

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 261**

51 Int. Cl.:

C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01)
C09D 167/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
C08K 5/544 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.03.2013 E 13158701 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2641925**

54 Título: **Aductos a base de isocianatoalquil-trialcoxisilanos y dioles o polioles alifáticos ramificados con alquilo**

30 Prioridad:

19.03.2012 DE 102012204290

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.07.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**LOMOELDER, RAINER, DR.;
RAUKAMP, ANDRE;
NAUMANN, SABINE;
NACKE, CHRISTOPH y
HERDA, SILVIA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 623 261 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

Aductos a base de isocianatoalquil-trialcoxisilanos y dioles o polioles alifáticos ramificados con alquilo

5 El presente invento se refiere a unos agentes de revestimiento, particularmente unos barnices transparentes estables frente a los arañazos, producidos a partir de isocianatoalquil-trialcoxisilanos y dioles o polioles alifáticos ramificados con alquilo, que preferiblemente son líquidos a unas temperaturas situadas por encima de 0 °C.

10 A los modernos revestimientos de cualquier tipo, particularmente a los barnizados en el sector de los automóviles, se les plantean altos requisitos en cuanto a las estabilidades frente a los arañazos. En el pasado se emprendieron numerosos esfuerzos para conseguir una alta estabilidad frente a los arañazos de unos barnices cubrientes mediante combinaciones de una reticulación con PUR y una reticulación con silanos (documentos de solicitudes de patentes internacionales WO 2008/074489A1, WO 2008/110229A3, WO 2006/042658A, WO 2008/110230A, europea EP1273640A, alemana DE 102004050747). También se han descrito en este sector unos sistemas exentos de isocianatos (documentos EP 1802716B1, WO 2008/131715A1, WO 2008/034409). Por regla general, la estabilidad frente a los arañazos es dependiente de la densidad de reticulación, es decir del contenido de monómeros silanos o respectivamente de grupos Si(OR)₃. Son desventajosos, en el caso de estas tecnologías, unos contenidos comparativamente pequeños de cuerpos sólidos de las formulaciones de barnices, lo cual ha de ser atribuido a los pesos moleculares relativamente altos de los agentes reticulantes con funciones de silano.

20 Para la consecución de unos contenidos lo más altos que sean posibles de grupos Si(OR)₃ se adecúan unos aductos de bajo peso molecular a base de dioles y el isocianatopropil-trialcoxisilano. Tales aductos han sido descritos p.ej. en los documentos WO 2008/034409 o WO 2008/131715. Es problemática en el caso de los sistemas conocidos la flexibilidad, frecuentemente insuficiente, de los revestimientos resultantes. Otro problema reside en la alta tendencia a la cristalización y la pequeña compatibilidad de unos aductos a base de isocianatopropil-trialcoxisilanos y dioles de bajo peso molecular, de modo tal que a las temperaturas de endurecimiento deseadas en muchos casos, que están situadas por debajo de 100 °C, hay que contar con problemas de igualación y con trastornos superficiales de la película de barniz resultantes de incompatibilidades condicionadas por la cristalización de los componentes del barniz.

25 En el estado de la técnica más arriba mencionado, se efectúa por lo tanto por regla general un endurecimiento térmico de los barnices transparentes, p.ej. para el sector automovilístico, a unas temperaturas situadas por encima de 100 °C.

30 El documento EP 1 780 231 A1 divulga unos revestimientos en polvo y unas formulaciones de pegamentos, que emplean unos aductos a base de isocianatoalcoxi-trialcoxisilanos y di- o polioles lineales o ramificados.

35 Es misión del presente invento la puesta a disposición de unas sustancias de partida mejoradas, que han de ser apropiadas para la producción de revestimientos estables frente a los arañazos, particularmente de unos barnices transparentes altamente brillantes, estables frente a los arañazos. Por lo demás, debe de estar garantizada una suficiente flexibilidad de los revestimientos obtenidos, debiendo conservarse el mencionado perfil de propiedades a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas al efectuar la aplicación y el endurecimiento de los barnices líquidos, particularmente a unas temperaturas situadas en la región por debajo de 100 °C.

40 El problema planteado por esta misión se resuelve mediante unos agentes de revestimiento que contienen unos aductos de bajo peso molecular a base de isocianatoalquil-trialcoxisilanos y dioles o polioles alifáticos ramificados que preferiblemente son líquidos a unas temperaturas situadas por encima de 0 °C. Los aductos conducen, en agentes de revestimiento, particularmente en barnices transparentes que pueden ser endurecidos a lo largo de un amplio intervalo de temperaturas, a unos revestimientos sorprendentemente estables frente a los arañazos con una igualación y un brillo sobresalientes.

45 Son objeto del presente invento unos agentes de revestimiento que contienen unos aductos procedentes de la reacción de compuestos de la Fórmula (I)



con compuestos de la Fórmula (II)



50 en las que alquil significa unas cadenas de alquileo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono, los alcoxi significan, al mismo tiempo o independientemente unos de otros, unos grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi y R significa un radical alquileo o cicloalquileo ramificado con no más que 20, particularmente con 2 hasta 20, átomos de carbono, pudiendo R estar sustituido con hidroxí. De manera particularmente preferida, los aductos son líquidos a unas temperaturas de más que 0 °C.

55 La reacción de los componentes (I) y (II) para la formación de los aductos se efectúa en tal caso particularmente de tal modo que la relación de los grupos OH del compuesto (II) a los grupos NCO del compuesto (I) sea de 0,8:1 hasta 1,2:1, de manera preferida de 0,9:1 hasta 1,1:1, siendo muy especialmente preferida la reacción estequiométrica.

Por consiguiente, se efectúa de manera particularmente preferida una reacción completa de todos los grupos OH de los compuestos de la Fórmula (II) con grupos NCO de los compuestos de la Fórmula I.

En el caso de la reacción mencionada, los grupos NCO de los compuestos de la Fórmula (I) reaccionan con los grupos OH de los compuestos de la Fórmula (II) mediando formación de grupos -NH-CO-O-, que unen entre sí a los compuestos de las Fórmulas (I) y (II).

Como compuestos de la Fórmula (I) OCN-(alquil)-Si(alcoxi)₃ son apropiados fundamentalmente todos los compuestos posibles que se han descrito con anterioridad. De manera especialmente preferida, los alcoxi se seleccionan entre grupos trimetoxi y trietoxi.

Unos apropiados compuestos de la Fórmula (I) son por ejemplo unos isocianatoalquilalcoxisilanos, que se seleccionan particularmente entre el conjunto que comprende 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltri-etoxisilano, 3-isocianatopropil-triisopropoxisilano, 2-isocianatoetil-trimetoxisilano, 2-isocianatoetil-trietoxisilano, 2-isocianatoetil-triisopropoxisilano, 4-isocianatobutil-trimetoxisilano, 4-isocianatobutil-trietoxisilano, 4-isocianatobutil-triisopropoxisilanos, isocianatometil-trimetoxisilano, isocianatometil-trietoxisilano y/o isocianatometil-triisopropoxisilano.

De manera especialmente preferida, como compuestos de la Fórmula (I) se emplean unos 3-isocianatopropil-trialcoxisilanos, particularmente el 3-isocianatopropil-trimetoxisilano y/o el isocianatopropil-trietoxisilano

Como compuestos de la Fórmula (II) HO-(R)-OH en la que R es un radical alquileo o cicloalquileo ramificado con no más que 20, particularmente con 2 hasta 20, átomos de carbono, pudiendo R estar sustituido con hidroxilo, son apropiados particularmente unos dioles o polioles alifáticos ramificados. Preferiblemente, los compuestos de la Fórmula (II) tienen un peso molecular de 76 hasta 314 g/mol, de manera especialmente preferida de 90 hasta 206 g/mol.

De manera preferida, los compuestos de la Fórmula (II) se seleccionan entre el conjunto que comprende 2,2,4-trimetil-hexanodiol-1,6 y 2,4,4-trimetil-hexanodiol-1,6 a solas o como unas mezclas arbitrarias de estos isómeros, 2,2-dimetil-butanodiol-1,3, 2-metil-pentanodiol-2,4, 3-metil-pentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetil-pentanodiol-1,3, 2-etil-hexanodiol-1,3, 2,2-dimetil-hexanodiol-1,3, 3-metil-pentanodiol-1,5, 2-metil-pentanodiol-1,5, 2,2-dimetil-propanodiol-1,3 (neopentilglicol), 1,1,1-trimetilolpropano, 3(4),8(9)-bis(hidroximetil)-tríciclo[5.2.1.0^{2,6}]decano (Digidol) y/o 2,2-bis-(4-hidroxilo-ciclohexil)propano. De manera especialmente preferida, se emplean 1,1,1-trimetilolpropano, 3-metil-pentanodiol-1,5, neopentilglicol, 2,2,4-trimetil-hexanodiol-1,6 y 2,4,4-trimetil-hexanodiol-1,6, a solas o como unas mezclas arbitrarias de estos isómeros.

Los mencionados compuestos se pueden emplear en este contexto en cada caso a solas o en forma de sus mezclas. De manera muy especialmente preferida, se emplean 2,2,4-trimetil-hexanodiol-1,6 y 2,4,4-trimetil-hexanodiol-1,6 a solas o como mezclas arbitrarias de estos isómeros.

La preparación de los aductos se efectúa por lo general sin disolventes o mediando utilización de disolventes no prácticos, pudiendo efectuarse la reacción de una manera discontinua o continua. La reacción se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente, es decir a unas temperaturas situadas en el intervalo de 20 - 25 °C, pero preferiblemente se utilizan unas temperaturas más altas, situadas en el intervalo de 30 - 150 °C, particularmente en el intervalo de 50 - 150 °C. Para la aceleración de la reacción, se pueden emplear ventajosamente unos catalizadores conocidos en la química de los uretanos, tales como unos carboxilatos de Sn, Bi, Zn y de otros metales, unas aminas terciarias tales como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), trietilamina, etc. La reacción se lleva a cabo preferiblemente mediando exclusión de agua.

Los aductos son particularmente líquidos a unas temperaturas situadas por encima de 0 °C. Se trata en tal caso de unos compuestos de bajo peso molecular que no cristalizan. Dependiendo de la estequiometría escogida de ambos participantes en la reacción, el producto de reacción puede contener todavía unos grupos hidroxilo o isocianato libres. A causa de la forma preferida de realización, los aductos están esencialmente libres de grupos hidroxilo. Los aductos, en una forma exenta de disolventes, tienen una viscosidad desde baja hasta mediana y son líquidos a 0 °C. Con el fin de conseguir una mejor manejabilidad, los productos, sin embargo, pueden estar mezclados con unos disolventes que, como alcoholes, pueden ser también prácticos. Los contenidos de cuerpos sólidos de tales preparados son preferentemente > 80 % en peso y tienen en tal caso una viscosidad máxima de 500 mPas (DIN EN/ISO 3219 a 23 °C).

Los aductos a base de isocianatoalquil-trialcoxisilanos y dioles o polioles ramificados se utilizan de manera ventajosa como componentes reticulantes para barnices transparentes estables frente a los arañazos. En este contexto ellos son mezclados, para la optimización de la mecánica de los barnices, con unos agentes aglutinantes poliméricos, que también pueden llevar grupos funcionales reticulables. La reactividad de los aductos de silanos no es suficiente para obtener una velocidad de endurecimiento a la temperatura ambiente, como es conocido p.ej. de los barnices 2K-PUR. Para el aumento de la velocidad de reticulación se añaden por lo tanto preferiblemente unos catalizadores.

Para esto se adecuan unos quelatos, unas sales o unas partículas de metales o metales de transición, por ejemplo sobre la base de compuestos complejos de titanio, aluminio, estaño o zirconio, ácidos sulfónicos, ácido fosfórico o ácidos fosforosos y sus derivados, ácidos carboxílicos con unos puntos de fusión situados por encima de 60 °C, carboxilatos de amonio cuaternarios o también unas combinaciones de los mencionados compuestos.

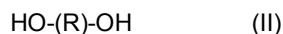
5 Los barnices que se han de emplear en el caso de la utilización conforme al invento pueden estar exentos de disolventes o contener disolventes, de manera particularmente preferida los barnices que se han de emplear no son acuosos. "No ser acuoso" en el sentido del presente invento significa un contenido de agua en el barniz de no más que 1,0 % en peso, preferiblemente de no más que 0,5 % en peso, referido al barniz. Particularmente en el caso de
10 unas formulaciones de dos componentes, la pequeña cantidad de agua que se ha mencionado con anterioridad se puede emplear para la aceleración del endurecimiento. De manera particularmente preferida, el sistema de barniz empleado está libre de agua.

Los barnices obtenibles mediante los aductos se pueden emplear particularmente para revestir madera, materiales sintéticos, vidrio o metales. De este modo se obtienen unos barnices altamente resistentes a los arañazos y que se reticularn ya a unas temperaturas situadas por debajo de 100 °C.

15 Por consiguiente, otro objeto del invento es la utilización de unos aductos procedentes de la reacción de compuestos de la Fórmula (I)



con compuestos de la Fórmula (II)



20 en las que alquil significa unas cadenas de alquileo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono, los alcoxi significan, al mismo tiempo o independientemente unos de otros, unos grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, y R significa un radical alquileo o cicloalquileo ramificado con no más que 20, particularmente con 2 hasta 20, átomos de carbono, pudiendo R estar sustituido con hidroxilo, como agentes de revestimiento o como componentes de
25 agentes de revestimiento, particularmente para la producción de barnices transparentes estables frente a los arañazos. De manera particularmente preferida, los aductos son líquidos a unas temperaturas situadas por encima de 0 °C.

Los revestimientos obtenidos sobre la base de los agentes de revestimiento mencionados con anterioridad están caracterizados por una alta estabilidad frente a una sollicitación mecánica, particularmente ellos tienen una alta
30 estabilidad frente a los arañazos. Resulta sorprendente en tal caso el hecho de que los revestimientos obtenidos tienen al mismo tiempo una alta flexibilidad y un alto brillo.

Los agentes de revestimiento, que preferiblemente son endurecibles a unas temperaturas de 20 a 100 °C, contienen

A) Unos aductos de acuerdo con el presente invento procedentes de la reacción de compuestos de la Fórmula (I)



35 con compuestos de la Fórmula (II)



en las que alquil significa unas cadenas de alquileo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono, los alcoxi significan, al mismo tiempo o independientemente unos de otros, unos grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, y R significa un radical alquileo o cicloalquileo ramificado con no más que 20, particularmente con
40 2 hasta 20, átomos de carbono, pudiendo R estar sustituido con hidroxilo,

- B) uno o varios componentes de agentes aglutinantes,
- C) de 0,1 a 4 % en peso de por lo menos un catalizador,
- D) opcionalmente sustancias auxiliares y aditivas,
- E) opcionalmente disolventes orgánicos.

45 La proporción de los aductos como componente A) en el agente de revestimiento conforme al invento es particularmente de 30-90 % en peso, preferiblemente de 20 a 80 % en peso, referida al agente de revestimiento.

Por lo demás, el agente de revestimiento conforme al invento puede contener opcionalmente uno o varios componentes de agentes aglutinantes. Fundamentalmente, como componentes de agentes aglutinantes se adecuan
50 todos los tipos de agentes aglutinantes que son conocidos por un experto, por ejemplo también unos agentes aglutinantes termoplásticos, es decir no reticulables, que usualmente tienen un peso molecular medio > 10.000 g/mol. Preferiblemente se emplean sin embargo unos agentes aglutinantes, que disponen de unos grupos funcionales reactivos con átomos de hidrógeno de carácter ácido. Unos apropiados agentes aglutinantes del tipo mencionado poseen por ejemplo por lo menos uno, pero preferiblemente dos o más, grupo(s) hidroxilo. Otros apropiados grupos funcionales del agente aglutinante son, por ejemplo, funcionalidades de trialcóxilano.

55 Como agentes aglutinantes con grupos funcionales se emplean preferiblemente unos polímeros que contienen grupos hidroxilo, en particular unos poliésteres, poliácridatos, policarbonatos y poliuretanos que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH de 20 a 500 mg de KOH/g y una masa molecular media de 250 a 6.000 g/mol. Se emplean de manera especialmente preferida en el marco del presente invento unos poliésteres o poliácridatos que

contienen grupos hidroxilo con un índice de OH de 20 a 150 mg KOH/g y un peso molecular medio de 500 a 6.000 g/mol como componentes de agentes aglutinantes.

El índice de hidroxilo (OHZ) se determina de acuerdo con la norma DIN 53240-2.

5 En el caso de este procedimiento, la muestra se hace reaccionar con anhídrido de ácido acético en presencia de 4-dimetilamino-piridina como catalizador, siendo acetilados los grupos hidroxilo. En este caso, por cada grupo hidroxilo resulta una molécula de ácido acético, mientras que la subsiguiente hidrólisis del anhídrido de ácido acético en exceso suministra dos moléculas de ácido acético. El consumo de ácido acético se determina por valoración a partir de la diferencia entre el valor principal y un valor a ciegas que se ha de determinar paralelamente. El peso molecular se determina mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel (GPC). La caracterización de las
10 muestras se efectuó en tetrahidrofurano como eluyente de acuerdo con la norma DIN 55672-1.

Como copolímeros (met)acrílicos que contienen grupos hidroxilo se pueden utilizar unas resinas con una composición de monómeros como la que se describe p.ej. en el documento WO 93/15849 (desde página 8, línea 25 hasta página 10, línea 5), o también en el documento DE 195 29124. En tal caso el índice de acidez del copolímero (met)acrílico, que se ha de ajustar mediante una utilización proporcional de ácido (met)acrílico como monómero, debería ser de 0 - 30, preferiblemente de 3 - 15 mg de KOH/g. El peso molecular medio numérico (determinado por cromatografía de penetrabilidad en gel frente a un patrón de poliestireno) del copolímero (met)acrílico es preferiblemente de 2.000 - 20.000 g/mol, y la temperatura de transición vítrea es preferiblemente de desde -40 °C hasta +60 °C. El índice de hidroxilo, que se ha de ajustar mediante una utilización proporcional de (met)acrilatos de hidroxialquilo, de los copolímeros (met)acrílicos que se han de utilizar conforme al invento, es preferiblemente de
15 70 - 250 mg de KOH/g, de manera especialmente preferida de 90 - 190 mg de KOH/g.

Unos poliéster-poliolios apropiados conformes al invento son unas resinas con una composición de monómeros a base de ácidos di- y policarboxílicos y di- y poliols, como se han descrito en Stoye/Freitag, Lackharze [resinas para barnices], editorial C. Hanser, 1996, página 49, o también en el documento WO 93/15849. Como poliéster-poliolios se pueden emplear también unos productos de reacción de poliadición de caprolactona con di- y triols de bajo peso molecular, tales como los que son obtenibles bajo la denominación CAPA (de Perstorp). El peso molecular medio numérico determinado por cálculo es preferiblemente de 500 - 5.000 g/mol, de manera especialmente preferida de
25 800 - 3.000 g/mol, la funcionalidad media es preferiblemente de 2,0 - 4,0, preferiblemente de 2,0 - 3,5.

Como poliols que contienen grupos de uretano y de éster, que se han de utilizar conforme al invento, pasan a emplearse en principio también los que se han descrito en el documento EP 140 186. Preferiblemente se emplean unos poliols que contienen grupos de uretano y de éster, para cuya preparación se utilizan HDI, IPDI, trimetilhexametilendiisocianato (TMDI) o (H₁₂-MDI). El peso molecular medio numérico es preferiblemente de
30 500 - 2.000 g/mol, la funcionalidad media está situada particularmente en el intervalo de 2,0 - 3,5.

También unos agentes aglutinantes con funciones trialcóxidosilano son apropiados para la utilización como componente B. Tales resinas se pueden obtener mediante una copolimerización de monómeros de acrilato o metacrilato con unos derivados de alquil-trialcoxidosilanos que tienen funciones acrílicas o metacrílicas (p.ej. Dynasytan® MEMO de Evonik Industries AG), tal como se han descrito por ejemplo en el documento WO 92/11328. Una vía alternativa de síntesis consiste en la derivatización de poliéteres, poliésteres, policarbonato-diolos o poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo con un isocianatopropil-trialcoxidosilano tal como se describe por ejemplo en el documento WO 2008/131715, en los Ejemplos 3 y 4.
35

40 Por supuesto que se pueden emplear también unas mezclas de los agentes aglutinantes descritos con anterioridad. Unos agentes aglutinantes preferidos son unos poliésteres y poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo, a solas o en mezclas.

La proporción de B) en el agente de revestimiento conforme al invento es de 10-80 % en peso, referida al agente de revestimiento, particularmente de 20 a 80 % en peso.

45 La relación másica del componente A) al componente B) es preferiblemente de 3:7 hasta 7:3 en el agente de revestimiento conforme al invento.

Para la consecución de una suficiente velocidad de endurecimiento en el caso de unas temperaturas de endurecimiento de menos que 100 °C, se emplean unos catalizadores C). Unos apropiados catalizadores son particularmente ácidos de Lewis, quelatos, sales o partículas de metales o metales de transición, por ejemplo constituidos sobre la base de compuestos complejos de titanio, aluminio, estaño o zirconio, ácidos sulfónicos en forma libre o también neutralizada o convertida en aductos, tal como se han descrito por ejemplo en el documento DE 2356768, ácido fosfórico o ácidos fosforosos y sus derivados (WO 2008/074491, página 18, líneas 1 - 17), unos ácidos que hierven a altas temperaturas, carboxilatos de amonio cuaternarios o también unas combinaciones de los mencionados compuestos.
50

Preferiblemente se emplean unos quelatos o unas sales de metales de transición, unos ácidos que hierven a altas temperaturas, carboxilatos de amonio cuaternarios o unas combinaciones de los mencionados compuestos.

5 Como componente C) se emplea un catalizador constituido a base de C1), por lo menos un ácido carboxílico orgánico con un punto de fusión situado por encima de 60 °C, y/o C2), por lo menos un carboxilato de tetraalquilamonio.

10 Unos apropiados ácidos carboxílicos orgánicos con un punto de fusión situado por encima de 60 °C (a la presión normal) son unos compuestos no volátiles a la temperatura ambiente. Ejemplos de ácidos carboxílicos que se pueden emplear ventajosamente son ácido salicílico, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido tereftálico y/o ácido trimelítico. Preferiblemente, en el marco del presente invento se utilizan ácido salicílico y ácido benzoico.

15 Como catalizador C2) se emplea un carboxilato de tetraalquilamonio. Ejemplos de ellos son formiato de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, propionato de tetrametilamonio, butirato de tetrametilamonio, benzoato de tetrametilamonio, formiato de tetraetilamonio, acetato de tetraetilamonio, propionato de tetraetilamonio, butirato de tetraetilamonio, benzoato de tetraetilamonio, formiato de tetrapropilamonio, acetato de tetrapropilamonio, propionato de tetrapropilamonio, butirato de tetrapropilamonio, benzoato de tetrapropilamonio, formiato de tetrabutilamonio, acetato de tetrabutilamonio, propionato de tetrabutilamonio, butirato de tetrabutilamonio y/o benzoato de tetrabutilamonio. Los mencionados carboxilatos de tetraalquilamonio se pueden añadir a solas o en forma de mezclas. Preferiblemente, se emplean benzoato de tetraetilamonio y/o benzoato de tetrabutilamonio.

20 Los componentes catalizadores C) en los agentes de revestimiento conformes al invento pueden consistir solamente en las alternativas C1) o C2) más arriba mencionadas, pero se pueden emplear también unas mezclas arbitrarias de los catalizadores C1) y C2).

Tales mezclas de C1) y C2) tienen particularmente una relación de desde 9 : 1 hasta 1 : 9 (m/m).

25 El agente de revestimiento conforme al invento puede contener adicionalmente sustancias auxiliares y/o sustancias aditivas D) conocidas en la tecnología de los barnices, tales como agentes estabilizadores, agentes fotoprotectores, catalizadores, materiales de carga, pigmentos, agentes de igualación o agentes auxiliares de reología, tales como p.ej. los denominados en inglés "sag control agents" (agentes de control del pandeo), microgeles o dióxido de silicio pirógeno, en unas típicas concentraciones. Caso de que sea necesario, en el componente D) de los agentes de revestimiento conformes al invento se pueden incluir también pigmentos cromáticos y/o de efecto inorgánicos u orgánicos, usuales en la tecnología de los barnices.

30 El componente D) está contenido en el agente de revestimiento conforme al invento, en el caso de agentes de revestimiento libres de pigmentos, es decir barnices transparentes, preferiblemente en unas proporciones de 0,5 hasta 8 % en peso, particularmente de 1 hasta 6 %, referidas al agente de revestimiento. En el caso de agentes de revestimiento que contienen pigmentos y/o materiales de carga, el contenido del componente D) puede ser de 5 a 80 % en peso, particularmente de 10 a 70 % en peso, referidas al agente de revestimiento.

35 Por lo demás, el agente de revestimiento conforme al invento puede contener unos disolventes orgánicos como componente E). Unos apropiados disolventes son p.ej. cetonas, ésteres, alcoholes o compuestos aromáticos.

40 El componente E) está contenido preferiblemente en el agente de revestimiento conforme al invento preferiblemente en unas proporciones de 20 hasta 60 % en peso, particularmente con 20 hasta 50 %, referidas al agente de revestimiento. La cantidad del componente E) se orienta hacia la viscosidad de aplicación, que se ha de ajustar, del agente de revestimiento.

La suma de todas las proporciones de los componentes A) hasta E) establece un 100 % en peso. Preferiblemente los agentes de revestimiento conformes al invento se componen de los mencionados componentes A) hasta E).

45 La producción de los agentes de revestimiento conformes al invento se efectúa mediante una mezcladura de los componentes descritos con anterioridad. La mezcladura puede efectuarse en los aparatos mezcladores conocidos por un experto, por ejemplo en recipientes con sistema de agitación, aparatos disolvedores, molinos de perlas, molinos de rodillos, etc., pero también de una manera continua mediante mezcladores estáticos.

Son objeto del presente invento asimismo unas composiciones de revestimiento de metales, particularmente para carrocerías de automóviles, motocicletas y bicicletas, piezas y partes de edificios y de aparatos domésticos, que contienen los aductos o argentes de revestimiento.

50 Unas composiciones de revestimiento para revestir vidrio, materiales sintéticos o madera, particularmente unos barnices transparentes, que contienen los agentes de revestimiento conformes al invento, son asimismo objeto del presente invento.

Los agentes de revestimiento conformes al invento son apropiados también para el barnizado con múltiples capas, p.ej. como un barniz transparente en el barnizado en serie de coches automóbiles.

También sin necesidad de explicaciones adicionales, se parte del hecho de que un experto puede aprovechar la descripción anterior en una extensión amplísima. Las preferidas formas de realización y los Ejemplos se han de considerar solamente como una publicación descriptiva, pero en ningún caso limitativa de algún modo.

Seguidamente, el presente invento se explicará con más detalle con ayuda de Ejemplos. Unas formas alternativas de realización del presente invento son obtenibles de una manera análoga

Ejemplos:

Siempre y cuando no se indique otra cosa distinta, los datos cuantitativos en tantos por ciento en los Ejemplos se refieren al peso.

Ejemplo 1: Preparación de los aductos conformes al invento

27,4 g de una mezcla de isómeros (aproximadamente 50/50) constituida a base de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexanodiol se disponen en un matraz de 3 bocas con una capacidad de 250 ml, se reúnen mediando agitación con 0,2 g de dilaurato de dibutil-estaño (DBTDL). Bajo una corriente constante de nitrógeno, la mezcla se calienta a 60 °C en un baño de agua. A continuación, se añaden gota a gota mediando agitación 72,4 g de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano de tal manera que la temperatura no suba por encima de 70 °C. Después de una adición completa, la mezcla de reacción se agita durante 6 h a 60 °C. El contenido de NCO libre es entonces < 0,1 %. El producto es un líquido transparente, de viscosidad mediana.

Las cantidades de las materias primas utilizadas en los otros ensayos se indican en la Tabla 1. En este contexto el Ejemplo 2 no es conforme al invento. El Ejemplo comparativo muestra, en el caso de la utilización de 1,12-dodecanodiol, una pronunciada tendencia a la cristalización.

Tabla 1: Recetas de los Ejemplos y datos característicos físico-químicos de los productos

		Ejemplo 1 (conforme al invento)	Ejemplo 2 (no conforme al invento)	Ejemplo 4 (conforme al invento)
		IPMS : TMH-diol	IPMS : 1,12- Dodecanodiol	IPMS : NPG
Relación de NCO : OH		1,0 : 1,0	1,0 : 1,0	1,0 : 1,0
Isocianatopropiltrimetoxisilano		72,4 g	67,6 g	80,1 g
TMH-diol		27,4 g	-	-
1,12-Dodecanodiol		-	32,4 g	-
NPG		-	-	19,7 g
DBTDL		0,2 g	0,2 g	0,2 g
Datos característicos				
Contenido de NCO DIN EN/ISO 11909	%	< 0,1		< 0,1
Viscosidad a 23 °C DIN EN/ISO 3219	mPas	543		575
Índice cromático DIN EN/ISO 6271	Hazen	54		12
Enturbiamiento DIN EN/ISO 7027	FNU	1,11		0,90
Observación		Permanece líquido a 5°C después de un almacenamiento durante 4 semanas	El aducto es una sustancia sólida cristalina	Permanece líquido a 5°C después de un almacenamiento durante 4 semanas

TMH-diol = 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexanodiol,

NPG = neopentilglcol (2,2-dimetilpropanodiol-1,3),

DBTL= dilaurato de dibutilestaño

Ejemplo 2: Formulaciones de barnices de acuerdo con el presente invento

Formulación de barniz

47,45 % en peso de Setalux 1767 (poliacrilato-poliol, de Nuplex Resins B.V., contenido de cuerpos sólidos 65 % en Solvent Naphtha)

5 30,8 % en peso de un aducto de IPMS (según los Ejemplos que aparecen en la Tabla 1)

0,3 % en peso de TEAB (benzoato de tetraetilamonio, catalizador, de Aldrich)

10,4 % en peso de acetato de butilo

10,4 % en peso de xileno

0,05 % en peso de TEGO® Glide 410 (copolímero de poliéter-polisiloxano, de Evonik Industries AG)

10 0,3 % en peso de Tinuvin® 292 (estabilizador HALS, de BASF S.E.)

0,3 % en peso de Tinuvin® 900 (absorbente de rayos UV, BASF S.E.)

Los barnices transparentes se producen mediante mezclado de los componentes mencionados en un recipiente cerrado con sistema de agitación a la temperatura ambiente.

15 Los barnices formulados poseen una viscosidad apta para inyectar (aproximadamente 20 segundos. DIN 4). Ellos se aplican mediante una modalidad de aplicación por inyección sobre chapas de acero fosfatadas (Gardobond 26S 60 OC, Fabricante: Chemetall, Alemania) y se endurecen o bien a la temperatura ambiente (TA) o durante 30 min a 60 °C en un horno con aire circulante. El espesor de capa de la película seca es de 30 - 40 µm.

20 Los revestimientos resultantes son muy brillantes en el caso de la utilización de los productos conformes al invento, están libres de recubrimientos superficiales y son estables frente a los productos químicos y a los arañazos. En el caso del producto no conforme al invento del Ejemplo 2 después del endurecimiento a la TA se obtiene una superficie mate mediante una formación de recubrimientos. Los resultados obtenidos se recopilan en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades de revestimientos

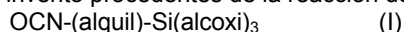
25

Diol de base	Dodecanodiol		TMH-diol		NPG			
	TA	30 min, 60°C	TA	30 min, 60°C	TA	30 min, 60°C		
Endurecimiento								
Embutición (EN ISO 1520) [mm]	No ensayable, puesto que hay un recubrimiento cristalino junto a la superficie	3,5	7,5	7,0	6,5	6,0		
Dureza de péndulo (König) [s]								
n 1 d		31	10	13	8	11		
n 2 d		49	18	34	87	109		
n 7 d		87	66	97	106	127		
Golpe de bola [In lbs] (DIN-EN-ISO 6272-1)	-	60	> 80	> 80	40	60		
Ensayo MEK [ASTM D 4752] (Dobles carreras, peso apoyado 1 kg)	-	> 150	> 150	> 150	> 150	> 150		

REIVINDICACIONES

1. Unos agentes de revestimiento que contienen

A) unos aductos conformes al presente invento procedentes de la reacción de compuestos de la Fórmula (I)



5 con compuestos de la Fórmula (II)



en las que alquilo significa unas cadenas de alquileo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono, los alcoxi significan, de manera simultánea o independientemente entre ellos, grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi, y R significa un radical alquileo o cicloalquileo ramificado con no más que 20 átomos de carbono, pudiendo R estar

10 sustituido con hidroxilo,

B) uno o varios componentes de agentes aglutinantes,

C) de 0,1 a 4 % en peso, referido a todas las proporciones de los componentes A) hasta E), de por lo menos un catalizador, siendo el catalizador C1) por lo menos un ácido carboxílico orgánico con un punto de fusión situado por encima de 60 °C y/o C2) por lo menos un carboxilato de tetraalquilamonio,

15 D) opcionalmente sustancias auxiliares y aditivas,

E) opcionalmente disolventes orgánicos.

2. Unos agentes de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados por que ellos son endurecibles a unas temperaturas de 20 hasta 100 °C.

3. Unos agentes de revestimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizados por que como componente B) se emplean poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos que contienen grupos hidroxilo con un índice de OH de 20 hasta 500 mg de KOH/g, determinado de acuerdo con la norma DIN 53240-2 y una masa molecular media de 250 hasta 6.000 g/mol.

4. Unos agentes de revestimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que el componente C2) se selecciona entre

25 formiato de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, propionato de tetrametilamonio, butirato de tetrametilamonio, benzoato de tetrametilamonio, formiato de tetraetilamonio, acetato de tetraetilamonio, propionato de tetraetilamonio, butirato de tetraetilamonio, benzoato de tetraetilamonio, formiato de tetrapropilamonio, acetato de tetrapropilamonio, propionato de tetrapropilamonio, butirato de tetrapropilamonio, benzoato de tetrapropilamonio,

30 formiato de tetrabutilamonio, acetato de tetrabutilamonio, propionato de tetrabutilamonio, butirato de tetrabutilamonio y/o benzoato de tetrabutilamonio.

5. Unas composiciones de revestimiento de metales y unas composiciones de revestimiento para revestir vidrio, materiales sintéticos o madera, que contienen agentes de revestimiento de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 4.