

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 773**

51 Int. Cl.:

C08G 18/16 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C09D 175/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.01.2013 PCT/EP2013/051350**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2013 WO13110712**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2013 E 13702603 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2807202**

54 Título: **Composición de material de recubrimiento catalizada por el complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc**

30 Prioridad:

25.01.2012 US 201261590350 P

25.01.2012 EP 12152406

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

15.12.2017

73 Titular/es:

BASF COATINGS GMBH (100.0%)

Glasuritstrasse 1

48165 Münster, DE

72 Inventor/es:

HSIEH, BING;

COUGHLIN, ROBERT D.;

RAVICHANDRAN, RAMANATHAN;

ABI-KARAM, FAROUK;

WESTHOFF, ELKE;

HOFFMANN, PETER;

MÖLLER, BERNADETTE y

SCHNIER, BENEDIKT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones :

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

ES 2 646 773 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 material de recubrimiento catalizada por el complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc

ESTADO DEL ARTE

5 La invención se refiere a composiciones de materiales de recubrimiento que comprenden un componente que contiene grupos isocianato, un componente que contiene grupos hidroxilo, y un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc, y también al uso de un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc como sistema catalizador para la reacción de uretano en composiciones de materiales de recubrimiento.

10 Los sistemas de poliuretanos de dos componentes se aplican ampliamente como pinturas, espumas, fibras, y sustancias para moldes no porosos. Donde los compañeros de reticulación son reactivos aún a la temperatura ambiente, el polímero se obtiene mezclando y luego haciendo reaccionar un componente que contiene grupos isocianato con un componente que contiene grupos hidroxilo. Aquí, la reacción del grupo isocianato con el grupo hidroxilo frecuentemente se cataliza por agregado de compuestos básicos, como por ejemplo aminas terciarias o compuestos que contienen grupos amidina. Algunos ejemplos de dichos compuestos son 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). Sin embargo, los compuestos organometálicos poseen una actividad catalítica marcadamente mayor, como por ejemplo dilaurato de dibutilestano o diversos carboxilatos de cinc. La cantidad de catalizador que se utiliza se determina por un lado de manera tal de asegurar una vida de procesamiento suficientemente prolongada para el área de aplicación, y por otro lado, de manera tal de obtener, lo antes posible después de la aplicación, un perfil de propiedades que sea suficiente para las operaciones subsiguientes. Para la reparación de automóviles es particularmente importante obtener una rápida resistencia que permita el montaje.

15 Los catalizadores a base de estaño bien conocidos del arte anterior, como por ejemplo el dilaurato de dibutilestano, dilaurato de dioctilestano, diacetato de dibutilestano, maleato de dibutilestano o diacetato de tetrabutilestannoxano, son catalizadores eficaces para la formación de la unión uretano, pero dichos compuestos son tóxicos. Debido a la toxicidad de muchos compuestos de estaño, durante un largo tiempo ya se han hecho intentos de encontrar catalizadores sustitutos que sean apropiados para las composiciones de materiales de recubrimiento.

25 Por lo tanto, el artículo "*Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction by Non-Tin Catalysts*" de Werner J. Blank, Z.A. He, y Ed. T. Hessell de King Industries Inc., describe alternativas para los catalizadores convencionales que contienen estaño, en base a diversas sales de metales y complejos de metales, como por ejemplo quelatos de circonio, quelatos de aluminio, y carboxilato de bismuto.

30 WO 2009/135600 describe catalizadores basados en carbenos N-heterocíclicos para la síntesis de poliuretanos. EP 1 460 094 describe catalizadores basados en sales de metales en conjunto con compuestos bicíclicos de aminas terciarias y una sal de amonio cuaternario. US 4,006,124 describe en general complejos de amidina de metales como catalizadores para la reacción de poliadición de isocianato. WO 2004/029121 divulga el uso de ácidos con una pKa de entre 2.8 y 4.5 como catalizadores para la reacción de uretano. Un problema común de todos dichos catalizadores es que como resultado de su uso ocurre ya sea un curado excesivamente lento del sistema de recubrimiento o bien un tiempo de trabajo más corto (tiempo de empleo útil). Además, varios de los catalizadores que se acaban de identificar causan decoloración en los materiales de recubrimiento o un subsiguiente amarilleamiento de los recubrimientos aplicados. Los compuestos de esta clase son inapropiados para los sistemas de barnices transparentes de alta calidad. Además, las publicaciones que se acaban de identificar también describen catalizadores que contienen cadmio y plomo, que debido a su toxicidad tampoco se pueden tomar en consideración como alternativas a los catalizadores a base de estaño. Los catalizadores a base de bismuto o circonio descritos en las publicaciones que se acaban de identificar son sensibles a la hidrólisis y por lo tanto solo se los debería diluir en el agente de curado. Además, debido a la sensibilidad a la hidrólisis, los sistemas de recubrimiento basados en catalizadores de bismuto y circonio, poseen una corta vida de estante.

45 Como ya se describió anteriormente, las aminas también pueden tener una actividad catalizadora sobre la reacción del poliuretano. Sin embargo, su tiempo de empleo útil es insuficiente para los procesos en el segmento de la reparación de automóviles. Debido a la alta presión de vapor de las aminas de baja masa molecular, las únicas aminas, si es que alguna, que se contemplan para esta aplicación son aquellas del tipo del diazabicycloundeceno (DBU) o el diazabicyclononeno (DBN). Sin embargo, el uso de dichas aminas, hace que se obtengan mezclas fuertemente coloreadas, y los sistemas de recubrimiento catalizados que se obtienen como resultado son propensos amarillearse de manera inaceptable.

55 US 2006/0036007 divulga complejos organometálicos como catalizadores para la reticulación de sistemas a base de poliuretano. Allí se describen en particular compuestos de cinc y amidina para la catálisis de la reacción de componentes que contienen grupos hidroxilo con componentes que contienen grupos isocianato. Se dice que dichos catalizadores están adsorbidos sobre sílice ahumada. En 2006/0247341 y US 2009/0011124, se utilizan complejos

5 de amidina y cinc de manera similar como catalizadores en sistemas de recubrimiento de poliuretano de 2 componentes. Se dice que dichos catalizadores son particularmente estables a la hidrólisis y para que también sean apropiados para utilizar en sistemas acuosos. Sin embargo, los sistemas catalizadores que se divulgan en dichos tres documentos no muestran suficientes propiedades de curado. Una comparación de la reactividad de dichos sistemas con los sistemas catalizados con estaño muestra que dichos catalizadores a base de cinc-amidina tienen peores propiedades de curado para una determinada vida de procesamiento.

10 EP 0882748 A2 divulga una combinación de productos químicos apropiada para prolongar el tiempo de empleo útil y acortar el tiempo de curado de una mezcla en pote de una composición termoendurecible que incluye un componente polimérico, es decir, un poliol; y un isocianato como componente reticulante. La combinación de productos químicos incluye un catalizador, tal como dilaurato de dibutil estaño; un ácido carboxílico o sulfónico; y un compuesto extendedor, como por ejemplo 2,4-pentanodiona.

US 2006/0036007 A1 tiene como objeto a complejos de cinc(II) con amidinas sustituidas, como por ejemplo (1-Metilimidazol)₂(2-etilhexanoato)₂ de Zn como catalizadores para la reacción de compuestos con isocianato y grupos funcionales hidroxilo para formar uretanos y/o poliuretanos.

15 El objeto en que se basa la invención es proveer sistemas de recubrimiento con catalizadores apropiados que no solo muestran un rápido curado del sistema sino también una larga vida de procesamiento. Además, los sistemas de recubrimiento permiten conferir al usuario la posibilidad de un rápido procesamiento adicional de las superficies/artículos recubiertos con los sistemas. Dichos sistemas, además, no muestran ningún cambio de color antes o después de curar. En la industria automotriz, en el área de los barnices de recubrimiento transparentes, en particular, los requerimientos que se exigen al color inherente de los sistemas son rigurosos. De esa manera, el catalizador no debe tener un color inherente, y, junto con los componentes de recubrimiento de uso habitual tampoco deben causar ninguna decoloración cuando el material de recubrimiento se mezcla o cura. Además, el catalizador se debería poder agregar al sistema de recubrimiento desde el principio. Sin embargo, si se mezcla el catalizador con los sistemas de recubrimiento desde el principio no debe haber ningún efecto adverso sobre la vida de estante de la composición de recubrimiento. Adicionalmente, el catalizador no debería ser sensible a la hidrólisis, porque, aún en los sistemas en solución orgánica, la concentración típicamente alta de grupos hidroxilo puede llevar a una reducción de la actividad del catalizador durante la vida de almacenamiento. Especialmente en el segmento de la reparación de automóviles, una vida de estante extremadamente larga aún a temperaturas relativamente altas es una ventaja.

30 Sorprendentemente se ha descubierto que el objeto de la invención se consigue por medio de una composición de material de recubrimiento que comprende

- por lo menos un componente (A) que contiene grupos polihidroxilo,
- por lo menos un componente (B) que contiene grupos poliisocianato,
- por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) con la fórmula general [Zn (1-metilimidazol)_n(2-etilhexanoato)₂], donde $n \geq 1$ a ≤ 2 , preferiblemente $n = 1$ o 2 ,
- 35 - por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S), en el cual el grupo carboxilo está conjugado con un sistema de electrones pi.

40 Como resultado del uso de un sistema catalizador que comprende por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) y por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S) en el cual el grupo carboxilo está conjugado con un sistema de electrones pi, en materiales de recubrimiento que tienen por lo menos un componente que contiene grupos poliisocianato y por lo menos un componente que contiene grupos polihidroxilo, los correspondientes sistemas de recubrimiento muestran excelentes propiedades de curado, la capacidad de poder realizar operaciones muy pronto, y una vida de procesamiento prolongada, y, además, dichos sistemas catalizadores no son sensibles a la hidrólisis y no causan ninguna decoloración o ni amarilleamiento del sistema de recubrimiento.

Descripción detallada

45 La presente invención se refiere a composiciones de materiales de recubrimiento que comprenden

- por lo menos un componente (A) que contiene grupos polihidroxilo,
- por lo menos un componente (B) que contiene grupos poliisocianato,
- por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) con la fórmula general [Zn (1-metilimidazol)_n(2-etilhexanoato)₂], donde $n \geq 1$ a ≤ 2 , preferiblemente $n = 1$ o 2 , y

ES 2 646 773 T3

- por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S), en el cual el grupo carboxilo está conjugado con un sistema de electrones pi.

5 Como el por lo menos un componente (A) que contiene grupos polihidroxi, es posible utilizar todos los compuestos conocidos por las personas con experiencia que tengan por lo menos dos grupos hidroxilo por molécula y sean oligoméricos y/o poliméricos.

Los polioles oligoméricos y/o poliméricos (A) preferidos tienen pesos moleculares promedio en masa $M_w > 500$ daltons, medidos usando cromatografía por permeación de gel (GPC) contra un estándar de poliestireno, preferiblemente de entre 800 y 100 000 daltons, más particularmente de entre 1000 y 50 000 daltons.

10 Se otorga una preferencia particular a los poliéster polioles, poliuretano polioles, polisiloxano polioles, poliacrilatos de polioles y/o polimetacrilatos de polioles, y también sus copolímeros.

Los polioles preferiblemente tienen un número de OH de entre 30 y 400 mg de KOH/g, más particularmente entre 100 y 300 mg de KOH/g. El número de hidroxilos (número de OH) indica la cantidad de mg de hidróxido de potasio que son equivalentes a la cantidad de ácido acético al que se une 1 g de la sustancia al realizar la acetilación.

15 Las temperaturas de transición vítrea, medidas usando mediciones por DSC de acuerdo con DIN-EN-ISO 11357-2, de los polioles son preferiblemente de entre -150 y 100°C , más preferiblemente entre -120°C y 80°C .

20 Los poliéster polioles apropiados se describen, por ejemplo, en EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640. Los poliuretano polioles se preparan preferiblemente por reacción de prepolímeros de poliéster polioliol con di- o poliisocianatos apropiados, y se describen en EP-A-1 273 640, por ejemplo. Los polisiloxano polioles apropiados se describen, por ejemplo, en WO-A-01 /09260, y los polisiloxano polioles que se citan allí se pueden emplear preferiblemente en combinación con otros polioles adicionales, más particularmente aquellos con temperaturas de transición vítrea relativamente altas.

25 Los poli(met)acrilatos de polioles que se prefieren especialmente de acuerdo con la invención son generalmente copolímeros y preferiblemente tienen pesos moleculares promedio en masa M_w de entre 1000 y 20 000 daltons, más preferiblemente entre 1500 y 10 000 daltons, en cada caso medidos usando cromatografía por permeación de gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

La temperatura de transición vítrea de los copolímeros es generalmente de entre -100 y 100°C , más particularmente entre -50 y 80°C (medidos usando mediciones por DSC de acuerdo con DIN-EN-ISO 11357-2).

Los poli(met)acrilatos de polioles preferiblemente tienen un número de OH de entre 60 y 250 mg de KOH/g, más particularmente entre 70 y 200 KOH/g, y también un número de ácido de entre 0 y 30 mg de KOH/g.

30 Los monómeros que se usan como bloques de construcción que contienen hidroxilo que se utilizan son preferiblemente acrilatos de hidroxialquilo y/o metacrilatos de hidroxialquilo, tales como, más particularmente, 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, y metacrilato de 3-hidroxibutilo, y también, en particular, acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo.

35 Como monómeros que se usan como bloques de construcción adicionales para los poli(met)acrilatos de polioles se prefiere usar acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, tal como, preferiblemente, 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 tert-butilo, metacrilato de tert-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 por ejemplo acrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo o, en particular, acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo.

40 Como monómeros que se usan como bloques de construcción adicionales para los poli(met)acrilatos de polioles es posible utilizar hidrocarburos vinilaromáticos, como por ejemplo viniltolueno, alfa-metilestireno o, en particular, estireno, amidas o nitrilos de ácido acrílico o metacrílico, ésteres vinílicos o vinil éteres, y también, en menores cantidades, en particular, ácido acrílico y/o metacrílico.

Como el componente (A) que contiene grupos polihidroxi se otorga preferencia al uso de resinas de poli(met)acrilatos de polioles y/o poliéster, más preferiblemente poli(met)acrilatos de polioles.

50 El por lo menos un componente (B) que contiene grupos poliisocianato es apto si posee poliisocianatos aromáticos,

alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos sustituidos o no sustituidos convencionales. Algunos ejemplos de poliisocianatos preferidos son los siguientes: 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos 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-tri-metilhexano, 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, diisocianatos 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 Bayer AG), diisocianatos de tetrametilxililo (por ejemplo, TMXDI® de American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Los Poliisocianatos preferidos son también los dímeros de biuret y los trímeros isocianurato de los diisocianatos mencionados anteriormente. En particular, los poliisocianatos preferidos (B) son 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, y diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo, sus dímeros de biuret y/o sus trímeros isocianurato y/o sus trímeros asimétricos tales como, por ejemplo, el trímero de HDI asimétrico que se puede obtener comercialmente con el nombre Desmodur® XP2410.

Además, sin embargo, también es posible usar los derivados convencionales de los poliisocianatos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos mencionados anteriormente con estructura carbodiimida, uretonimina, uretdiona, alofanato, biuret y/o isocianurato, y también prepolímeros que se obtienen haciendo reaccionar al poliisocianato con compuestos con hidrógenos que son reactivos con los grupos isocianato.

El componente (B) que contiene grupos poliisocianato puede estar presente en un solvente apropiado. Los solventes apropiados son aquellos que permiten una solubilidad suficiente del componente poliisocianato y están libres de grupos reactivos con los isocianatos. Algunos ejemplos de dichos solventes son acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, metil isobutil cetona, metil isoamil cetona, diisobutil cetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, diacetato de etilenglicol, butirolactona, 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, n-hexano, ciclohexano, nafta solvente, acetato de 2-metoxipropilo (MPA), y etoxipropionato de etilo.

Donde sea apropiado, y además del componente (A) que contiene grupos polihidroxilo, los materiales de recubrimiento de la invención pueden comprender además uno o más compuestos (C) que contienen grupos hidroxilo que son diferentes del componente (A). Dichos compuestos (C) preferiblemente son una fracción de entre 1 % y 20%, más preferiblemente de entre 1 % y 10%, muy preferiblemente de entre 1 % y 5%, en peso, en cada caso en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento.

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

Los polioles de bajo peso molecular que se utilizan son, por ejemplo, dioles, tales como, preferiblemente, etilenglicol, neopentil glicol, 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, y también polioles, tales como, preferiblemente, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilol hexano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol, y dipentaeritritol.

El componente (A) que contiene grupos polihidroxilo puede estar presente en un solvente apropiado. Los solventes apropiados son aquellos que permiten una solubilidad suficiente del componente polihidroxilado. Algunos ejemplos de dichos solventes son acetona, metil etil cetona, ciclohexanona, metil isobutil cetona, metil isoamil cetona, diisobutil cetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, diacetato de etilenglicol, butirolactona, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, etilal, butilal, 1,3-dioxolano, glicerol formal, benceno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, nafta solvente, acetato de 2-metoxipropilo (MPA), y etoxipropionato de etilo, y mezclas de los mismos. Además, los solventes también pueden portar grupos reactivos con los isocianatos. Algunos ejemplos de dichos solventes reactivos son aquellas que tienen un promedio de funcionalidad de por lo menos 1.8 en términos de grupos reactivos con los isocianatos. En esta memoria descriptiva, los solventes que son apropiados como diluyentes reactivos difieren del componente (A) que contiene grupos polihidroxilo y (C). Los solventes que son apropiados como diluyentes reactivos son monómeros y pueden ser, por ejemplo, diaminas de bajo peso molecular (por ejemplo, etilendiamina).

El por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) es un complejo de cinc(II) con los ligandos 1-metilimidazol y 2-etilhexanoato, con la fórmula general $[Zn (1\text{-metilimidazol})_n(2\text{-etilhexanoato})_2]$, donde $n \geq 1$ a ≤ 2 , preferiblemente $n = 1$ o 2 .

Para la invención también es esencial que la composición de recubrimiento comprenda por lo menos un ácido carboxílico monomérico (S) aromático, no sustituido o sustituido cuyo grupo carboxilo está conjugado con un sistema de electrones pi. El número de grupos carboxilo puede variar, pero los ácidos carboxílicos preferiblemente tendrán

- 5 un grupo carboxilo. Los ácidos carboxílicos monoméricos (S) aromáticos, no sustituidos o sustituidos preferiblemente tienen un peso molecular < 500 g/mol, más preferiblemente < 300 g/mol. Se prefiere usar ácidos carboxílicos monoméricos (S) aromáticos, no sustituidos o sustituidos que tengan una pKa de entre 2 y 5. La pKa corresponde al pH en el punto medio de equivalencia, donde el medio de la solución es preferiblemente agua. Si no es posible citar una pKa en agua para un ácido, entonces el medio que se selecciona es preferiblemente DMSO o bien otro medio apropiado en el cual el ácido sea soluble.
- 10 Los ácidos apropiados son ácidos monoméricos aromáticos monocarboxílicos y policarboxílicos, los correspondientes ácidos aromáticos monocarboxílicos y policarboxílicos sustituidos con alquilo y arilo, y también los correspondientes ácidos aromáticos monocarboxílicos y policarboxílicos que contienen hidroxilos, tales como, por ejemplo, ácido ftálico y ácido tereftálico, ácido ftálico y ácido tereftálico sustituidos con alquilo y/o arilo, ácido benzoico y ácido benzoico sustituido con alquilo y/o arilo, ácidos carboxílicos aromáticos con grupos funcionales adicionales tales como ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, ácido salicílico sustituido con alquilo y arilo o isómeros de los mismos, ácidos carboxílicos aromáticos policíclicos, como por ejemplo los isómeros del ácido naftalencarboxílico, y derivados de los mismos.
- 15 El material de recubrimiento preferiblemente comprende, como ácido carboxílico aromático monomérico (S), ácido benzoico, ácido tert-butylbenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y/o ácido acetilsalicílico, más preferiblemente ácido benzoico.
- 20 Donde los materiales de recubrimiento son materiales de un solo componente, los compuestos que contienen grupos poliisocianato (B) seleccionados son aquellos cuyos grupos isocianato libres están bloqueados con agentes bloqueantes. Los grupos isocianato pueden estar bloqueados, por ejemplo, con pirazoles sustituidos, en particular con alquil-pirazoles sustituidos, como por ejemplo 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol, 4-bromo-3,5-dimetilpirazol, y otros de ese tipo. Con particular preferencia, los grupos isocianato del componente (B) están bloqueados con 3,5-dimetilpirazol.
- 25 Los materiales de recubrimiento de dos componentes (2-K) que se prefieren en particular de acuerdo con la invención requieren la mezcla, poco antes de la aplicación del material de recubrimiento, de un componente del recubrimiento que comprende el compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo y también componentes adicionales, que se describen más adelante, con un componente del recubrimiento adicional que comprende al compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato y también, si se desea, además de los componentes que se describen más adelante, esta mezcla se realiza de la manera convencional; donde generalmente, el componente del recubrimiento que comprende el compuesto (A) comprende el complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) y también una porción de cualquier solvente presente.
- 30 Las fracciones en peso del componente (A) que contiene grupos polihidroxilo y, donde sea apropiado, de (C) y del componente (B) que contiene grupos poliisocianato preferiblemente se seleccionan de manera tal que la proporción entre los equivalentes molares de los grupos hidroxilo del compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo más, donde sea apropiado los de (C) y los grupos isocianato del componente (B) sea de entre 1:0.9 y 1:1.5, preferiblemente entre 1:0.9 y 1:1.1, más preferiblemente entre 1:0.95 y 1:1.05.
- 35 De acuerdo con la invención, es preferible usar materiales de recubrimiento que comprendan entre 30% y 80%, preferiblemente entre 50% y 70%, en peso, en cada caso en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento, de por lo menos un componente (A) que contiene grupos polihidroxilo, preferiblemente por lo menos un poliacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo y/o por lo menos un polimetacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo.
- 40 De manera similar, de acuerdo con la invención es preferible usar materiales de recubrimiento que comprendan entre 5% y 50%, preferiblemente entre 25% y 40%, en peso del componente (B) que contiene grupos poliisocianato, en cada caso en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento.
- 45 Los materiales de recubrimiento de la invención preferiblemente comprenden además por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) en una cantidad tal que el contenido de metal del complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc, en cada caso en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento, es de entre 35 y 2000 ppm, preferiblemente entre 35 y 1000 ppm, y más preferiblemente entre 100 y 1000 ppm.
- 50 Los materiales de recubrimiento de la invención preferiblemente comprenden además entre 0.2% y 15.0%, preferiblemente entre 0.5% y 8.0%, y más preferiblemente entre 0.5% y 5.0%, en peso, de por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S), donde los porcentajes en peso se dan en cada caso en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento.

Con preferencia particular, la composición del material de recubrimiento es un sistema de dos componentes donde el

por lo menos un componente (B) que contiene grupos poliisocianato se almacena separado del por lo menos un componente (A) que contiene grupos polihidroxilo y los componentes no se mezclan entre sí hasta poco antes del procesamiento.

5 En el caso de un sistema de dos componentes, el complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) y el ácido carboxílico aromático monomérico (S) se pueden incluir en ambos componentes, pero preferiblemente solo un componente comprende una de las mencionadas sustancias, y preferiblemente tanto el ácido carboxílico aromático monomérico (S) como el complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) se encuentran disueltos en el componente poliol.

10 Además, el 1-metilimidazol también puede estar disuelto en el componente poliol, y el componente bis(2-etilhexanoato) de cinc en el componente poliisocianato. En dicho caso, el complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) activo se forma *in situ* solo después de mezclar el componente poliisocianato y el componente poliol.

15 Los materiales de recubrimiento son preferiblemente materiales de recubrimiento no acuosos. Los materiales de recubrimiento pueden comprender solventes o se pueden formular como sistemas libres de solvente. Algunos ejemplos de solventes apropiados son los solventes que ya se han mencionado para el componente (A) que contiene grupos polihidroxilo y, donde sea apropiado, (C) y para el compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato. Preferiblemente, el o los solventes se utilizan en los materiales de recubrimiento de la invención en una cantidad tal que el contenido de sólidos del material de recubrimiento sea de por lo menos 50%, más preferiblemente por lo menos 60%, en peso.

20 Los materiales de recubrimiento de la invención pueden comprender adicionalmente entre 0% y 30%, preferiblemente entre 0% y 15%, en peso de una o más resinas amino y/o uno o más tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (E), en cada caso en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento.

25 Algunos ejemplos de tris(alcoxycarbonilamino)triazinas apropiada se dan en US-A-4 939 213, en US-A- 5 084 541, y en EP-A-0 624 577.

30 Algunos ejemplos de resinas amino (E) apropiadas son todas las resinas amino que típicamente se utilizan en el sector de la industria de recubrimientos, donde las propiedades de las composiciones de recubrimiento que se obtienen como resultado se pueden controlar a través de la reactividad de la resina amino. Las resinas son productos de condensación de aldehídos, más preferiblemente formaldehído, y, por ejemplo, urea, melamina, guanamina, y benzoguanamina. Las resinas amino comprenden grupos alcohol, preferiblemente grupos metilol, generalmente algunos de los cuales, o preferiblemente todos ellos, están eterificados con alcoholes. Se usan en particular resinas amino eterificadas con alcoholes inferiores. Se otorga preferencia al uso de resinas amino eterificadas con metanol y/o etanol y/o butanol, algunos de cuyos ejemplos son los productos que se pueden obtener comercialmente con los nombres Cymel®, Resimene®, Maprenal® y Luwipal®.

35 Las resinas amino (E) son compuestos establecidos desde hace mucho tiempo y se los describe en detalle, por ejemplo, en la solicitud de patente norteamericana US 2005/0182189 A1, página 1, párrafo , a página 4, párrafo .

40 La mezcla aglutinante de la invención y/o el material de recubrimiento de la invención pueden comprender además por lo menos un aditivo de recubrimiento (F) de uso habitual y conocido en cantidades eficaces, es decir, en cantidades de preferiblemente hasta 30%, más preferiblemente hasta 25%, y más particularmente hasta 20%, en peso, en cada caso en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento.

Algunos ejemplos de aditivos de recubrimiento (F) apropiados son los siguientes:

- especialmente absorbentes de radiación ultravioleta;
- especialmente estabilizantes ante la luz tales como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
- secuestrantes de radicales libre;
- 45 - aditivos deslizantes;
- inhibidores de polimerización,
- desespumantes;

- diluyentes reactivos diferentes de los componentes (A) y (C), más particularmente diluyentes reactivos que se tornan reactivos solo por reacción con otros constituyentes y/o con agua, como por ejemplo Incozol o ésteres del ácido aspártico, por ejemplo;
- 5 - agentes humectantes diferentes de los componentes (A) y (C), como por ejemplo siloxanos, compuestos que contienen flúor, ésteres monocarboxílicos, ésteres fosfóricos, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros, o poliuretanos;
- promotores de adherencia,
- agentes de control del flujo;
- asistentes formadores de película tales como los derivados de celulosa,
- 10 - cargas tales como, por ejemplo, nanopartículas basadas en dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio, para más detalles, se refiere al lector a: Römpf Lexikon "Lacke und Druckfarben", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- aditivos para el control de la reología diferentes de los componentes (A) y (C), como por ejemplo los aditivos que se conocen de las patentes WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945;
- 15 micropartículas poliméricas reticuladas, de la clase que se divulga en EP-A-0 008 127, por ejemplo; inorgánico filossilicatos tales como silicatos de aluminio y magnesio, filossilicatos de sodio-magnesio y sodio-magnesio-flúor-litio del tipo de la montmorillonita; sílices tales como Aerosils®; o polímeros sintéticos con grupos iónicos y/o asociativos, como por ejemplo poli(met)acilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinil pirrolidona, copolímeros de anhídrido estirenomaleico o anhídrido etileno maleico y sus derivados, o uretanos o poliacrilatos etoxilados modificados
- 20 hidrofóbicamente;
- ignífugos.

En particular, se prefieren los materiales de recubrimiento que comprenden

- entre 50% y 70% en peso, en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento, de por lo menos un poliacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo y/o por lo menos un polimetacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo,
 - 25 entre 25% y 40% en peso, en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento, del compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato,
 - entre 0% y 10% en peso, en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento, del componente que contiene grupos hidroxilo (C),
 - 30 entre 0.5% y 5.0% en peso, en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento, de por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S),
 - entre 0% y 15% en peso, en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento, de una o más resinas amino y/o uno o más tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (E), y
 - 35 entre 0% y 20% en peso, en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento, de por lo menos un aditivo de recubrimiento (F) de uso habitual y conocido
- y
- que comprende por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) en una cantidad tal que el contenido de metal del complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc, en cada caso en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento, es de entre 100 y 1000 ppm.

- 40 En una forma de realización adicional de la invención, la mezcla aglutinante o el material de recubrimiento de la invención pueden comprender además otros pigmentos y/o cargas y pueden servir para producir capas de recubrimiento superior pigmentadas y/o subcapas o imprimación-preparaciones de superficies pigmentadas, más particularmente capas de recubrimiento superior pigmentadas. Las personas con experiencia conocen los pigmentos y/o cargas que se utilizan para dichos propósitos. Los pigmentos típicamente se utilizan en una cantidad tal que la
- 45 proporción de pigmento a aglutinante es de entre 0.05:1 y 1.5:1, en cada caso en base al contenido de aglutinante del material de recubrimiento.

5 La invención provee además el uso según la invención de un sistema catalizador que comprende por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) y por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S) en el cual el grupo carboxilo está conjugado con un sistema de electrones pi para la catálisis de la reacción de uretano en composiciones de materiales de recubrimiento que comprenden por lo menos un componente que contiene grupos poliisocianato y por lo menos un componente que contiene grupos polihidroxilo. El sistema catalizador es notable para el uso combinado del por lo menos un complejo [cinc(1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato)] (D) y el por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S) en el cual el grupo carboxilo está conjugado con un sistema de electrones pi. La reacción catalizada se realiza preferiblemente a entre 20 y 60°C. Las composiciones de materiales de recubrimiento preferiblemente comprenden al por lo menos un componente (A) que contiene grupos polihidroxilo descrito anteriormente y al por lo menos un componente (B) que contiene grupos poliisocianato.

15 Los materiales de recubrimiento de la invención se pueden aplicar mediante todos los métodos de aplicación de uso habitual, como por ejemplo por aspersión, recubrimiento con cuchilla, esparciendo, por vertido, por inmersión, por impregnación, por goteo o con rodillos, por ejemplo. En el transcurso de dicha aplicación, el sustrato que se va a recubrir puede estar en reposo, y el equipo o sistema aplicador se puede mover. Como alternativa, el sustrato que se va a recubrir, más particularmente un espiral, se puede mover, dejando al sistema aplicador en reposo con relación al sustrato o se pueden mover apropiadamente.

20 Se otorga preferencia al empleo de métodos de aplicación por aspersión, tales como, por ejemplo, aspersión con aire comprimido, aspersión sin aire, por rotación a alta velocidad, aplicación por aspersión electrostática (ESTA), solo o junto con aplicación por pulverización en caliente tal como, por ejemplo, aplicación por pulverización con aire caliente.

25 Como los recubrimientos de la invención que se producen con los materiales de recubrimiento de la invención también se adhieren de manera sobresaliente a acabados de recubrimiento electrostático ya curados, acabados para preparación de superficies, acabados de recubrimiento de base o acabados de barniz transparente de uso habitual y conocidos, los mismos son apropiados de manera sobresaliente no solo para utilizar en acabados en la industria automotriz OEM (en línea de producción) sino también para la reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de partes que se instalan en o sobre automóviles y/o para el recubrimiento de vehículos utilitarios.

30 Los materiales de recubrimiento de la invención aplicados se pueden curar después de cierto tiempo de reposo. El tiempo de reposo sirve, por ejemplo, para que las películas de recubrimiento fluyan y se desvolatilicen o para la evaporación de constituyentes volátiles tales como los solventes. Se puede contribuir al tiempo de reposo y/o se lo puede acortar usando temperaturas elevadas y/o reduciendo la humedad atmosférica, con la condición de que esto no cause ningún daño a las películas de recubrimiento ni cambios en las mismas, como por ejemplo una reticulación completa prematura.

35 El método no presenta peculiaridades en lo que respecta al curado térmico de los materiales de recubrimiento; en vez de eso, este curado sucede de acuerdo con los métodos de uso habituales y conocidos tales como por calentamiento en un horno de aire forzado o por irradiación con lámparas IR. Aquí, el curado térmico también se puede realizar en etapas. Otro método de curado preferido es usar radiación de infrarrojo cercano (NIR).

40 El curado térmico se realiza de manera ventajosa a una temperatura de entre 20 y 200°C durante un tiempo de entre 1 minuto y 10 horas, aunque se pueden emplear también tiempos de curado más prolongados a bajas temperaturas. Para la reparación de automóviles y para pintar las partes de plástico, y también para el acabado de vehículos utilitarios, es usual emplear temperaturas relativamente bajas, que preferiblemente son de entre 20 y 80°C, más preferiblemente entre 20 y 60°C.

45 Los materiales de recubrimiento de la invención son apropiados para cualquier clase de recubrimiento, como por ejemplo para recubrimientos electrostáticos, recubrimientos de espirales, barnices para alambres, y acabados para automóviles, como materiales de recubrimiento en polvo, al solvente, libres de solvente, y acuosos. Los materiales de recubrimiento se utilizan preferiblemente como recubrimiento de alta calidad sobre artículos de cualquier clase donde no es posible secar los recubrimientos a altas temperaturas debido a razones ya sea de naturaleza técnica o económica. Dichos sistemas se emplean en recubrimientos de imprimación y también en sistemas de recubrimiento superior. Dichos sistemas de recubrimiento superior pueden ser pigmentados o bien se pueden emplear como sistemas sin pigmentar (= barnices de recubrimiento transparentes). Con preferencia particular, las composiciones de materiales de recubrimiento de la invención se utilizan en la reparación de automóviles, preferiblemente como acabados de recubrimiento superior para automóviles (sólido + CC).

55 Los materiales de recubrimiento de la invención son muy apropiados para utilizar como recubrimientos y acabados decorativos, protectores y/o de efecto en la carrocería de medios de transporte (más particularmente vehículos a motor, como por ejemplo motocicletas, autobuses, camiones o automóviles) o de partes de los mismos; del interior y exterior de edificios; de muebles, ventanas, y puertas; de sustancias plásticas para moldes, más particularmente discos compactos y ventanas; de pequeñas partes industriales, de espirales, recipientes, y envases; de artículos de

línea blanca; de películas; de componentes ópticos, eléctricos, y mecánicos; y también de material de vidrio y artículos de uso diario.

5 Por lo tanto, los materiales de recubrimiento de la invención se pueden aplicar, por ejemplo, a un sustrato sin recubrir o recubierto de antemano, donde los materiales de recubrimiento de la invención o bien están pigmentados o sin pigmentar. Los materiales de recubrimiento y acabados de la invención, más particularmente los acabados de barniz transparente, se emplean más particularmente en el campo particularmente exigente en los aspectos tecnológicos y estéticos del acabado OEM para automóviles y para el recubrimiento de partes de plástico para instalar en carrocerías de automóviles o sobre las mismas, más particularmente para carrocerías de automóviles de gama alta, tales como, por ejemplo, para producir techos, portones traseros, carenados de motores, guardafangos, 10 parachoques, alerones, molduras, molduras protectoras, accesorios decorativos de los laterales, y otros de ese tipo, y también para la reparación de automóviles y para el acabado de vehículos utilitarios, tales como, por ejemplo, de camiones, vehículos para la construcción con orugas, como por ejemplo camiones grúa, palas mecánicas, y mezcladoras de concreto, autobuses, vehículos ferroviarios, barcos, aeronaves, y también equipos agrícolas tales como tractores y combinados, y partes de los mismos.

15 Las partes de plástico típicamente están compuestas de ASA (acrilonitrilo-estireno-acrilato), policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, poli(metacrilatos de metilo) o poli(metacrilatos de metilo) con propiedades de impacto modificadas, más particularmente de mezclas de ASA y policarbonatos, preferiblemente se utilizan con una fracción de policarbonato > 40%, más particularmente > 50%.

20 ASA se refiere generalmente a los polímeros de estireno-acrilonitrilo con propiedades de impacto modificadas donde en los cauchos el poli(acrilato de alquilo) en una matriz de copolímero, en particular, de estireno y acrilonitrilo, hay presentes copolímeros injertados de compuestos vinilaromáticos, más particularmente estireno, y de cianuros de vinilo, más particularmente acrilonitrilo.

25 De una manera particularmente preferible, los materiales de recubrimiento de la invención se utilizan en métodos de recubrimiento multietapas, más particularmente en métodos que incluyen primero aplicar una película de recubrimiento de base pigmentado a un sustrato sin recubrir o recubierto de antemano y luego de eso, recubrir con el material de recubrimiento de la invención. Por lo tanto, la invención también provee un efecto de recubrimiento múltiple y/o sistemas de recubrimiento coloreados que comprenden por lo menos una película de recubrimiento de base pigmentado y, dispuesta sobre la misma, por lo menos una película de barniz transparente, donde dichos sistemas preferiblemente tienen una película de barniz transparente que se produce con el material de recubrimiento 30 de la invención.

35 Se pueden usar no solo recubrimientos de base cuya viscosidad se puede reducir con agua sino también recubrimientos de base basados en solventes orgánicos. Los recubrimientos de base apropiados se describen, por ejemplo, en EP-A-0 692 007 y los documentos que se citan allí en la columna 3, líneas 50 y siguientes. Preferiblemente, una vez aplicados, los recubrimientos de base primero se secan, lo que significa que de la película del recubrimiento de base se eliminan por lo menos parte del solvente orgánico y/o el agua en una fase de evaporación. El secado se realiza preferiblemente a temperaturas entre la temperatura ambiente y 80°C. Después de realizar el secado, se aplica el material de recubrimiento de la invención. Luego, el acabado en dos capas preferiblemente se hornea, en las condiciones que se emplean en el acabado OEM para automóviles, a 40 temperaturas entre 20 y 200°C durante un tiempo de entre 1 minuto y 10 horas, aunque en el caso de las temperaturas que se emplean para la reparación de automóviles, que son generalmente de entre 20 y 80°C, más particularmente entre 20 y 60°C, se pueden emplear tiempos de curado más prolongados.

45 En otra forma de realización preferida de la invención, el material de recubrimiento de la invención se utiliza como barniz transparente para el recubrimiento de sustratos plásticos, más particularmente de partes de plástico para instalar en otros artículos o sobre los mismos. Dichas partes de plástico preferiblemente se recubren de manera similar con un método de recubrimiento multietapas, que incluye aplicar primero una película de recubrimiento de base pigmentado, a un sustrato sin recubrir o recubierto de antemano o a un sustrato que ha sido pretratado para mejorar la adherencia de los recubrimientos subsiguientes (por ejemplo, mediante un tratamiento con llamas, corona o tratamiento con plasma del sustrato), y luego de dicha aplicación, aplicar un recubrimiento con el material de recubrimiento de la invención.

50 La invención se refiere además a recubrimientos que se producen con las composiciones de materiales de recubrimiento de la invención o que se producen usando en combinación un sistema catalizador que comprende por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) y por lo menos un ácido carboxílico aromático (S) en el cual el grupo carboxilo está conjugado con un sistema de electrones pi. Dichos recubrimientos se pueden utilizar preferiblemente en el sector automotriz. Los recubrimientos también pueden servir para producir sistemas de 55 pintura de recubrimientos múltiples. Por lo tanto, la invención describe además sistemas de recubrimiento múltiple que comprenden por lo menos un recubrimiento de la invención. Los sistemas de recubrimiento múltiple son preferiblemente acabados para automóviles.

La presente invención se ilustra haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

Cromatografía por permeación de gel (GPC)

- 5 La cromatografía por permeación de gel se llevó a cabo a 40°C usando una bomba de cromatografía líquida de alta presión y un detector por índice de refracción. El eluyente que se utilizó fue tetrahidrofurano, con un caudal de elución de 1 ml/min. La calibración se llevó a cabo por medio de estándares de poliestireno. Se estimaron el peso molecular promedio en número Mn, el peso molecular promedio en masa Mw, y Mp, donde el índice de polidispersidad Mp se calcula a partir de $Mp = Mw/Mn$.

Número de hidroxilos/número de ácido:

- 10 El número de hidroxilos se calcula mediante la fracción de componentes con funcionalidades OH que se utiliza y se expresa en mg de KOH por gramo de sólidos de resina. El número de hidroxilos (número de OH) indica la cantidad de mg de hidróxido de potasio equivalente a la cantidad de ácido acético al que se une 1 g de la sustancia al realizar la acetilación. El número de ácido indica aquí la cantidad de mg de hidróxido de potasio que se consume al neutralizar 1 g del respectivo compuesto (DIN EN ISO 2114). Este análisis se realiza con solución etanólica de hidróxido de potasio. Para detectar la cantidad de anhídridos sin reaccionar se realiza una titulación comparativa adicional con solución acuosa de hidróxido de potasio. Mediante este procedimiento para detectar anhídridos sin reaccionar que se puede realizar igual que en condiciones acuosas, es posible encontrar ambos grupos ácidos del anhídrido.

Determinación de sólidos

- 20 Se pesan aproximadamente 1 g de muestra en una tapa de hojalata. Después de agregar aproximadamente 3 ml de acetato de butilo, la muestra se seca en un gabinete de secado a 130°C durante 60 minutos, se enfría en un desecador, y luego se vuelve a pesar. El residuo corresponde a la fracción de sólidos.

Determinación del contenido de aglutinante

- 25 La fracción de aglutinante se refiere en cada caso a la fracción de la composición de recubrimiento que es soluble en tetrahidrofurano (THF), antes de la reticulación. Para su determinación, se pesa una pequeña muestra (P), se disuelve en entre 50 y 100 veces la cantidad de THF, se eliminan los constituyentes insolubles por filtración, el THF se separa por evaporación, y luego se estiman los sólidos de los constituyentes que anteriormente se habían disuelto en THF secando a 130°C durante 60 minutos, enfriando en un desecador, y luego repitiendo la pesada. El residuo corresponde al contenido de aglutinante de la muestra (P).

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

- 35 Se dobla una cinta de aluminio con un espesor de aproximadamente 0,5 mm, una anchura de 2,5 cm y una longitud de 11 cm, en un ángulo de 110° de modo que se forma una superficie de 2,5 X 2,5 cm. El lado largo de la lámina se dobla aproximadamente 15° por otros 2,5 cm de manera que la lámina sea mantenida justo en equilibrio por un peso de 5 g colocado en el centro sobre la superficie cuadrada. Para la medición de la no adherencia según ZTT, la lámina doblada se coloca sobre la película de laca y se coloca un peso de 100 g durante 30 s. Después de retirar el peso la laca se considera sin adherencia cuando la lámina doblada cae dentro de los 5 s. Se repite la prueba con intervalos de 15 minutos. Antes de usar la prueba, se evalúa cualitativamente al tacto la adherencia de la película de laca. En el caso de pruebas a temperaturas más altas, se las placas de prueba mantienen a la temperatura ambiente 10 minutos antes del comienzo de la prueba, para enfriarlas.

- 40 Prueba de impresión:

- 45 Mediante un aplicador de 100 micrómetros se esparce la película de laca sobre una placa de vidrio. Después de secar durante 30 minutos a 60°C, dentro de los 10 minutos después de retirar del horno, la placa de vidrio se coloca sobre una balanza de laboratorio comercial. Luego, se carga la película durante 20 s con un peso de 2 kg haciendo presión con el dedo pulgar. Se repite esta prueba cada 10 minutos. Para películas de laca que aún están evidentemente blandas o pegajosas se espera primero hasta que la película de laca haya alcanzado una dureza y una no adherencia suficientes. La valoración de la prueba se realiza después de un tiempo de almacenamiento de 24 horas. Para ello la superficie de la laca se limpia con una solución acuosa de tensoactivo (detergente comercial) y un paño suave, para eliminar las marcas de grasa. El recubrimiento se considera satisfactorio cuando sobre la película de laca no es visible ninguna huella del dedo. Esta prueba es una medida de la estabilidad de la adherencia a las piezas en las reparaciones, es decir cuanto menos tiempo haya demorado la película de laca en alcanzar su resistencia después del secado forzado, más pronto pueden iniciarse los trabajos de ensamble (o bien los trabajos

de desensamblable para eliminar el enmascaramiento de los adhesivos) sobre la carrocería reparada.

Registrador del tiempo de secado:

5 El recubrimiento se esparce sobre placas de vidrio con dimensiones de 280 mm x 25 mm con ayuda de un aplicador de 100 micrómetros. Con ayuda del registrador de tiempo Byk-Dry sobre la película se arrojan agujas con una determinada velocidad. Se evalúan 3 fases diferentes, así como la longitud total (es decir, la suma de la fase 1 + fase 2 + fase 3) de la huella.

Fase 1: la huella de la aguja se vuelve a cerrar

Fase 2: la huella de agua produce un surco profundo en la película de recubrimiento

Fase 3: la aguja deteriora la película sólo superficialmente

10 La evaluación se hace siempre contra un estándar.

Mezcla de base:

15 Se mezclan agitando 86,4 g de un poliacrilato que contiene estireno (al 62% en nafta solvente /EEP/MIBK (20/46/34)) con un peso molecular de 1600 - 2200 (Mn) y 4000 - 5000 (Mw), un número de ácido medido de 12-16 mg KOH/g, un número de OH (OHN) de aproximadamente 130 mg KOH/g (sólidos de resina) y una viscosidad de la solución al 60% en acetato de butilo de 200 - 400 mPa.s, medida con un viscosímetro rotativo (Brookfield CAP 2000, husillo 3, 1000 RPM), con 6,4 g de metilisobutilcetona, 2,2 g de una mezcla protectora contra la luz comercial que consiste en agentes protectores contra la luz UV y HALS así como 0,15 g de un agente de control de la fluidez comercial a base de un poliacrilato, hasta obtener una mezcla homogénea. Donde se indica, a esta mezcla se le agrega el correspondiente catalizador, que se mezcla con agitación. Cuando se utiliza ácido benzoico, el mismo se disuelve en la mezcla de mezcla de base como un sólido, con agitación. Para el ajuste de la viscosidad, además se agregan 1.0 parte de metil isobutil cetona y 2.80 partes de acetato de butilo.

20

Solución de agente de curado:

25 En una mezcla de 6.38 partes de xileno, 9.238 partes de acetato de butilo, 1.86 partes de etoxipropionato de etilo, 8.68 partes de metil isobutil cetona, y 0.310 parte de un agente de control de la fluidez comercial basado en un poliacrilato (55% en nafta solvente), se disuelven 34.70 g de diisocianato de hexametileno (HDI) trimerizado que contiene grupos isocianurato y con un contenido de isocianato del 22.0%, en base al diisocianato de hexametileno trimerizado libre de solvente.

Catalizadores

Solución de catalizador K1:

30 Se disuelven 16.22 g de bis(2-etilhexanoato) de cinc(II) en 5 g de acetato de butilo. Se agregan lentamente gota a gota 3.78 g de 1-metilimidazol. Después de haber cedido la reacción exotérmica, se continúa con la agitación a 60°C durante otros 30 minutos. Esto da una solución amarillenta viscosa con un contenido de cinc del 11.7%.

Solución de catalizador K2:

35 Se disuelven 13.64 g de bis(2-etilhexanoato) de cinc(II) en 5 g de acetato de butilo. Se agregan lentamente gota a gota 6.36 g de 1-metilimidazol. Después de haber cedido la reacción exotérmica, se continúa con la agitación a 60°C durante otros 30 minutos. Esto da una solución amarillenta viscosa con un contenido de cinc del 9.6%.

Síntesis de hemiéster de ácido ftálico (P):

40 Se calientan 163 g de anhídrido ftálico y 86,12 g de butanol a 80°C bajo una atmósfera de gas nitrógeno en un balón de vidrio de tres bocas equipado con un agitador y columna de reflujo. Después de un tiempo de reacción de 8h, se separa por filtración un precipitado blanco. La solución transparente que se obtiene como resultado contiene, de acuerdo con el análisis por IR, ácido ftálico, hemiéster y di-éster de ácido ftálico. Se detecta que el número de ácido de la mezcla es de 510mg de KOH/g.

Procedimiento experimental:

Los componentes adicionales tales como ácido benzoico y soluciones de catalizador se disuelven en la mezcla de

ES 2 646 773 T3

- base. Después de una agitación suave, se obtienen soluciones transparentes. Para implementar los experimentos, se introduce la mezcla de base y se agrega el agente de curado. La solución se homogeneiza por agitación. Para las mediciones de viscosidad, se realiza el ajuste a la viscosidad especificada por agregado de solvente. Para los ensayos de pintura en vidrio, no se realiza el ajuste de la viscosidad. Para la prueba de secado, se esparce la película de recubrimiento usando un aplicador de cuatro lados de 100 micrómetros sobre placas de vidrio para producir un espesor de película de 30 - 35 micrómetros. Para las pruebas con el péndulo de dureza, la película se vierte sobre placas de vidrio, y antes de estimar la dureza de la película por la prueba de König, se mide el espesor de la película aplicada en la marca (DIN 50933). Para las pruebas en las que se usa un registrador del tiempo de secado, la muestras se esparcen de manera similar usando un aplicador de cuatro lados de 100 micrómetros sobre tiras de vidrio apropiadas con una longitud de aproximadamente 280 mm y un ancho de aproximadamente 25 mm; donde los espesores de película que se consiguen de esa manera son de 30 - 35 micrómetros.

Resultados de los experimentos:

Catalizador K1

| Designación | C1 | C2 | I1 | I2 | I3 | I4 | I5 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mezcla de base | 98.97 | 98.97 | 98.97 | 98.97 | 98.97 | 98.97 | 98.97 |
| Dilaurato de dibutilestano | 0.067 | | | | | | |
| Ácido benzoico | 1.610 | | 0.805 | 1.610 | 1.610 | 1.610 | |
| Hemíster ftálico, mezcla P | | | | | | | 1,788 |
| K1 | | 0.110 | 0.110 | 0.110 | 0.055 | 0.028 | 0.028 |
| | | | | | | | |
| Solución de agente de curado | 61.17 | 61.17 | 61.17 | 61.17 | 61.17 | 61.17 | 61.17 |
| Contenido de metal [ppm] | 135 | 145 | 145 | 145 | 75 | 35 | 35 |

15 Resultados

| | | | | | | | |
|---|-----|-----|----|-----|-----|-----|----|
| Tiempo de empleo útil DIN 4 [s] | | | | | | | |
| directamente | 19 | 18 | 18 | 20 | 19 | 19 | 21 |
| después de 1 h | 23 | 20 | 20 | 23 | 21 | 20 | 24 |
| después de 2h | 36 | 21 | 23 | 28 | 25 | 23 | 31 |
| después de 3h | 78 | 24 | 28 | 38 | 33 | 26 | 45 |
| después de 4h | | 29 | 39 | 64 | 56 | 34 | |
| Pegajosidad ZAPON | | | | | | | |
| 30 min 60°C/10 min Tamb. [min] | 10 | 120 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| | | | | | | | |
| Amortiguación del péndulo König en oscilaciones | | | | | | | |
| 23°C Tamb. después de 1 d | 100 | 100 | 58 | 111 | 107 | 109 | 70 |

ES 2 646 773 T3

| | | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|-----|
| 23°C Tamb. después de 2d | 133 | 140 | 80 | 141 | 143 | 143 | 83 |
| 23°C Tamb. después de 7d | 126 | 151 | 87 | 143 | 146 | 148 | 95 |
| 30 min 60°C después de 1d | 121 | 90 | 124 | 135 | 135 | 129 | 78 |
| 30 min 60°C después de 2d | 138 | 140 | 147 | 147 | 143 | 135 | 84 |
| 30 min 60°C después de 7d | 145 | 149 | 151 | 151 | 149 | 147 | 87 |
| Registrador del tiempo de secado | | | | | | | |
| Longitud total del rastro del rayón [cm] | 21.2 | 29.7 | 20.4 | 20.1 | 22.7 | 29.5 | 21 |
| Registrador del tiempo de secado | | | | | | | |
| Fase 1 [cm] | 3.8 | 7.2 | 4.9 | 8.1 | 7.1 | 7.6 | 8 |
| Fase 2 [cm] | 3.3 | 14.6 | 11.2 | 6 | 9.3 | 14.7 | 3,5 |
| Fase 3 [cm] | 13.1 | 7.9 | 4.3 | 6 | 6.3 | 7.2 | 9,5 |
| Prueba de impresión - 30 min 60°C (la impresión ya no era visible después de [h]) | 0 | > 6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1,5 |

Catalizador K2

| Designación | C3 | I5 | I6 | I7 | I8 | I9 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Mezcla de base | 98.97 | 98.97 | 98.97 | 98.97 | 98.97 | 98.97 |
| Dilaurato de dibutilestano | | | | | | |
| Ácido benzoico | | 0.805 | 1.610 | 1.610 | 1.610 | 1.610 |
| Hemíéster ftálico, mezcla P | | | | | | 1,788 |
| K2 | 0.130 | 0.130 | 0.130 | 0.070 | 0.035 | 0.035 |
| | | | | | | |
| Solución de agente de curado | 61.17 | 61.17 | 61.17 | 61.17 | 61.17 | 61.17 |
| Contenido de metal [ppm] | 145 | 145 | 145 | 75 | 35 | 35 |

Resultados

| | | | | | | |
|---------------------------------|----|----|----|----|----|----|
| Tiempo de empleo útil DIN 4 [s] | | | | | | |
| directamente | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 20 |
| después de 1h | 18 | 19 | 20 | 20 | 20 | 22 |
| después de 2h | 20 | 21 | 23 | 22 | 22 | 25 |

ES 2 646 773 T3

| | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|
| después de 3h | 21 | 24 | 28 | 26 | 25 | 28 |
| después de 4h | 23 | 27 | 35 | 30 | 28 | 33,5 |
| Pegajosidad ZAPON | | | | | | |
| 30 min 60°C/10 min Tamb. [min] | 200 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Amortiguación del péndulo König en oscilaciones | | | | | | |
| 23°C Tamb. después de 1 d | 56 | 77 | 89 | 91 | 55 | 77 |
| 23°C Tamb. después de 2d | 139 | 141 | 134 | 139 | 79 | 87 |
| 23°C Tamb. después de 7d | 150 | 148 | 142 | 144 | 82 | 92 |
| 30 min 60°C después de 1d | 79 | 113 | 126 | 123 | 117 | 81 |
| 30 min 60°C después de 2d | 140 | 145 | 148 | 145 | 154 | 86 |
| 30 min 60°C después de 7d | 151 | 151 | 151 | 151 | 151 | 91 |
| Registrador del tiempo de secado | | | | | | |
| Longitud total del rastro del rayón [cm] | 29.8 | 29.8 | 24.8 | 29.6 | 29.6 | 28,7 |
| Registrador del tiempo de secado | | | | | | |
| Fase 1 [cm] | 5.7 | 8.2 | 7.1 | 7.6 | 6.5 | 11 |
| Fase 2 [cm] | 17 | 9.4 | 7.6 | 9.4 | 7.5 | 5,6 |
| Fase 3 [cm] | 7.1 | 12.2 | 10.1 | 12.6 | 15.6 | 12,1 |
| Prueba de impresión - 30 min 60°C (la impresión ya no era visible luego de [h]) | > 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,5 |

5

En los experimentos es evidente que, mediante la combinación de los complejos (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc mencionados anteriormente la resistencia que permita el montaje se puede obtener significativamente antes con el ácido benzoico que sin el ácido benzoico. Además, también es evidente que al variar las cantidades de ácido benzoico y catalizador de cinc es posible optimizar la dureza y obtener un muy buen tiempo hasta la resistencia que permita el montaje y un óptimo tiempo de empleo útil. Además, se muestra que la mezcla de hemiéster ftálico influye sobre la dureza. Los bajos valores con el péndulo de dureza son causados por un bajo contenido de butanol y por otro lado, en el sistema de recubrimiento el éster butílico de ácido ftálico puede actuar como plastificante.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de material de recubrimiento que comprende
 - por lo menos un componente (A) que contiene grupos polihidroxilo,
 - por lo menos un componente (B) que contiene grupos poliisocianato,
- 5 - por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) con la fórmula general $[Zn(1\text{-metilimidazol})_n(2\text{-etilhexanoato})_2]$, donde $n \geq 1$ a ≤ 2 , y
 - por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S), en el cual el grupo carboxilo está conjugado con un sistema de electrones pi.
- 10 2. La composición del material de recubrimiento según se reivindica en la reivindicación 1, en la cual, como el por lo menos un componente (A) que contiene grupos polihidroxilo se incluyen un poli(met)acrilato de poliol y/o una resina poliéster, preferiblemente un poli(met)acrilato de poliol.
- 15 3. La composición del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la cual la composición de material de recubrimiento comprende como componente (B) que contiene grupos poliisocianato 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, o diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo, sus dímeros de biuret y/o sus trimeros isocianurato y/o sus trimeros asimétricos.
4. La composición del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual dicho por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S) comprende ácido benzoico, ácido tert-butilbenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y/o ácido acetilsalicílico, más preferiblemente ácido benzoico.
- 20 5. La composición del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la cual la composición de material de recubrimiento comprende por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) en una cantidad tal que el contenido de metal del complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc, en cada caso en base a la fracción de aglutinante del material de recubrimiento, es de entre 35 y 2000 ppm, preferiblemente entre 35 y 1000 ppm, y más preferiblemente entre 100 y 1000 ppm, y/o el material de recubrimiento comprende entre 0.2% y 15.0%, preferiblemente entre 0.5% y 8.0%, y más preferiblemente entre 0.5% y 5.0%, en peso, de por lo menos un monomérico ácido carboxílico (S), donde nuevamente los porcentajes en peso se dan en base a la fracción de aglutinante del material de recubrimiento, y donde la fracción de aglutinante es la fracción de la composición de material de recubrimiento que es soluble en tetrahidrofurano, antes de la reticulación.
- 25 6. La composición del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la cual la composición de material de recubrimiento comprende además uno o más compuestos (C) que contienen hidroxilos diferentes del componente (A) y/o donde la proporción entre los equivalentes molares de los grupos hidroxilo del compuesto (A) que contiene hidroxilos más donde sea apropiado los de (C) y los grupos isocianato del componente (B) es de entre 1:0.9 y 1:1.5, preferiblemente entre 1:0.9 y 1:1.1, más preferiblemente entre 1:0.95 y 1:1.05.
- 30 7. La composición del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que es un material de recubrimiento no acuoso y/o que comprende pigmentos.
- 35 8. El uso de por lo menos un complejo (1-metilimidazol)bis(2-etilhexanoato) de cinc (D) y por lo menos un ácido carboxílico aromático monomérico (S) en el cual el grupo carboxilo está conjugado con un sistema de electrones pi como sistema catalizador para catalizar la reacción de uretano en composiciones de materiales de recubrimiento que comprenden por lo menos un componente que contiene grupos poliisocianato y por lo menos un componente que contiene grupos polihidroxilo.
- 40 9. El uso de un sistema catalizador según se reivindica en la reivindicación 8, en el cual la composición de material de recubrimiento comprende por lo menos un componente (A) que contiene grupos polihidroxilo y por lo menos un componente (B) que contiene grupos poliisocianato y/o donde la catálisis se realiza a entre 20 y 60°C.
- 45 10. Un método de recubrimiento que comprende producir un recubrimiento de una composición del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y/o un recubrimiento en el que se usa un sistema catalizador según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, preferiblemente en el sector automotriz y/o en el sector de vehículos utilitarios, más preferiblemente para la reparación de automóviles.

- 5 11. Un método de recubrimiento multietapas que comprende aplicar a un sustrato sin recubrir o recubierto de antemano, una película de recubrimiento de base pigmentado y luego de eso, un recubrimiento de una composición del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y/o un recubrimiento en el que se usa un sistema catalizador según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, o que comprende aplicar, a un sustrato sin recubrir o recubierto de antemano, un recubrimiento pigmentado o sin pigmentar del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y/o un recubrimiento pigmentado o sin pigmentar usando un sistema catalizador según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9.
- 10 12. El uso de la composición del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como barniz transparente o pintura pigmentada para la reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de partes para instalar en automóviles o sobre los mismos y/o sustratos plásticos, y/o vehículos utilitarios.
13. La aplicación del método según se reivindica en la reivindicación 11 para la reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de sustratos plásticos y/o vehículos utilitarios.
- 15 14. Un recubrimiento que comprende por lo menos un recubrimiento de una composición del material de recubrimiento según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y/o por lo menos un recubrimiento que se produce usando un sistema catalizador según se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 8 y 9, y se puede usar preferiblemente en el sector automotriz.