa de 30 - 40 µm. Uno de los tableros de prueba mencionados es 20 expuesto a condiciones ambientales naturales según la norma SAE J2527 -04 (prueba WOM). Después de intervalos determinados de forma previa, el tablero se retira del dispositivo utilizado para la exposición a las condiciones naturales ambientales, es medido con el espectrofotómetro BYK-mac de la empresa BYK-Gardner GmbH, D-82538 Geretsried, donde se realiza un cálculo con valores absolutos conforme a DIN 6174 y se carga 25 nuevamente en el dispositivo utilizado para la exposición. El amarilleamiento se valora en comparación con un revestimiento estándar a base de catalizadores que contienen estaño, controlado de forma continua.

Laca concentrada:

86,4g de un poliacrilato que contiene estireno (62 % en peso en Solventnaphtha®/propionato de etoxietilo/metilisobutilcetona (20/46/34)) con un peso molecular de 1600 - 2200 (Mn) y 4000 - 5000 (Mw), un índice de acidez medido de 12-16 mg KOH/g, un índice OH calculado (OHZ) de aproximadamente 130 mg KOH/g (resina 30 sólida) y una viscosidad de la solución al 60 % en peso en acetato de butilo de 200 - 400 mPa.s, medido con un viscosímetro de rotación (Brookfield CAP 2000, de 3 husillos, 1000RPM), se mezclan con 6,4 g de metilisobutilcetona, 2,2 g de una mezcla para la protección solar, usual en el comercio, compuesta por agentes de protección solar UV y HALS, así como 0,15 g de un agente de nivelación a base de un poliacrilato, formando una 35 mezcla homogénea. En tanto sea lo indicado, a esa mezcla se agrega el catalizador correspondiente, revolviendo la mezcla. En caso de utilizar ácido benzoico el mismo se disuelve como sustancia sólida, revolviendo en la mezcla de laca concentrada. Para regular la viscosidad se agregan nuevamente 1,0 partes de metilisobutilcetona y 2,80 partes de acetato de butilo.

Solución de endurecimiento:

En una mezcla de 5,17 partes de xileno, 7,48 partes de acetato de butilo, 1,506 partes de etiletoxipropionato, 7,03 40 partes de metilisobutilcetona, así como 0,3 partes de un agente de nivelación usual en el comercio a base de un poliacrilato (55 % en peso en Solventnaphtha®) se disuelven 28,1 g de diisocianato de hexametileno (HDI) trimerizado, el cual presenta grupos isocianurato, con un contenido de isocianato de 22,0 %, referido al diisocianato de hexametileno trimerizado, sin disolvente.

Catalizadores:

45 Catalizador K1

60,27 g de cinc(II)-bis(2etilhexanoato) (0,171 mol) se disuelven en 20,0g de acetato de butilo. Se agregan lentamente a modo de goteo

19,73 g de 1,1,3,3 tetrametilguanidina (0,171 mol). Después de la disminución de la reacción exotérmica se agita otros 20 minutos a temperatura ambiente.

5 Catalizador K2

48,34 g de cinc(II)-bis(2etilhexanoato) (0,137 mol) se disuelven en 20 g de acetato de butilo. Se agregan lentamente a modo de goteo 31,656 g de 1,1,3,3 tetrametilguanidina (0,275 mol) Después de la disminución de la reacción exotérmica se agita otros 20 minutos a temperatura ambiente.

Realización del ensayo:

- 10 Los componentes adicionales, como ácido benzoico y soluciones de catalizador, se disuelven en la laca concentrada. Después de agitar suavemente se obtienen soluciones claras. Para realizar el ensayo la laca concentrada es preparada y se agrega el endurecedor. La solución se homogeiniza mediante agitación.

Para las mediciones de viscosidad, la viscosidad indicada se regula a través de la adición de disolvente.

Para las aplicaciones en vidrio se prescinde de la regulación de la viscosidad.

- 15 Para la prueba de secado, la película de laca se aplica sobre tableros de vidrio mediante un aplicador en forma de caja de 100 µm, de manera que se alcanza un grosor de la capa de película de 30 - 35 µm. Para la prueba de la dureza pendular, la película se vierte sobre tableros de vidrio, donde antes de la determinación de la dureza de la película según Koenig se determina el grosor de la capa de la película aplicada en rayados (DIN 50933).

- 20 Para las pruebas mediante registro de secado las muestras se aplican igualmente con un aplicador en forma de caja de 100 µm en tiras de vidrio adecuadas de aproximadamente 300 mm de longitud y aproximadamente 25 mm de ancho; los grosores de la capa alcanzados de este modo se ubican entre 30 - 35 µm.

Ejemplos 1 y 2, así como ejemplos de comparación V1 y V2

- 25 En primer lugar, los agentes de revestimiento de los ejemplos 1 y 2 se produjeron con la misma cantidad del mismo complejo de cinc - amidina, pero en un caso con ácido benzoico (ejemplo 1) y en el otro sin ácido benzoico (ejemplo 2, no acorde a la invención). En el ejemplo de comparación V1 se produjo primero una composición de agente de revstimiento a base de catalizadores que contenían estaño. De allí en adelante, el agente de revestimiento del ejemplo de comparación V2 se produjo de forma análoga a lo indicado en la solicitud WO06/022899 con el complejo Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)₂(2-etilhexanoato)₂ y sin ácido carboxílico aromático. La composición de los agentes de revestimiento de los ejemplos 1 y 2 y de los ejemplos de comparación V1 y V2, así como los resultados de las
- 30 pruebas de los revestimientos producidos, se representan en la figura 1.

Tabla 1: Composición de los agentes de revestimiento de los ejemplos 1 y 2 y de los ejemplos de comparación V1 y V2, así como resultados de las pruebas de los revestimientos producidos

	E1	E2 (no acorde a la invención)	V1	V2
Laca concentrada	98,97	98,97	98,97	98,97
DILAUATO DE DIBUTIL ESTAÑO			0,06	
ácido benzoico	2,41		1,5	
Catalizador K2				0,25
Catalizador K1	0,2	0,2		
Solución de endurecimiento	49,58	49,58	49,58	49,58
Contenido de metal 1) [ppm]	275	275	140	275
Tiempo de vida útil de aplicación DIN 4 [s]²⁾				
directo	19	21	19	21
después de 1 hora	24	25	23	26
después de 2 horas	31	32	36	30
después de 3 horas	51	37	78	39
Prueba de tacto - ZAPON				
30'60°C/ 10'RT [min] ³⁾	15	265	0	280

Amortiguación pendular

23°C RT después de 1d ⁴⁾	94	72	39	74
23°C RT después de 7d ⁴⁾	134	138	69	133
30'60°C después de 1d ⁵⁾	98	95	64	112
30'60°C después de 7d ⁵⁾	145	149	83	148

Registro de secado ⁶⁾

Longitud total [cm]	17,3	26,6	17,2	25,2
Fase 1 [cm]	5,5	7	4,4	6,9
Fase 2 [cm]	7	12,1	6,5	11,2
Fase 3 [cm]	4,8	7,1	6,3	7,1

Prueba de impresión - 15 min 60°C /10 min RT ⁷⁾ [min]

60	340	80	340
-----------	------------	-----------	------------

Explicaciones de la tabla 1

1) se indica la cantidad de catalizador K1, así como K2, en ppm de contenido de metal, referido a la proporción de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento

5 2) se indica la viscosidad, medida en el viscosímetro DIN4 a temperatura ambiente, de la composición de un agente de revestimiento, directamente después de la producción, así como 1, 2 y 3 horas después de su producción

3) medición de la sequedad con la prueba de tacto Zapon después del endurecimiento 30 minutos a 60°C, e inicio de la prueba después del almacenamiento de los tableros por 10 minutos a temperatura ambiente

10 4) medición de la dureza pendular después del almacenamiento del revestimiento 1, así como 7 días, a temperatura ambiente

5) medición de la dureza pendular después del endurecimiento del revestimiento por 30 minutos a 60°C y almacenamiento subsiguiente del revestimiento 1, así como 7 días, a temperatura ambiente

6) se indica la longitud total de la huella de estirado en cm, así como la longitud de la huella de estirado en cm, respectivamente después de las fases 1, 2 y 3

15 7) se indica el tiempo en minutos, después del cual la huella dactilar ya no es visible, en la prueba de impresión, después de un secado por 15 minutos a 60°C, y almacenamiento subsiguiente de los tableros por 10 minutos a temperatura ambiente

Análisis de los resultados de las pruebas

20 La comparación de los resultados de la amortiguación pendular y del registro de secado para los ejemplos 1 y 2 con los resultados del ejemplo de comparación V1, muestra que el secado en profundidad del agente de revestimiento de acuerdo con la invención, según el ejemplo 1, y del agente de revestimiento no acorde a la invención, según el ejemplo 2, puede compararse con el secado en profundidad de los agentes de revestimiento tradicionales a base de catalizadores que contienen estaño. La composición de un agente de revestimiento de acuerdo con la invención del ejemplo 1 y la composición de un agente de revestimiento no acorde a la invención del ejemplo 2, sin embargo, poseen un tiempo de vida útil de aplicación marcadamente mejorado, es decir, más prolongado, que las composiciones de un agente de revestimiento tradicionales a base de catalizadores que contienen estaño, del ejemplo de comparación V1.

30 Tal como muestra la comparación de los resultados de la prueba de impresión de los ejemplos 1 y 2 con el ejemplo de comparación V1, los agentes de revestimiento del ejemplo 1 y 2 se caracterizan al mismo tiempo por un curado relativamente rápido también bajo las condiciones del lacado de reparación y, con ello, se caracterizan por una buena resistencia de montaje ya después de un tiempo relativamente breve, mientras que generalmente un tiempo de vida útil de aplicación más prolongado se obtiene con un curado empeorado, es decir, más lento, alcanzándose de ese modo una buena resistencia de montaje sólo después de un tiempo marcadamente más prolongado. De este modo, de acuerdo con la invención, la resistencia de montaje se alcanza en un tiempo marcadamente más breve a través de la adición de ácido benzoico, sin que debido a ello se perjudique seriamente el tiempo de vida útil de aplicación, tal como muestra la comparación de los ejemplos 1 y 2.

35 Tal como muestran los resultados de la prueba de impresión del ejemplo de comparación V2, los agentes de revestimiento a base del complejo de $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_2(2\text{-etilhexanoato})_2$, pero sin la adición de ácido benzoico, presentan un curado marcadamente más lento bajo las condiciones del lacado de reparación y, con ello,

una resistencia de montaje empeorada, en comparación con los agentes de revestimiento de acuerdo con la invención, mediante la adición de ácido benzoico, como en el ejemplo 1.

Los agentes de revestimiento según los ejemplos 1 y 2, así como los revestimientos correspondientes con el catalizador K1, en comparación con el agente de revestimiento, así como con el revestimiento correspondiente del ejemplo de comparación V2 con el catalizador K2, en correspondencia con la solicitud WO06/022899, en el caso de un contenido de metal comparable, presentan un amarilleamiento marcadamente menor en la formulación. Los resultados de medición correspondientes de la medición del color (después de la producción de los revestimientos, éstos fueron almacenados primero 24 horas a temperatura ambiente antes de la medición del color) con el fotospectrómetro BYK-mac de la empresa BYK-Gardner GmbH, D-82538 Geretsried, y calculados según DIN 6174 con valores absolutos, representados como valores Cielab, se representan en la tabla 2. Los "valores delta" en la tabla 2 son respectivamente iguales a la diferencia del valor del color del revestimiento del ejemplo de comparación V2 menos el valor del color del revestimiento del ejemplo 1 de acuerdo con la invención.

Tabla 2: Resultados de medición del color, representados como valores Cielab del revestimiento del ejemplo de comparación V2 y del revestimiento del ejemplo 1 de acuerdo con la invención

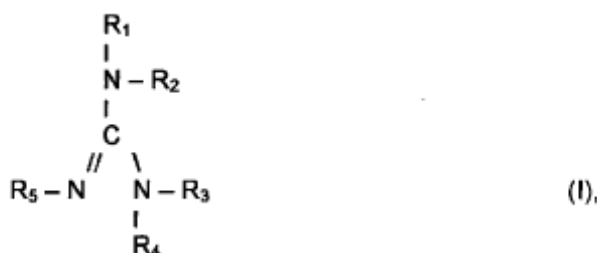
V2		L*	a*	b*
	-15	149,98	-0,89	0,18
	15	136,15	-0,59	0,17
	25	107,53	-0,62	-0,92
	45	62,93	-0,61	-1,19
	75	38,93	-0,46	-0,54
	110	32,82	-0,62	-0,35
E1		L*	a*	b*
	-15	145,6	-0,92	0,26
	15	135,45	-0,63	0,23
	25	107,37	-0,63	-0,88
	45	63,4	-0,62	-1,19
	75	39,49	-0,49	-0,55
	110	33,26	-0,62	-0,37
Delta ¹⁾		dL ¹⁾	da ¹⁾	db ¹⁾
	-15	4,38	0,03	-0,08
	15	0,70	0,04	-0,06
	25	0,16	0,01	-0,04
	45	-0,47	0,01	0,00
	75	-0,56	0,03	0,01
	110	-0,44	0,00	0,02

1) = respectivo valor del color del ejemplo de comparación V2 menos el valor del color del ejemplo 1 de acuerdo con la invención

Las diferencias en la luminosidad pueden aclararse a través de una diferente formación del efecto debido a leves diferencias en la aplicación de la laca a través del lacado manual. El revestimiento del ejemplo 1 de acuerdo con la invención, en particular en los ángulos de observación -15°/ 15° /25° en el valor db (= desviación azul - amarillo), muestra que el revestimiento del ejemplo 1 de acuerdo con la invención adquiere un tono menos amarillento que el revestimiento del ejemplo de comparación V2.

REIVINDICACIONES

1. Composición de un agente de revestimiento que contiene al menos un compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo, al menos un compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato con grupos isocianato libres y/o bloqueados, al menos un catalizador (D) a base de un complejo de cinc - amidina, el cual puede producirse a través de la reacción de 1,0 moles de uno o de varios bis-carboxilatos de cinc(II) con 0,1 a 1,8 moles de una amidina de la fórmula (I) o con 0,1 a 1,8 moles de una mezcla de dos o varias amidinas de la fórmula (I)



donde R_5 = hidrógeno y R_1 , R_2 , R_3 , y R_4 son respectivamente radicales iguales o diferentes, donde R_1 y R_3 son hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo y R_2 y R_4 son un radical alquilo o un radical arilo, y al menos un ácido carboxílico (S) monomérico aromático, eventualmente sustituido, cuyo grupo carboxilo se encuentra en conjugación con un sistema de π - electrones.

2. Composición de un agente de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque los radicales R_2 y R_4 son radicales alquilo acíclicos, de cadena recta o ramificados, iguales o diferentes y/o radicales arilo iguales o diferentes, así como los radicales R_1 y R_3 son hidrógeno o radicales alquilo acíclicos, de cadena recta o ramificados, iguales o diferentes y/o radicales arilo iguales o diferentes, preferentemente porque los radicales R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son radicales alquilo acíclicos alifáticos, de forma especialmente preferente son radicales alquilo acíclicos alifáticos con uno a cuatro átomos de carbono, así como de forma completamente preferente son radicales metilo.

3. Composición de un agente de revestimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el complejo de cinc-amidina puede producirse a través de la reacción de 1,0 moles de uno o de varios biscoxilatos de cinc(II) con 0,1 a 1,5 moles y preferentemente con 0,5 a 1,0 moles de una amidina de la fórmula (I) o puede producirse a través de la reacción de 1,0 moles de uno o de varios biscoxilatos de cinc(II) con 0,1 a 1,5 moles y preferentemente con 0,5 a 1,0 moles de una mezcla de dos o de varias amidinas de la fórmula (I).

4. Composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el radical carboxilato del complejo de cinc-amidina (D) está seleccionado del grupo de los radicales carboxilato de ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales y/o ramificados, eventualmente sustituidos, con 1 a 12 átomos de C en el radical alquilo y/o de ácidos monocarboxílicos aromáticos, eventualmente sustituidos, con 6 a 12 átomos de C en el radical arilo.

5. Composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la composición de un agente de revestimiento contiene como componente (D) $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{acetato})_2$, $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{formiato})_2$, $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{benzoato})_2$, $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(2\text{-etilhexanoato})_2$, $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{octoato})_2$, $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{formiato})_2$, $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{acetato})_2$, $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{benzoato})_2$, $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(2\text{-etilhexanoato})_2$ y/o $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{octoato})_2$, preferentemente $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(2\text{-etilhexanoato})_2$ y/o $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina})_x(\text{octoato})_2$ y/o $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(2\text{-etilhexanoato})_2$ y/o $Zn(1,3\text{-difenilguanidina})_x(\text{octoato})_2$, donde respectivamente $x \leq 1,8$, en particular $x = 1,5$ a $0,5$.

6. Composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la composición de un agente de revestimiento, como ácido carboxílico (S), contiene ácido benzoico, ácido terc.-butil benzoico, ácido 3,4 - dihidrobenzoico, ácido salicílico y/o ácido acetilsalicílico, preferentemente ácido benzoico.

7. Composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la composición de un agente de revestimiento contiene al menos un complejo de cinc-amidina (D) en una cantidad tal, que el contenido de metal del complejo de cinc-amidina, respectivamente referido a la proporción de agente ligante de la composición de un agente de revestimiento, se ubica entre 35 y 2000 ppm, preferentemente entre 35 y 1000 ppm y de forma especialmente preferente entre 100 y 1000 ppm, y/o la composición de un agente de revestimiento contiene de 0 a 15,0 % en peso, preferentemente de 0,2 a 8,0 % en peso y de forma especialmente preferente de

0,5 a 5,0 % en peso, de al menos un ácido carboxílico aromático (S), donde los datos en % en peso se refieren respectivamente a su vez a la proporción de agente ligante en la composición de un agente de revestimiento.

- 5 8. Composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la composición de un agente de revestimiento, como componente (B), contiene al menos un compuesto con grupos isocianato libres y/o porque como componente (B) contiene diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona o diisocianato de 4,4'- metilendiciclohexilo, los dímeros biuret de los diisocianatos antes mencionados y/o los trímeros de isocianurato de los diisocianatos antes mencionados y/o los trímeros asimétricos de los diisocianatos antes mencionados.
- 10 9. Composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo se encuentra seleccionado del grupo de los polioles de poliácrlato, de los polioles de polimetacrilato, de los polioles de poliéster, de los polioles de poliuretano y/o de los polioles de polisiloxano, en particular del grupo de los polioles de poliácrlato y/o de los polioles de polimetacrilato.
- 15 10. Composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la composición de un agente de revestimiento contiene además uno o varios compuestos (C) distintos del componente (A), el cual contiene grupos hidroxilo, y/o porque la relación molar de equivalentes de los grupos hidroxilo del compuesto (A) que contiene grupos hidroxilo, eventualmente más (C), con respecto a los grupos isocianato del componente (B), se ubica entre 1:0,9 y 1 :1,5, preferentemente entre 1:0,9 y 1:1,1, de forma especialmente preferente entre 1:0,95 y 1:1,05.
- 20 11. Composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la misma es una composición de un agente de revestimiento no acuosa y/o porque contiene pigmentos.
- 25 12. Procedimiento de revestimiento de varias etapas, caracterizado porque sobre un sustrato, eventualmente revestido previamente, se aplica una capa base pigmentada y después una capa de la composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 o porque sobre un sustrato, eventualmente revestido previamente, se aplica una capa pigmentada o no pigmentada de la composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 30 13. Procedimiento de revestimiento de varias etapas según la reivindicación 12, caracterizado porque después de la aplicación de la capa base pigmentada la capa base aplicada es secada primero a temperaturas de temperatura ambiente de hasta 80°C y después de la aplicación de la composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 es curada a temperaturas de entre 20 y 80 °C, en particular de entre 20 y 60°C.
- 35 14. Utilización de la composición de un agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 como barniz transparente o laca pigmentada para el lacado de reparación de automóviles y/o para el revestimiento de componentes de automóviles y/o sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios.
- 35 15. Procedimiento de revestimiento de varias etapas según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque el mismo se utiliza para el lacado de reparación de automóviles y/o para el revestimiento de sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios.
- 40 16. Utilización de al menos un complejo de cinc-amidina, el cual puede producirse del modo descrito en la reivindicación 1 y al menos un ácido carboxílico (S) monomérico aromático, eventualmente sustituido, cuyo grupo carboxilo se encuentra en conjugación con un sistema de π - electrones, como sistema catalizador para la catálisis de la reacción del uretano en composiciones de un agente de revestimiento que contienen al menos un componente que contiene grupos poliisocianato y al menos un componente que contiene grupos polihidroxilo.