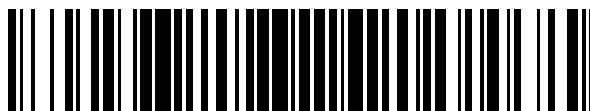


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 482**

51 Int. Cl.:

**C09D 143/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2013 PCT/EP2013/075104**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2014 WO14106552**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2013 E 13799276 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 2941460**

54 Título: **Procesos para preparar una composición de revestimiento apta para curado, de un componente y uso de la misma, y revestimientos y artículos preparados con ella**

30 Prioridad:

**03.01.2013 US 201361748604 P**

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

**22.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TYE, ANTHONY J.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 660 482 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

Procesos para preparar una composición de revestimiento apta para curado, de un componente y uso de la misma, y revestimientos y artículos preparados con ella.

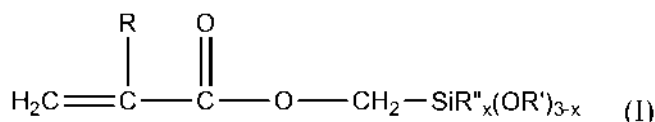
Campo de la divulgación

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento aptas para curado por humedad, en particular composiciones para restauración de automóviles, métodos de uso de dichas composiciones, a revestimientos de restauración sobre un sustrato, y artículos tales como vehículos automóviles con revestimientos de restauración sobre ellos.

Introducción de la divulgación

- 10 Las composiciones de revestimiento que comprenden aglutinantes que tienen grupos de alcoxisilano se han conocidos durante mucho tiempo. En presencia de humedad atmosférica, los grupos de alcoxisilano de los aglutinantes son capaces, incluso a temperatura ambiente, de experimentar condensación con eliminación de los grupos alcoxi para formar enlaces Si-O-Si. Las composiciones de revestimiento de este tipo son apropiadas, por ejemplo, para producir restauraciones en automoción. En ese contexto, tienen una ventaja crítica con respecto a las composiciones de revestimiento basadas en isocianato usadas de manera más frecuente, ya que presentan significativamente menos objeciones desde el punto de vista toxicológico, permitiendo su aplicación en gran medida sin grandes medidas de precaución que son necesarias con los sistemas de revestimiento basados en isocianato.

- 20 Hoffmann et al., documento WO 2010/112106, incorporado por referencia en la presente memoria, divulga composiciones de revestimiento para curado por humedad basadas en disolventes apróticos que comprenden (A) al menos un aglutinante que tienen grupos de alcoxisilano y (B) al menos un catalizador de reticulación que contiene nitrógeno y fósforo. El aglutinante (A) se combina con un disolvente orgánico y otros ingredientes de revestimiento deseados y el catalizador (B) se mezcla en este material de revestimiento justo antes de ser usado. El aglutinante comprende al menos un poliácrlato y/o polimetacrilato que se puede obtener usando uno o más monómeros (a1) etilénicamente insaturados de fórmula (I)



- 25 en la que R es H o metilo, R' es H, alquilo o cicloalquilo, R" es alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, y x = 0 a 2. Las composiciones de revestimiento del documento WO 2010/112106 exhiben un curado rápido en presencia de humedad para ser carentes de adhesión tras el curado a 60 ° durante justo 30 minutos y también tienen una vida útil de al menos 30 minutos, preferentemente al menos 2 horas. El documento WO 2010/112106 también divulga que al menos el uso proporcional alcoxisilanos con funcionalidad de acrilato y/o metacrilato con grupos etoxi en lugar de grupos metoxi para preparar los aglutinantes proporciona composiciones de revestimiento que, tras el curado, liberan muy poco metanol y que, no obstante, exhiben el requisito de curado rápido.

- 35 Típicamente, los componentes reactivos de un revestimiento termoestable, curado en condiciones ambientales se mantienen segregados hasta justo antes de la aplicación, como es el caso de la composición de revestimiento del documento WO 2010/112106. Una vez se han combinado todos los componentes (como cuando se mezcla el catalizador (B) con el material de revestimiento que contiene el aglutinante (A) en la preparación de la composición de revestimiento del documento WO 2010/112106) la reacción de reticulación avanza, aumentando la viscosidad hasta que la viscosidad alcanza un punto en el que la composición de revestimiento ya no se puede aplicar más. Se debe descartar cualquier material no usado en ese punto. Esta duración de tiempo entre la combinación de todos los componentes y cuando la viscosidad se vuelve elevada para la aplicación apropiada se denomina "vida útil" de la composición de revestimiento. Se ha aceptado durante tiempo que las composiciones que son suficientemente reactivas para el curado a temperaturas ambientales u hornos a baja temperatura (por ejemplo, a 60 °C) para ser carentes de adhesión tras un intervalo de tiempo razonable (por ejemplo, una hora) deben formularse como revestimientos de dos componentes o de multi-componente en los cuales uno o más ingredientes se segregan del resto de material de revestimiento hasta justo antes del uso. Por el contrario, las composiciones de revestimientos aptas para curado de un componente en las cuales todos los ingredientes se combinan en un envase estable frente al almacenamiento han requerido calor elevado u otro aporte elevado de energía, tal como radiación actínica, para provocar el curado de las capas de revestimiento aplicadas en un período de tiempo razonable.

Nakahata et al., en la patente de Estados Unidos N°. 5.408.001 divulga una composición de resina de tres

componentes que comprende un compuesto que contiene un grupo hidroxilo que contiene flúor, un compuesto que contiene un grupo epoxi, y un compuesto que contiene un grupo silano hidrolizable o silano. La patente de Nakahata también divulga composiciones de resina de dos componentes en las cuales un componente tiene un tipo de los grupos y el segundo componente tiene ambos de los otros dos tipos de grupos. Se usa un compuesto de quelato metálico como catalizador de curado. La composición se presenta como estable frente al almacenamiento y susceptible de curado a temperatura ambiente en 8 horas a 7 días, o se calienta a una temperatura de 40 °C a 100 °C en 5 minutos hasta 3 horas.

#### Sumario de la divulgación

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente ahora divulgadas incluyen (a) un polímero que tiene una pluralidad de grupos de alcoxisilano; (b) un polipéptido que tiene una pluralidad de grupos epóxido conectados a un compuesto, un oligómero, o un polímero a través de enlaces de éster, enlaces de éter, o una combinación de enlaces de éster y enlaces de éter; (c) un alcóxido de metal quelado, en el que el metal es aluminio, titanio o circonio, o una mezcla de dichos alcóxidos de metal quelado; y (d) un compuesto de di- o tri-alcóxido silano monofuncional, que puede ser volátil (capaz de evaporarse a partir de la película a temperaturas ambientales y presiones atmosféricas) y que además comprende un compuesto volátil de dicarbonilo, con la condición de que las composiciones de revestimiento se encuentren libres de, o esencialmente libres de, polímeros u otros componentes con grupos hidroxilo, grupos de amina primaria o grupos de amina secundaria (es decir, grupos de amina con al menos un hidrógeno activo, >NH). Un compuesto de di- o tri-alcóxido silano monofuncional volátil es uno que se mide como parte del contenido orgánico volátil de acuerdo con el método convencional ASTM D3960. Tal y como se usa en la presente divulgación, un "compuesto" no tiene unidades monoméricas de repetición mientras que "oligómero" y "polímero" se usan en sentido normal para hacer referencia a moléculas que tienen unidades monoméricas de repetición independientemente de la presencia de uno o más grupos reactivos que puedan experimentar una reacción adicional (por ejemplo, reticulación).

Se divulgan composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente que no requieren la mezcla de ningún ingrediente adicional antes de la aplicación, que sean estables frente al almacenamiento, y que no formen viscosidad durante el uso. En otras palabras, durante el uso, la vida útil no se acorta por reticulación de los componentes, ya que el material en exceso se puede reutilizar. La composición de revestimiento proporciona curado en condiciones ambientales cuando se aplica en una capa de revestimiento y se expone a la humedad (es decir, vapor de agua atmosférico).

Además, las composiciones de revestimiento divulgadas tienen una estabilidad de caducidad muy elevada (cabe esperar una estabilidad de caducidad de uno a dos años), adhesión excelente, propiedades de aplicación excelentes, buen brillo, buena resistencia química y buena durabilidad. Las propiedades de revestimiento son comparables al revestimiento obtenido usando revestimientos convencionales de dos componentes que tienen una vida útil muy corta y deben descartarse sin no se usan pronto después de la mezcla, mientras que las composiciones ahora divulgadas se pueden usar sin un problema de aumento de viscosidad y reticulación de los componentes antes de la aplicación, permitiendo devolver cualquier parte no usada de nuevo a la lata para un uso futuro.

Un método de restauración de un sustrato, en particular un vehículo automóvil o un componente de un vehículo automóvil (por ejemplo, un capó, tapa del maletero, puerta o panel), incluye aplicar la composición de revestimiento apta para curado de un componente a toda la superficie o una zona que sea menor que toda la superficie del sustrato y curar la mezcla de composición aplicada con humedad para formar una capa de revestimiento curada a partir de la composición de revestimiento aplicada. También se proporciona un revestimiento curado y el artículo que tiene sobre el mismo el revestimiento curado.

"Un", "una", "el", "la", "al menos uno", y "uno o más" se usan de manera intercambiable para indicar que al menos uno está presente; una pluralidad puede estar presente a menos que el contexto indique claramente lo contrario. En cualquier otra parte de los ejemplos de trabajo proporcionados al final de la descripción detallada, todos los valores numéricos de parámetros (por ejemplo, de cantidades o condiciones) de la presente memoria descriptiva, que incluyen las reivindicaciones adjuntas, deben comprenderse como que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente", tanto si "aproximadamente" aparece antes del valor numérico como si no aparece. "Aproximadamente" indica que el valor numérico referido permite cierta imprecisión (con algún enfoque de exactitud en el valor; aproximadamente o razonablemente cerca del valor; casi). Si la imprecisión proporcionada por "aproximadamente" no se comprende, por el contrario, en la técnica con este significado común, entonces "aproximadamente", tal y como se usa en la presente memoria, indica al menos variaciones que pueden surgir de métodos comunes de medición y uso de dichos parámetros. Además, la divulgación de los intervalos incluye la divulgación de todos los valores y además los intervalos divididos dentro del intervalo completo.

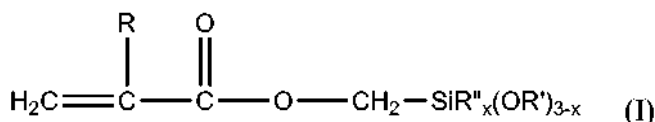
Los términos "comprende", "comprender", "incluir", y "tener", son inclusivos y no excluyen la presencia o adición de otras características.

En la presente descripción, "polímero" se puede usar para incluir materiales tanto poliméricos como oligoméricos; "compuesto" hace referencia a materiales que no son oligómeros o polímeros y no tienen unidades monoméricas de repetición. "Polímero acrílico" hace referencia a cualquier polímero o copolímero preparado usando un monómero de (met)acrilato o mezcla de monómeros de (met)acrilato. "(Met)acrílico" hace referencia bien a "acrílico" y "metacrílico" o a ambos; "(met)acrilato" hace referencia bien a "acrilato" y "metacrilato" o a ambos. De este modo, (met)acrilato de butilo hace referencia a acrilato de butilo, metacrilato de butilo o tanto acrilato de butilo como metacrilato de butilo.

Descripción detallada

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente incluyen un polímero que tiene una pluralidad de grupos de alcoxisilano, que pueden estar seleccionados entre polímeros acrílicos con funcionalidad de alcoxisilano, poliuretanos y poliésteres.

Un polímero acrílico con funcionalidad de alcoxisilano se puede preparar por medio de polimerización de uno o más monómeros de metacrilato y/o acrilato con funcionalidad de alcoxisilano, opcional pero preferentemente junto con uno o más comonómeros etilénicamente insaturados. Los monómeros de metacrilato y/o acrilato con funcionalidad de alcoxisilano apropiados incluyen los de fórmula (I)



en la que

R = hidrógeno o radica metilo,

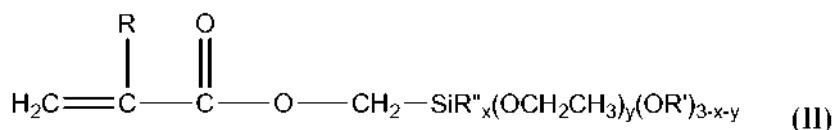
R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, preferentemente R' = radical alquilo, en particular que tiene uno a cuatro átomos, especialmente cada R' es, de manera independiente, etilo o metilo,

R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, siendo posible que la cadena de carbono esté interrumpida por grupos de oxígeno no adyacentes, grupos de azufre o grupos NR<sub>a</sub>, con R<sub>a</sub> = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R'' = radical alquilo, en particular que tiene uno a seis átomos de carbono, y

x = un número entero de 0 a 2, en particular x = 0 o 1, y más particularmente x = 0.

Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados de fórmula (I) son alfa-metacrililoioximetilmetoxidimetilsilano, alfa-metacrilioximetildimetoxisilano, alfa-metacrililoioximetiltrimetoxisilano, alfa-metacrililoioximetiletoxidimetilsilano, alfa-metacrililoioximetildietoximetilsilano, alfa-metacrililoioximetiltrietoxisilano, alfa-metacrililoioximetiltriisopropoxisilano, alfa-metacrililoioximetildiisopropoximetilsilano, alfa-metacrililoioximetilisopropoxidimetilsilano, alfa-metacrililoioximetiltris(2-metoxietoxi)silano, alfa-metacrililoioximetilbis(2-metoxietoxi)metilsilano, alfa-metacrilioximetiltripropoxisilano, alfa-metacriloximetildipropoximetilsilano, alfa-metacrililoioximetilpropoxidimetilsilano, alfa-metacrililoioximetil(2-metoxietoxi)dimetilsilano, alfa-acrililoioximetilmetoxidimetilsilano, alfaacrililoioximetildimetoximetilsilano, alfa-acrililoioximetiltrimetoxisilano, alfa-acrililoioximetiletoxidimetilsilano, alfa-acrililoioximetildietoximetilsilano, alfa-acrililoioximetiltrietoxisilano, alfa-acrililoioximetiltriisopropoxisilano, alfa-acrililoioximetildiisopropoximetilsilano, alfa-acrililoioximetilisopropoxidimetilsilano, alfa-acrililoioximetiltris(2-metoxietoxi)silano, alfa-acrililoioximetiltripropoxisilano, alfaacrililoioximetildipropoximetilsilano, alfa-acrililoioximetilbis(2-metoxietoxi)metilsilano, alfa-acrililoioximetilpropoxidimetilsilano, y alfa-acrililoioximetil(2-metoxietoxi)dimetilsilano. Estos alfa-silanos se pueden usar de forma individual o en forma de mezclas de dos o más alfa-silanos para preparar los polímeros que tienen grupos alcoxisilanos.

En diversas realizaciones los polímeros contienen grupos de etoxisililo. Los polímeros que contienen grupos de etoxisililo tienen la ventaja de que su curado libera menos etanol toxicológicamente cuestionable, y no el metanol toxicológicamente cuestionable. De este modo, en este sentido, es una ventaja para el polímero acrílico la preparación usando uno o más monómeros etilénicamente insaturados de fórmula (II)



en la que R, R' y R" tienen las definiciones indicadas anteriormente,  
 x es un número entero de 0 a 2, preferentemente x = de 0 a 1, y más preferentemente x = 0,  
 y es un número entero de 1 a 3, preferentemente y = de 2 a 3, y  
 1 ≤ x + y ≤ 3, preferentemente 2 ≤ x + y ≤ 3

Ejemplos no limitantes de los monómeros etilénicamente insaturados de fórmula (II) incluyen alfa-metacrililoiloximetiletoximetilsilano, alfa-metacrililoiloximetildietoximetilsilano, alfa-metacrililoiloximetiltrietoxisilano, alfa-acrililoiloximetiletoximetilsilano, alfa-acrililoiloximetildietoximetilsilano y alfa-acrililoiloximetiltrietoxisilano. En realizaciones particulares, el polímero acrílico se prepara usando alfa-metacrililoiloximetildietoximetilsilano, alfa-metacrililoiloximetiltrietoxisilano, alfa-acrililoiloximetildietoximetilsilano, alfa-acrililoiloximetiltrietoxisilano una combinación de dos o más de estos monómeros.

Los polímeros acrílicos que tienen una pluralidad de grupos alcoxisilano se pueden preparar, cuando resulte apropiado, por medio de polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados como comonómeros junto con el monómero o monómeros insaturados de fórmula (I), el monómero o monómeros insaturados de fórmula (II) o con una combinación de al menos un monómero de fórmula (I) y al menos un monómero de fórmula (II). Los comonómeros etilénicamente insaturados empleados pueden ser cualesquiera monómeros etilénicamente insaturados que se usen de forma habitual, pero excluyendo los monómeros etilénicamente insaturados con grupos hidroxilo, grupos amina con hidrógeno activo, y otros grupos de hidrógeno activo. En diversas realizaciones, se pueden seleccionar uno o más comonómeros entre ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, compuestos vinilaromáticos, monómeros etilénicamente insaturados que tienen al menos dos enlaces dobles, etilénicamente insaturados y polimerizables y además compuestos adicionales etilénicamente insaturados diferentes de estos.

Los comonómeros particularmente apropiados son ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados sin hidrógeno activo, tales como ésteres de alquilo de monoalcoholes saturados con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados. Los ejemplos no limitantes de dichos ésteres de alquilo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados son ésteres de alquilo y ésteres de cicloalquilo de ácido acrílico, metacrílico, fumárico, crotonico y maleico, tal como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de amilo, metacrilato de amilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilatos de cicloalquilo y metacrilatos de cicloalquilo, tal como acrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de ciclohexilo y metacrilato de ciclohexilo, pudiéndose usar todos ellos en cualquier combinación.

Los comonómeros vinilaromáticos apropiados son los que tienen hidrógeno activo. Los ejemplos no limitantes de comonómeros vinilaromáticos apropiados son hidrocarburos vinilaromáticos tales como viniltolueno, alfa-metilestireno y estireno.

Los comonómeros etilénicamente insaturados apropiados que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, polimerizables son compuestos con hidrógeno activo. Los ejemplos no limitantes de comonómeros etilénicamente insaturados que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados polimerizables son diésteres de dialcoholes saturados con ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como diésteres de dialcoholes saturados con ácido acrílico, metacrílico, fumárico, crotonico y maleico, tal como, por ejemplo, diacrilato de hexanodiol, dimetacrilato de hexanodiol, diacrilato de glicol, dimetacrilato de glicol, diacrilato de butanodiol, dimetacrilato de butanodiol, triacrilato de trimetilolpropano y trimetacrilato de trimetilolpropano. Otro ejemplo útil es un poli(ácido carboxílico) esterificado con un alcohol insaturado que contiene un doble enlace polimerizable. Finalmente, también es posible usar el producto de reacción de un poliisocianato y de un alcohol insaturado o amina, por ejemplo el producto de reacción de un mol de diisocianato de hexametileno y dos moles de alcohol alílico, o el producto de reacción de un mol de diisocianato de isoforona y dos moles de acrilato de hidroxietilo.

Compuestos etilénicamente insaturados adicionales diferentes de los tipos de monómero y comonómero ya mencionados, se puede hacer uso de otros monómeros carentes de silicio sin hidrógeno activo, tales como, por ejemplo, nitrilos de ácido acrílico o metacrílico, ésteres vinílicos o éteres vinílicos. Puede resultar ventajoso usar hasta un 10 % en peso, basado en el peso total de los reaccionantes de polimerización, de una carboxamida etilénicamente insaturada como comonómero adicional para permitir una absorción más rápida de agua y reticulación bajo influencia de humedad atmosférica. Los ejemplos de carboxamidas apropiadas incluyen acrilamida,

metacrilamida, itaconamida,  $\alpha$ -etilacrilamida, crotonamida, fumaramida y maleamida.

Las composiciones de revestimiento particularmente preferidas son aquellas en las que el aglutinante (A) que tienen grupos de alcoxisilano se obtiene por medio de polimerización de

5 (a1) de un 10 % a un 50 %, o en diversas realizaciones, de un 15 % a un 40 %, o más particularmente en determinadas realizaciones de un 20 % a un 35 %, en peso de uno o más monómeros (a1) etilénicamente insaturados de fórmula (I), de fórmula (II) o una combinación de monómeros insaturados (a1) de fórmula (I) y de fórmula (II);

(a2) de un 15 % a un 85 %, o de un 25 % a un 60 % en peso de uno o más ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados,

10 (a3) opcionalmente hasta un 50 % o en diversas realizaciones de un 10 % a un 30 % en peso de uno o más compuestos vinilaromáticos,

(a4) opcionalmente hasta un 20 % o en diversas realizaciones hasta un 10 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicamente insaturados, polimerizables y (a5) opcionalmente hasta un 40 % o en diversas realizaciones hasta un 20 % en peso de uno o más compuestos etilénicamente insaturados adicionales diferentes de los monómeros (a1) a (a4),

15

alcanzando la suma de los porcentajes en peso de los monómeros (a1) a (a5) un 100 % en peso en cada caso.

Los polímeros acrílicos con funcionalidad de alcoxisilano generalmente son copolímeros y preferentemente tienen pesos moleculares  $M_w$  medios expresados en número de entre 1000 y 20.000 dalton, más particularmente en diversas realizaciones entre 1500 y 10.000 dalton, medidos en cada caso por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) frente al patrón de poliestireno.

20

La polimerización de radicales libres para la preparación de polímeros acrílicos que tienen grupos de alcoxisilano se puede llevar a cabo, como ejemplo no limitante, en un disolvente orgánico a temperaturas de 80-180 °C, por ejemplo a una temperatura dentro del intervalo de 90-160 °C.

Los disolventes apropiados para la polimerización por radicales libres incluyen disolventes no reactivos tales como, por ejemplo, ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de n-butilo y acetato de isobutilo, ésteres de éter tales como acetato de metoxipropilo y acetato de butilglicol, cetonas tales como acetona, etil metil cetona, isobutil metil cetona y ciclohexanona, éteres, hidrocarburos aromáticos, alifáticos, aralifáticos y/o cicloalifáticos, y también mezclas de estos disolventes. En determinadas realizaciones, se puede usar uno o más de acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, nafta de disolvente, Aromatic 100 y xileno. La polimerización por radicales libres para la preparación del polímero acrílico que contiene grupos de alcoxisilano se puede llevar a cabo para dar como resultado una disolución del polímero con un contenido de sólidos de, por ejemplo, de un 40 % a un 85 % en peso.

25  
30

La reacción de polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un iniciador y, si se desea, en presencia de un regulador de polimerización (también conocido como agente de transferencia de cadena) sin grupos OH o NH activos. Los iniciadores apropiados incluyen iniciadores de azo, tales como, por ejemplo, azobisisobutironitrilo. Cuando se usa una fracción escasa o nula de monómero polietilénicamente insaturado (a4), se pueden usar peroxi ésteres como iniciadores. Los ejemplos no limitantes de los iniciadores apropiados incluyen peróxido de di-terc-butilo, peróxido de di-terc-amilo, peroxi 2-etilhexanoato de terc-amilo y peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo. Por supuesto, también es posible usar iniciadores azo con grupos de silicona reactivos, del tipo descrito en los documentos EP-A-159 715 y EP-A-159 716 (ambos incorporados por referencia), por ejemplo. Los ejemplos de reguladores apropiados son mercaptosilanos y otros compuestos descritos en la solicitud de patente intencional WO88/02010, incorporado por referencia en la presente memoria.

35  
40

El peso equivalente de la funcionalidad de silano para el polímero puede ser de aproximadamente 400 a aproximadamente 2000, en determinadas realizaciones preferidas de aproximadamente 450 a aproximadamente 750, y en otras realizaciones preferidas de aproximadamente 500 a aproximadamente 600 gramos por equivalente.

45

Se puede preparar un poliuretano que tenga una pluralidad de grupos de alcoxisilano haciendo reaccionar uno o más polioles con un exceso equivalente de uno o más poliisocianatos para formar un prepolímero que contiene isocianato, que posteriormente se hace reaccionar con un alcoxisilano con funcionalidad de amino. Alternativamente, un poliéster o poliuretano con funcionalidad de hidroxilo se puede preparar por medio de polimerización usando un exceso equivalente de uno o más polioles, entonces se pueden hacer reaccionar el polímero con funcionalidad de hidroxilo con una cantidad equimolar o un exceso de alcoxisilano con funcionalidad de isocianato. Los ejemplos no limitantes de aminoorganotrialkoxisilanos incluyen: beta-aminoetiltrimetoxisilano, beta-aminoetiltriethoxisilano, beta-

50

aminoetiltributoxisilano, beta-aminoetiltripropoxisilano, alfa-aminoetiltrimetoxisilano, alfa-aminoetiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltrimetoxisilano, gammaaminopropiltriethoxisilano, gamma-aminopropiltributoxisilano, gamma-aminopropiltripropoxisilano, beta-aminopropiltrimetoxisilano, beta-aminopropiltriethoxisilano, beta-aminopropiltripropoxisilano, beta-aminopropiltributoxisilano, alfa-aminopropiltrimetoxisilano, alfa-aminopropiltriethoxisilano, alfa-aminopropiltripropoxisilano, alfa-aminopropiltributoxisilano, N-aminometilaminoetiltrimetoxisilano, N-aminometilaminoetiltripropoxisilano, N-aminometil-beta-aminoetiltrimetoxisilano, N-aminometil-beta-aminoetiltriethoxisilano, N-aminoetil-beta-aminoetiltripropoxisilano, N-aminometil-gamma-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminometil-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-aminometil-gamma-aminopropiltripropoxisilano, N-aminometil-gamma-aminopropiltributoxisilano, N-aminometil-beta-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminometil-beta-aminopropiltriethoxisilano, N-aminometil-beta-aminopropiltripropoxisilano, N-aminopropiltrimetoxisilano, N-aminopropiltriethoxisilano, N-aminopropiltripropoxisilano, N-aminopropiltributoxisilano, N-(beta-aminoetil)-beta-aminoetiltrimetoxisilano, N-(beta-aminoetil)-beta-aminoetiltriethoxisilano, N-(beta-aminoetil)-beta-aminoetiltripropoxisilano, N-(beta-aminoetil)-beta-aminoetiltributoxisilano, N-(beta-aminoetil)-alfa-aminoetiltriethoxisilano, N-(beta-aminoetil)-alfa-aminoetiltripropoxisilano, N-(beta-aminoetil)-beta-aminopropiltrimetoxisilano, N-(beta-aminoetil)-gamma-aminopropiltriethoxisilano, N-(beta-aminoetil)-gamma-aminopropiltripropoxisilano, N-(beta-aminoetil)-beta-aminopropiltriethoxisilano, N-(beta-aminoetil)-beta-aminopropiltripropoxisilano, N-(gamma-aminopropil)-beta-aminoetiltrimetoxisilano, N-(gamma-aminopropil)-beta-aminoetiltriethoxisilano, N-(gamma-aminopropil)-beta-aminoetiltripropoxisilano, N-metilaminopropiltrimetoxisilano, beta-aminopropilmetildietoxisilano, gammadietilenetriaminopropiltriethoxisilano, ureidopropiltrimetiloxisilano y N-fenil-3-aminopropiltriethoxisilano. Los ejemplos no limitantes de monoisocianatos con funcionalidad de alcoxisilano incluyen isocianatometiltrimetoxisilano, isocianatometiltriethoxisilano, (isocianatometil)metildimetoxisilano, (isocianatometil)metildietoxisilano, 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropiltripropoxisilano y 3-isocianatopropilmetildietoxisilano. La patente de Estados Unidos 7.812.087, incorporada por referencia en la presente memoria, muestra la preparación de prepolímeros con funcionalidad de alcoxisilano por medio de A) de reacción de parte o la totalidad de grupos uretano y/o grupos urea de prepolímeros de poliuretano con funcionalidad de alcoxisilano con monoisocianatos de fórmula R-NCO para formar grupos alofanato y/o grupos biuret o mediante B) reacción de parte o la totalidad de los grupos uretano y/o grupos urea de prepolímeros de poliuretano carentes de alcoxisililo con monoisocianatos de fórmula R-NCO para formar grupos de alofanato y/o grupos biuret, presentando el radical R al menos un grupo alcoxisililo, tal como los monoisocianatos con funcionalidad de alcoxisilano recién mencionados.

La síntesis de poliuretanos con funcionalidad de isocianato y funcionalidad de hidroxilo y la síntesis de poliésteres con funcionalidad de hidroxilo que se pueden usar para preparar poliuretanos con funcionalidad de alcoxisilano y los poliésteres se conoce bien. En general, se pueden formar poliésteres con funcionalidad de hidroxilo por medio de polimerización por condensación de poli(ácidos carboxílicos) o derivados de polimerización tales como anhídridos, ésteres de bajo número de carbono (C1-4) de dichos ácidos con un exceso equivalente de polioles y/o epóxidos. Los poliésteres útiles incluyen en particular poliésteres lineales, formados por medio de productos de reacción de ácidos dicarboxílicos o derivados de los mismos y dioles o diepóxidos, o los que tienen una cantidad limitada de ramificación introducida por medio de un reaccionante con una funcionalidad mayor de dos, opcionalmente en combinación con una reaccionante monofuncional. Preferentemente, se usa un exceso de equivalentes del polioli para que el poliéster tenga grupos hidroxilo terminales. Alternativamente, si se usa un exceso de equivalentes de funcionalidad de ácido para que se forme un poliéster con terminación de ácido, los grupos de ácido terminales se pueden hacer reaccionar o se pueden proteger con un compuesto que tenga tres o más grupos hidroxilo, tal como un triol, tetraol y similar.

Los poli(ácidos carboxílicos) pueden incluir cualquier poli(ácido carboxílico), aromático, alifático y cicloalifático. Los ejemplos de reaccionantes de ácido dicarboxílico incluyen, sin limitación, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido pimélico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido fumárico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido grado dímero, ácidos bencenotricarboxílicos, ácido metil hexahidroftálico, ácido glutámico, los anhídridos de estos ácidos, y ésteres inferiores de estos con alcoholes alifáticos que tienen de uno a cuatro átomos de carbono, así como también las combinaciones de éstos. Los poli(ácidos carboxílicos) cicloalifáticos se pueden emplear bien en su forma cis o trans o bien como mezcla de las dos formas.

Opcionalmente, también se pueden usar cantidades menores de ácidos monocarboxílicos con los poli(ácidos carboxílicos), en particular cuando se incluyen los ácidos funcionales superiores (por ejemplo, tri- o tetracarboxílico). Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos útiles son ácido benzoico, ácido terc-butylbenzoico, ácido laúrico, ácido isononanoico y ácidos grasos de aceites de origen natural.

Los ejemplos de polioles apropiados para la preparación de poliéster con funcionalidad de hidroxilo incluyen, sin limitación, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,2,4-butanotriol, 1,6-hexanodiol, 1,2,6-hexanotriol, neopentil glicol, etilen glicol, propilen glicol, pentaeritrol, oligómeros de estos tales como dietilen glicol, trietilen glicol, dipropilen glicol y dipentaeritrol, glicerol, trimetilolpropano, ciclohexanodimetanoles, 2-metil-2-etil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 1,5-pentanodiol, tioglicol, 1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, ciclohexanodioles, manitol, sorbitol y combinaciones de estos. Se pueden incluir compuestos que tengan grupos

tanto de ácido como de alcohol, cuyos ejemplos no limitantes son ácido dimetilolpropiónico, ácido ricinoleico y ácido 12-hidroxiesteárico. El componente de polioliol también puede incluir, si se desea, cantidades menores de alcoholes monohídricos, por ejemplo butanol, octanol, alcohol laurílico y fenoles propoxilados y etoxilados. También se pueden preparar poliésteres usando lactonas tales como  $\epsilon$ -caprolactona y  $\delta$ -butirolactona o poli(poliol de lactona) preparados usando éstas, por ejemplo el producto de reacción de uno o más moles de  $\epsilon$ -caprolactona y un diol tal como etilen glicol. En otra realización, se puede modificar un poli(poliol de éster) por medio de reacción con una lactona tras la polimerización del poliéster.

Las técnicas de preparación de poliésteres se conocen bien. La reacción se puede llevar a cabo de forma convencional a temperaturas entre 180 y 280 °C en presencia, si se desea, de un catalizador de esterificación apropiado, por ejemplo octanoato de litio, óxido de dibutil estaño, dilaurato de dibutilestaño, ácido para-toluen sulfónico y similares.

Se puede sintetizar un poliuretano con funcionalidad de isocianato o hidroxilo haciendo reaccionar al menos un polioliol, preferentemente un diol, con al menos un poliisocianato, preferentemente un diisocianato. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático, que incluye un poliisocianato cicloalifático o un poliisocianato aromático. Los ejemplos útiles incluyen, sin limitación, diisocianato de etileno, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de lisina, bis(ciclohexil isocianato) de 1,4-metileno, diisocianato de isofozona, diisocianato de tolueno, el isocianurato de diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, el isocianurato de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, metilénbis-4,4'-isocianatociclohexano, diisocianato de isofozona, el isocianurato de diisocianato de isofozona, diisocianato de 1,6-hexametileno, el isocianurato de diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de p-fenileno, 4,4',4"-trisisocianato de trifenilmetano, diisocianato de tetrametil xileno y diisocianato de metaxileno.

El polioliol puede ser el mismo que los polioles descritos anteriormente para la preparación de los poliésteres. En una realización preferida, se usa al menos un polioliol oligomérico o polimérico para preparar el poliuretano. Los ejemplos no limitantes de los polioles oligoméricos o poliméricos son poli(poliol de éster) y poli(poliol de éter). Los poli(poliol de éster) o los poli(poliol de éter) usados en la síntesis de un poliuretano de formación de película típicamente tienen un peso molecular medio expresado en número de aproximadamente 400 a aproximadamente 5000. Se puede preparar un poli(poliol de éster) como ya se ha descrito. Los poli(poliol de éter) se pueden obtener por medio de la alcoxilación de polioles (generalmente de polioles monoméricos, pero en determinadas realizaciones el polioliol que se alcoxila puede ser uno de los polioles poliméricos acrílicos y poli(poliol de éster) ya descritos), agua, poliaminas orgánicas que tienen al menos dos enlaces N-H y mezclas de estos. Los óxidos de alquileo preferidos para la reacción de alcoxilación son óxido de etileno y óxido de propileno que se pueden usar en la reacción de alcoxilación solos, en forma de mezcla o en cualquier secuencia.

Los ejemplos no limitantes de los poli(poliol de éter) son poli(poliol de éter) que incluyen poli(oxitetraetilenglicoles), poli(oxi-1,2-propilenglicoles) y poli(oxi-1,2-butilenglicoles). También son útiles los poli(poliol de éter) formados por medio de oxialquilación de diversos polioles, por ejemplo, glicoles tales como etilen glicol, 1,6-hexanodiol, bisfenol A y similares, u otros polioles superiores, tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y similares. Los polioles útiles de funcionalidad elevada pueden prepararse, por ejemplo, por medio de oxialquilación de compuestos tales como sorbitol o sacarosa. Un método de oxialquilación comúnmente utilizado es hacer reaccionar un polioliol con un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de etileno o propileno, en presencia de un catalizador ácido o básico.

Se pueden utilizar dos enfoques sintéticos generales para preparar una resina de poliuretano lineal. Se puede obtener un poliuretano que tiene una funcionalidad hidroxilo terminal haciendo reaccionar un diisocianato y un diol en una relación equivalente de OH:NCO mayor de 1:1. En este caso, la resina de poliuretano formada tendrán grupos hidroxilo terminales como resultado del exceso equivalente de polioliol. Alternativamente, el poliuretano se puede formar haciendo reaccionar el diisocianato y un diol en una relación de OH:NCO menor de 1:1, formando un poliuretano que tiene una funcionalidad de isocianato terminal, y posteriormente haciendo reaccionar los grupos isocianato terminales en una segunda etapa, en ocasiones denominada etapa de protección, con un compuesto que tiene al menos un grupo reactivo con funcionalidad de isocianato, que puede ser, por ejemplo, un grupo hidroxilo o un grupo de amina primaria o secundaria, y al menos un (o al menos uno adicional) grupo hidroxilo o al menos un grupo que se puede convertir en un grupo hidroxilo. Los agentes de protección apropiados incluyen, sin limitación, aminoalcoholes tales como etanolamina y dietanolamina, solcetal, dioles tales como neopentil glicol, trioles tales como trimetilolpropano, y mezclas de estos. Este método resulta útil para proporcionar una pluralidad de grupos hidroxilo en cada extremo del polímero. Se puede preparar un poliuretano con funcionalidad de isocianato con una pluralidad de grupos isocianato en cada extremo de forma análoga mediante protección de un poliuretano lineal con funcionalidad hidroxilo con un isocianato con tres o más grupos isocianato, al tiempo que se tiene precaución para evitar la polimerización adicional, por ejemplo por medio de bloqueo parcial de los poliisocianatos hasta completar la reacción de protección. Cuando se incluye un poliisocianato o un polioliol de funcionalidad mayor de dos, el poliuretano tiene cierta ramificación. Entonces se puede añadir un isocianato monofuncional o un alcohol también para el control de peso molecular.



Los ejemplos de catalizadores basados en amina apropiados que se pueden usar para la reacción de polimerización de poliuretano incluyen aminas terciarias tales como, por ejemplo, trietilendiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, dietiletanolamina, N-cocomorfolina, 1-metil-4-dimetilaminoetilpiperazina, 3-metoxipropildimetilamina, N,N,N'-trimetilisopropil propilendiamina, 3-dietilaminopropildietilamina, dimetilbencilamina y similares. Otros catalizadores apropiados son catalizadores basados en metal, por ejemplo, cloruro estannoso, di-2-etil hexanoato de dibutilestaño, óxido estannoso, así como otros compuestos organometálicos que incluyen catalizadores basados en potasio, cinc, mercurio y plomo. Otros catalizadores útiles se divulgan en la patente de Estados Unidos Nº. 2.846.408, que se incorpora por referencia en la presente memoria. Dichos catalizadores incluyen sales de ácido orgánicas e inorgánicas y derivados organometálicos de, bismuto, plomo, estaño, hierro, antimonio, uranio, cadmio, cobalto, torio, aluminio, mercurio, cinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, manganeso y circonio, así como también fosfinas y aminas orgánicas terciarias. Los catalizadores de organoestaño representativos son octoato estannoso, oleato estannoso, dioctoato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño y similares. Los catalizadores de amina orgánica terciaria representativos son trietilamina, trietilendiamina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetraetiletildiamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametilguanidina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butandiamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dietiletanolamina y similares. La cantidad de catalizador empleado está generalmente dentro del intervalo de aproximadamente un 0,02 a aproximadamente un 2 por ciento en peso, basado en el peso total de los reaccionantes.

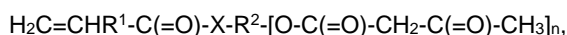
Preferentemente, el polímero de poliéster o poliuretano con funcionalidad de alcoxisilano tiene un peso  $M_n$  molecular medio expresado en número de 1000 a 20.000 dalton, más particularmente de aproximadamente 4000 a aproximadamente 12.000 dalton, medido en cada caso por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC), frente a patrón de poliestireno. Se prefieren los poliésteres y los poliuretanos alifáticos cuando la composición de revestimiento es una composición de revestimiento protector para automoción.

Como en el caso de los polímeros acrílicos, los polímeros de poliéster o poliuretano que contienen grupos de etoxisililo en lugar de grupos de metoxisililo pueden presentar la ventaja de que su curado libera menos etanol toxicológicamente cuestionable, y no metanol toxicológicamente cuestionable. Los ejemplos no limitantes de monómeros con grupos de etoxisililo que se pueden usar en la preparación del poliuretano que tiene una pluralidad de grupos de alcoxisilano a partir de poliuretano con funcionalidad de isocianato incluyen gamma-aminotrietoxisilano y N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano.

Los disolventes de polimerización apropiados para la polimerización de poliéster o poliuretano incluyen cualesquiera de los disolventes no reactivos ya mencionados como útiles en la polimerización del polímero acrílico con grupos de alcoxisilano.

Los polímeros que tienen los grupos de alcoxisilano se pueden usar en las composiciones de revestimiento en una cantidad de un 60,0 % a un 99,0 % o en una cantidad de un 70 % a un 99,0 % o en una cantidad de un 85,0 % a un 95,0 %, en peso, basado en cada caso en el peso del aglutinante (constituyentes no volátiles formadores de película) de la composición de revestimiento de la invención.

El polímero que tiene una pluralidad de grupos de alcoxisilano también puede tener una funcionalidad de acetoacetato. La funcionalidad de acetoacetato se puede incluir, incorporando en la reacción de polimerización uno o más monómeros que tengan un grupo acetoacetato. Los ejemplos no limitantes de monómeros etilénicamente insaturados que tienen uno o más grupos de acetoacetato que se pueden incluir en la reacción de polimerización del polímero acrílico con funcionalidad de alcoxisilano incluyen los que tienen la estructura



en la que el grupo  $\text{R}^1$  es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, X es un átomo de oxígeno o un grupo NH, el grupo  $\text{R}^2$  es un grupo orgánico que tiene de 1 a 26 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 4. El peso molecular de dicho monómero es generalmente no superior a 500, y en diversas realizaciones puede ser de 140 a 300. El grupo orgánico  $\text{R}^2$  puede contener grupos uretano, grupos de éter y/o grupos de éster, por ejemplo obtenidos a partir de una lactona, tal como  $\epsilon$ -caprolactona, o un compuesto de epóxido o un compuesto de isocianato tal como un óxido de alquileo, glicidol, un éster de glicidilo de un ácido monocarboxílico que contiene de 2 a 18 átomos de carbono o un aducto de un diisocianato y un diol. Estas unidades monoméricas se obtienen, por ejemplo, por medio de acetoacetilación de un aducto de una lactona, un compuesto de monoepóxido o un diisocianato que se ha sometido a reacción con un diol hasta obtener un (met)acrilato de hidroxialquilo. Los ejemplos de otras unidades monoméricas de acetoacetato apropiadas incluyen acetoacetato de alilo y ésteres acetoacéticos de dioles o trioles etilénicamente insaturados tales como 2-buten-1,4-diacetoacetato y (2-metilen-acetoacetil)-1-propen-3-acetoacetato. Otros ejemplos específicos no limitantes incluyen metacrilato de acetoacetoxi metilo, metacrilato de acetoacetoxi etilo, metacrilato de acetoacetoxi propilo y metacrilato de acetoacetoxibutilo.

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente divulgadas pueden incluir opcionalmente un compuesto o polímero por separado que tiene funcionalidad de acetoacetato que no tenga un grupo alcoxisilano.

En diversas realizaciones, las composiciones de revestimiento pueden contener un compuesto con funcionalidad de acetoacetato u oligómero con al menos dos grupos de acetoacetato y un peso molecular de hasta aproximadamente 1000. El compuesto con funcionalidad de acetoacetato puede tener de 2 a 5, en determinadas realizaciones de 3 a 5 o 3 o 4 grupos de acetoacetato. El material con funcionalidad de acetoacetato puede prepararse usando compuestos de polihidróxido de bajo peso molecular u oligómeros que tienen dos o más grupos hidroxilo, preferentemente dos o tres grupos hidroxilo. Los ejemplos no limitantes de compuestos de polihidróxido de bajo peso molecular apropiados y oligómeros incluyen etilen glicol, propileno glicol, trimetilolpropano y 1,6-dihidroxihexano; ésteres que contiene grupos hidroxilo de dichos polioles con ácidos dicarboxílicos, poli(ácido carboxílico) o anhídridos de éstos; compuestos de polihidroxilo propoxilados y/o etoxilados; y mezclas de estos poli(alcoholes hídricos) modificados o no modificados. El compuesto de polioliol también se puede basar en la reacción de un compuesto con funcionalidad de oxirano, por ejemplo un éter o éster de glicidilo, con un compuesto con funcionalidad de ácido. Cualquier compuesto con funcionalidad de oxirano o el compuesto con funcionalidad de ácido debería ser polifuncional para proporcionar un producto de polioliol. En una realización, se hace reaccionar un polioliol con un anhídrido, a continuación, se hace reaccionar un compuesto de poli(ácido carboxílico) con un éter o éster de glicidilo mono-funcional para producir un beta-hidroxi éster.

La funcionalidad de acetoacetato se puede introducir en el polioliol u oligómero de polioliol mediante reacción con un acetoacetato de alquilo, tales como, por ejemplo, acetoacetato de terc-butilo, acetoacetato de metilo o acetoacetato de etilo. La transesterificación se puede llevar a cabo con calor y destilación del sub-producto de alcohol de baja ebullición, si resulta apropiado a vacío. La esterificación de los grupos hidroxilo también se puede llevar a cabo con derivados de ácido acetoacético tal como por ejemplo, diceteno o 2,2,6-trimetil-1,3-dioxan-4-ona. La reacción se puede llevar a cabo en volumen o en disolución a temperaturas entre temperatura ambiente y 150 °C., usando un catalizador de esterificación si se desea. Todos los grupos hidroxilo se someten a transesterificación para proporcionar la funcionalidad de acetoacetato. En el caso del beta-hidroxi éster, el grupo de acetoacetato está en beta con respecto al enlace de éster. El compuesto de acetoacetato puede tener al menos dos, preferentemente de dos a aproximadamente cinco, más preferentemente de dos a cuatro grupos de acetoacetato. El peso molecular de un compuesto de acetoacetato oligomérico puede ser de aproximadamente 150 a 980, preferentemente de aproximadamente 250 a 980.

Se puede preparar un polímero acrílico que tiene grupos de acetoacetato por medio de polimerización de uno o más monómeros etilénicamente insaturados que tienen uno o más grupos de acetoacetato como se ha descrito anteriormente con cualquier monómero deseado, tal como los descritos con anterioridad. Alternativamente, se puede convertir un grupo hidroxilo de un polímero de adición con funcionalidad de hidróxido en un grupo acetoacetato por medio de transesterificación usando uno o más ésteres de ácido acetoacético u otros derivados de la manera descrita para la preparación de un compuesto u oligómero con funcionalidad de acetoacetato. De forma similar, se puede preparar un poliuretano o poliéster que tenga grupos de acetoacetato a partir de un poliéster o poliuretano con funcionalidad de hidroxilo.

En diversas realizaciones, la composición de revestimiento puede comprender hasta aproximadamente un 50 % en peso, preferentemente hasta aproximadamente un 25 % en peso, basado en el peso total de aglutinante, del compuesto o polímero por separado que tiene una funcionalidad de acetoacetato que no tiene un grupo de alcoxisilano. "Aglutinante" se refiere a materiales de formación de película (por ejemplo, polímeros, agentes de reticulación y otros materiales que forman la estructura de película orgánica sobre un sustrato) en la composición de revestimiento.

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente también incluyen un polímero o compuesto que tiene al menos un grupo epóxido conectado al polímero o compuesto a través de enlaces de éster, enlaces de éter, o una combinación de enlaces de éster y enlaces de éter. Los ejemplos no limitantes apropiados de resinas con funcionalidad de epóxido incluyen: éter de butilo y glicidilo; éter de fenilo y glicidilo; éter de p-butil fenol y glicidilo; poli(éteres de glicidilo) de polioles polihídricos; los poli(ésteres glicidílicos) de poli(ácidos carboxílicos), alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos; poli(éteres glicidílicos) de polifenoles, (por ejemplo, bisfenol A); y resinas de novolaca (por ejemplo, resinas de novolaca de epoxi fenol y resinas de novolaca de epoxi cresol). Otros ejemplos no limitantes de materiales con funcionalidad de epóxido apropiados incluyen poli(ésteres de glicidilo) y ésteres poli-( $\beta$ -metilglicidílicos), que se pueden obtener por medio de reacción de un compuesto que contiene dos o más grupos de ácido carboxílico por molécula con epiclorhidrina, glicerol diclorohidrina o  $\beta$ -metilepiclorohidrina en presencia de un álcali. Dichos poli(ésteres de glicidilo) pueden proceder de poli(ácidos carboxílicos) alifáticos, por ejemplo ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico o ácido linoleico dimerizado o trimerizado, a partir de poli(ácidos carboxílicos) cicloalifáticos, tales como ácido tetrahidroftálico, ácido 4-metiltetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido 4-metilhexahidroftálico, y a partir de poli(ácidos carboxílicos) aromáticos o sus contrapartes perhidrogenadas de poli(ácidos carboxílicos), tales como ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico y ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido 2,6-naftalen dicarboxílico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico o ácido trimellítico. Los ácidos grasos insaturados dimerizados que contienen aproximadamente 36 átomos de carbono (ácido graso dímero) también se pueden usar en la formación de estos poli(ésteres de glicidilo) de poli(ácidos carboxílicos). El poli(compuesto de glicidilo) es preferentemente alifático, más preferentemente cicloalifático.

- Preferentemente, el poli(compuesto glicídico) tiene de 2 a aproximadamente 4 grupos de glicidilo y más preferentemente 2 grupos de glicidilo. Otros ejemplos son poli(éteres de glicidilo) y éteres poli-(β-metilglicídicos) que se pueden obtener por medio de reacción de un compuesto que contiene al menos dos grupos hidroxilo perhidrofénolicos y/o fenólicos y/o alcohólicos libres, por molécula con la correspondiente epiclorhidrina en condiciones alcalinas, o en presencia de un catalizador ácido, con el tratamiento posterior con un álcali. Estos éteres se pueden preparar usando epiclorhidrina que se ha sometido a reacción con alcoholes acíclicos, tales como etilen glicol, dietilen glicol y poli-(oxietilen)glicoles superiores, propan-1,2-diol y poli-(oxipropilen)glicoles, propan-1,3-diol, butan-1,4-diol, poli-(oxitetrametilen)glicoles, pentan-1,5-diol, hexan-1,6-diol, hexan-2,4,6-triol, glicerol, 1,1,1-trimetilolpropano, pentaeritrol y sorbitol, a partir de alcoholes cicloalifáticos, tales como resorcitol, quinitol, bis-(4-hidroxiciclohexil)-metano, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano y 1,1-bis-(hidroximetil)-ciclohex-3-eno, Estos compuestos también pueden proceder de polioles poliméricos, tales como polipropilen glicol y de alcoholes que tienen grupos aromáticos, tales como N,N-bis-(2-hidroxietyl)-anilina y p,p'-bis-(2-hidroxietyl-amino)-difenilmetano. Pueden además prepararse a partir de fenoles mononucleares, tales como resorcinol e hidroquinona, así como fenoles polinucleares, tales como bis-(4-hidroxifenil)-metano, 4,4-dihidroxidifenilo, bis-(4-hidroxifenil) sulfona, 1,1,2,2-tetraquis-(4-hidroxifenil)-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (también conocido como bisfenol A) y 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, así como novolacas formadas a partir de aldehídos, tales como formaldehído, acetaldehído, cloral y furfural, con fenoles, tales como el propio fenol y fenol que está sustituido en el anillo por átomos de cloro o grupos alquilo que tienen en cada caso hasta nueve átomos de carbono, tales como 4-clorofenol, 2-metilfenol y 4-tercbutilfenol.
- En determinadas realizaciones, un polímero con funcionalidad de epóxido preferido es un copolímero acrílico con funcionalidad de epóxido. Los grupos epóxido pueden introducirse en el polímero mediante la incorporación de metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo o éter glicídico de monoacrilato de butanodiol.

La relación de grupos epóxido con respecto a grupos de silano en la composición de revestimiento puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10, preferentemente de aproximadamente 1:1,5 a aproximadamente 1:3, más preferentemente de aproximadamente 1:1,8 a aproximadamente 1:2,2.

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente están libres, o esencialmente libres, de polímeros con grupos hidroxilo, grupos de amina primaria y grupos de amina secundaria (es decir, grupos de amina con al menos un hidrógeno activo, >N-H). La limitación de "esencialmente libre de" significa que la composición de revestimiento incluye no más de aproximadamente 5 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente 1 % en peso, y de forma particularmente preferida ninguna cantidad de polímero que tenga un contenido de grupos hidroxilo, grupos de amina primaria, y grupos de amina secundaria de más de aproximadamente un 5 % en peso, preferentemente no más de aproximadamente un 1 % en peso, y de forma particularmente preferida no más de aproximadamente un 0,5 % en peso.

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente incluyen además un alcóxido de metal quelado, en el que el metal es aluminio, titanio o circonio, o una mezcla de dichos alcóxidos de metal quelado. Los ejemplos de ligandos quelantes incluyen, sin limitación, acetilacetato, acetilacetato de etilo, trietanolamina, ácido láctico y sus sales tales como sal de amonio, ácido glicólico y sus sales, y ésteres de ácido cítrico, tales como citrato de dietilo. Los compuestos de bajo color o los compuestos quelados se prefieren de forma general. Los ejemplos específicos de compuestos apropiados incluyen, sin limitación, quelatos de alcóxido de di-sec-alcoxi metal tales como alcóxido de triisopropil aluminio sustituido con pentadiona u otro compuesto de dicarbonilo (por ejemplo, un compuesto de acetoacetato), quelato de di-sec-butóxido etilacetoacetato de aluminio y quelato de diisopropóxido de etilacetoacetato de aluminio, trietilacetoacetato de aluminio, tetra-n-butóxido de titanio, di-n-butóxido bis(2,4-pentanodioato) de titanio, diisopropóxido bis(etilacetoacetato) de titanio, diisopropóxido bis(2,4-pentanodioato) de titanio, n-butóxido de circonio y 2,4-pentanodioato de circonio.

La cantidad de alcóxido de metal, quelato o compuesto de quelato de alcóxido metálico incluida en el revestimiento es típicamente de un 0,5-20 %, basado en el peso total de aglutinante.

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente incluyen además un compuesto de di- o trialcóxisilano monofuncional, que puede ser volátil. Los ejemplos no limitantes de los di- o trialcóxisilanos monofuncionales son metiltrimetoxisilano, propiltrimetoxisilano, 2-metilpropiltrimetoxisilano, 2,4,4-trimetilpentiltrimetoxisilano, octiltrimetoxisilano, hexadeciltrimetoxisilano, octadeciltrimetoxisilano, ciclohexiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 3-isocinatopropiltrimetoxisilano, N-trimetoxisililpropil-O-metil-carbamato, S-octanoil-mercaptopropiltrimetoxisilano; mercaptosilanos, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano; aminosilanos primarios y secundarios, por ejemplo, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-metil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-butil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-etil-3-aminoisobutiltrimetoxisilano, bis-(3-trimetoxisililpropil)amina, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, así como los productos que incluyen adición de tipo Michael de aminosilanos primarios, tales como, por ejemplo, 3-aminopropiltrimetoxisilano, con acrilonitrilo, diésteres de ácido maleico o fumárico, diésteres de ácido citracónico, ésteres de ácido acrílico y metacrílico, amidas de ácido

acrílico y metacrílico y diésteres de ácido itacónico, que se hacen reaccionar con una relación molar de 1:1; y los correspondientes organometoxisilanos, que tienen un grupo dimetoximetilsilano en lugar del grupo trimetoxisilano.

5 El compuesto de di- o trialcóxisilano monofuncional se puede usar en cantidades de aproximadamente un 2 % en peso a aproximadamente un 9 % en peso, preferentemente de aproximadamente un 3 % en peso a aproximadamente un 6 % en peso y más preferentemente de aproximadamente un 4 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso, basado en el peso de aglutinante.

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente pueden incluir uno o más de otros ingredientes opcionales que incluyen aditivos de neutralización de agua y/o otros aditivos conocidos por ser útiles en las composiciones de revestimiento, pigmentos y expansores.

10 Los ejemplos no limitantes de aditivos de neutralización de agua incluyen compuestos de calcio tales como  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  y alcóxidos de metal-calcio, titanatos como tetraisopropiltitanato y compuestos alcoxi orgánicos tales como trietilortoformiato, metilortoformiato y dimetoxipropano. Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente pueden incluir uno o más agentes de neutralización de agua en una cantidad de aproximadamente un 0,25 % en peso a aproximadamente un 5 % en peso en peso total de la composición de revestimiento.

15 Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente divulgadas incluyen compuestos de dicarbonilo volátiles, por ejemplo 2,4-pentanodiona, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, 3-metil-2,4-pentandiona y 2-acetilciclopentanona.

20 Se pueden seleccionar otros disolventes a partir de disolventes alifáticos o disolventes aromáticos, por ejemplo cetonas, ésteres, acetatos, tolueno, xileno, mezclas de hidrocarburos aromáticos o una combinación de cualquiera de estos.

25 Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente divulgadas pueden incluir otros aditivos conocidos por ser útiles en las composiciones de revestimiento tales como agentes de control de reología, estabilizadores, antioxidantes, absorbedores UV, estabilizadores de luz de amina con impedimento estérico y similares, en cantidades eficaces, tales como en cantidades de hasta un 30 %, más preferentemente hasta un 25 %, y en particular hasta un 20 %, en peso, basado en cada caso en el peso de los constituyentes no volátiles de la composición de revestimiento.

Los ejemplos de aditivos de revestimiento apropiados son:

- en particular, absorbedores UV;
- en particular, estabilizadores de luz tales como compuestos HALS neutros, triazinas u oxalanilidas;
- 30 - neutralizadores de radicales libres;
- aditivos de deslizamiento;
- desespumantes;
- agentes humectantes tales como siloxanos, compuestos de flúor, monoésteres de ácido carboxílico, ésteres fosfóricos, poli(ácidos acrílicos) y sus copolímeros o poliuretanos;
- 35 - promotores de adhesión tales como triciclodecanodimetanol;
- agentes de control de flujo;
- asistentes de formación de película tales como derivados de celulosa;
- aditivos de control de reología, tales como los aditivos conocidos a partir de las patentes WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas reticuladas, como se divulgan, por ejemplo, en el
- 40 documento EP-A-0 008 127; filosilicatos inorgánicos tales como silicatos de magnesio y aluminio, filosilicatos de magnesio y sodio y filosilicatos de litio flúor y magnesio y sodio del tipo montmorillonita; sílices tales como Aerosils; o polímeros sintéticos que tienen grupos iónicos y/o asociativos tales como poli(alcohol vinílico), poli(met)acrilamida, poli(ácido metacrílico), polivinilpirrolidona, copolímeros de anhídrido estirenmaleico o copolímeros de anhídrido maleico-etileno y sus derivados, o uretanos o polacrilatos etoxilados e hidrofólicamente modificados; y/o
- 45 retardadores de llama.

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente divulgadas pueden ser composiciones de revestimiento transparente o pueden incluir uno o más pigmentos y/o cargas. El pigmento o carga puede ser cualquier compuesto orgánico o inorgánico o material coloreado, material metálico u otro material de escamas inorgánico tal como pigmentos en forma de escamas de mica perlescente o pigmentos en forma de escamas metálicas tales como escamas de aluminio, y similares, que la técnica normalmente incluye en dichos revestimientos. Dichos pigmentos se pueden usar de forma individual o en combinación para proporcionar el color deseado de base de color. Los pigmentos inorgánicos incluyen óxidos metálicos, cromatos, molibdatos, fosfatos y silicatos. Los ejemplos de pigmentos inorgánicos y cargas que podrían emplearse son dióxido de titanio, sulfato de bario, negro de carbono, ocre, tierra de siena, ámbar, hematita, limonita, óxido de hierro rojo, óxido de hierro rojo transparente, óxido de hierro negro, óxido de hierro marrón, verde de óxido de cromo, cromato de estroncio, fosfato de cinc, sílices tales como sílice pirógena, carbonato de calcio, talco, baritas, ferrocianuro de amonio férrico (azul de Prusia), ultramarino, cromato de plomo y molibdato de plomo. Los ejemplos de pigmentos orgánicos útiles son rojos azo metalizados y no metalizados, rojos y violetas de quinacridona, rojos de perileno, verdes y azules de ftalocianina de cobre, violeta de carbazol, amarillos de diarilida y monoarilida, amarillos de benciimidazolona, naranja de tolilo, naranja de naftol y similares. Los pigmentos y otros compuestos insolubles en forma de partículas tales como cargas se pueden usar en la mezcla de composición de monorevestimiento de restauración en una cantidad de un 1 % a un 100 %, basado en el vehículo no volátil total (es decir, una relación de pigmento con respecto a aglutinante de 0,1 a 1). Las cargas o pigmentos se pueden introducir en primer lugar mediante la formación de una base molida (también denominada trituración de pigmento) con la resina con funcionalidad de hidroxilo o con otros polímeros compatibles o resinas de dispersión por medio de técnicas convencionales, tales como molienda con arena, molienda de bolas, molienda con dispositivo de atrición y molienda con dos rodillos, para dispersar los pigmentos. Los pigmentos en forma de escamas, no obstante, se someten típicamente a suspensión en una resina de dispersión sin molienda para evitar la ruptura o la mezcla de las escamas.

Las composiciones de revestimiento de la invención se pueden aplicar por medio de todos los métodos de aplicación habituales, tales como pulverización, revestimiento con cuchillas, propagación, inmersión, vertido, impregnación, goteo o laminado, por ejemplo. Durante el transcurso de dicha aplicación, el sustrato a revestir puede estar por sí mismo en reposo, moviéndose el equipo o la unidad de aplicación. Alternativamente, también es posible que el sustrato a revestir, en particular una bobina, se mueva, estando la unidad de aplicación en reposo con respecto al sustrato o en movimiento en de forma apropiada. Se otorga preferencia al empleo de métodos de aplicación por pulverización, tales como, por ejemplo, pulverización por aire comprimido, pulverización sin aire, rotación a velocidad elevada, aplicación por pulverización electrostática (ESTA), aplicación de pulverización neumática con una pistola de pulverización; prefiriéndose de forma particular la aplicación por pulverización neumática con una pistola de pulverización.

Un método de restauración de un sustrato incluye la aplicación de una composición de revestimiento, apta para curado de un componente a toda la superficie o una zona que sea menor que toda la superficie de un sustrato, y curado de la mezcla de composición aplicada para formar una capa de revestimiento curada a partir de la composición de revestimiento aplicada. También se proporciona un revestimiento curado y el artículo que tiene sobre el mismo el revestimiento curado. En realizaciones particulares, el método se usa para reparar una parte dañada de un revestimiento existente en un artículo, tal como un vehículo automóvil, de forma que se pueda aplicar la composición de revestimiento apta para curado de un componente a toda la superficie del artículo (por medio del cual se entiende toda la superficie apta para pintura, excluyendo la superficie de un vehículo automóvil, por ejemplo, sus superficies de vidrio, o toda la superficie de un panel de la carrocería, parachoques, puertas, tapas del maletero, capó u otras partes del vehículo automóvil) o cualquier zona que sea menor que la superficie completa del artículo (por ejemplo, reparación de solo la parte dañada de la superficie apta para pintura de un vehículo automóvil o de una parte de dicha puerta, parachoques o panel de la carrocería, tapas del maletero, capó u otra parte de un vehículo automóvil).

Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente divulgadas pueden formularse y usarse como revestimiento transparente de restauración o revestimiento protector de etapa individual, que se aplica en una capa a una zona deseada del sustrato a restaurar y se cura. Normalmente, el revestimiento transparente se aplicaría sobre una capa de revestimiento de base aplicada, que también puede ser la composición de revestimiento apta para curado de un componente que incluye uno o más pigmentos. Se permite que la capa de revestimiento de base se seque antes de aplicar la composición de revestimiento transparente. Las capas de revestimiento de protección de material compuesto de revestimiento de base/revestimiento transparente son una capa de revestimiento protector de etapa individual y posteriormente se cura, en condiciones de calentamiento a baja temperatura o condiciones ambientales. El curado de las composiciones de revestimiento de la invención no tiene peculiaridades sino que, en su lugar, puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas de hasta 200 °C. Cuando se usa las composiciones de revestimiento para restauración de automóviles o para el revestimiento de partes plásticas para el montaje de superficies, el curado tiene lugar a una temperatura ambiente y a temperaturas ligeramente elevadas de no más de 90 °C, en particular no más de 60 °C. El curado térmico a temperaturas de no más de 90 °C puede lograrse con aparatos conocidos y habituales, tales como bandas de calentamiento y también lámparas de calentamiento que emiten en el infrarrojo próximo y lejano. Las temperaturas empleadas y la duración del calentamiento están guiados por los requisitos del caso en cuestión, en particular por la reactividad de los

constituyentes aptos para curado térmico, y pueden seleccionarse y ajustarse por parte del trabajador experto de forma simple sobre la base de su conocimiento general en la técnica y su capacidad experta. Ventajosamente, el curato tiene lugar a una temperatura de 20 a 90 °C, preferentemente 40 hasta un máximo de 60 °C, durante un tiempo de 1 minuto hasta 10 horas, más preferentemente de 20 minutos hasta 5 horas.

- 5 Por medio del curado a bajas temperaturas, las composiciones de revestimiento descritas son apropiadas en particular para la restauración de carrocerías de automóviles, incluyendo la restauración de los acabados originales en la línea, y/o para el revestimiento de los moldeos de plásticos o partes de plástico para el montaje de superficies para carrocerías de automóvil, en particular para carrocerías de automóvil de la clase superior, tales como, por ejemplo, para la producción de techos, portones traseros, capós, flancos, parachoques, alerones, sillas, bandas protectoras, elementos de adorno lateral y similares. Las composiciones de revestimiento aptas para curado de un componente divulgadas pueden formularse y usarse como revestimiento transparente de restauración o revestimiento protector de etapa individual, que se aplica en una capa a una zona deseada del sustrato a restaurar y se cura. Normalmente, el revestimiento transparente se aplicaría sobre una capa de revestimiento de base aplicada, que también puede ser la composición de revestimiento apta para curado de un componente que incluye uno o más pigmentos pero que no se requiere que sea brillante. Un revestimiento protector de etapa individual incluye un colorante y se formula como alternativa brillante, de capa individual frente al revestimiento protector compuesto de revestimiento de base/revestimiento transparente de dos capas. Se permite que la capa de revestimiento de base se seque antes de aplicar la composición de revestimiento transparente. Las capas de revestimiento protector compuesto de revestimiento de base/revestimiento transparente son el revestimiento protector de etapa individual y posteriormente se curan, en condiciones de calentamiento a baja temperatura o condiciones ambientales.

- El sustrato restaurado puede ser un vehículo automóvil o un componente de un vehículo automóvil. Las composiciones de revestimiento de restauración pueden, no obstante, aplicarse a otros artículos para los cuales resulta deseable un revestimiento decorativo y/o protector. Dichos artículos pueden ser los que tienen partes o sustratos que no soporten condiciones de temperatura elevada o que no se puedan colocar fácilmente en un horno a alta temperatura.

- Alternativamente, las composiciones de revestimiento a usar para el revestimiento OEM de las carrocerías de medios de transporte (especialmente vehículos a motor, tales como ciclomotores, autobuses, camiones y automóviles) o partes de los mismos, o de componentes para la construcción de barcos y la construcción de aeronaves, y para la restauración OEM de automóviles; para el revestimiento de estructuras de construcción, en segmentos de interior y exterior; de mobiliario, ventanas y puertas; de moldeos de plástico, especialmente CDs y ventanas; de pequeñas partes industriales, de bobinas, recipientes y envases; de bienes blancos; de componentes para electrodomésticos y aparatos eléctricos, de películas; de componentes ópticos, eléctricos y mecánicos; y también de vidrio hueco y artículos de uso cotidiano.

- Las composiciones de revestimiento de la invención proporcionan nuevos revestimientos curados, especialmente restauraciones, que tienen un muy buen aspecto visual global. Estos revestimientos resultantes están, en particular, libres de defectos de superficie y tienen elevada transparencia. Además, las composiciones de revestimiento de la invención se aprecian por el curado rápido en presencia de humedad, y al mismo tiempo tienen un perfil de al menos 30 minutos, más particularmente al menos 2 horas. Como resultado del uso al menos proporcional alcoxilano con funcionalidad de acrilato y/o metacrilato con grupos etoxi en lugar de grupos metoxi para la preparación de aglutinantes, además, es posible proporcionar composiciones de revestimiento que durante el curado liberen muy poco metanol y exhiban el requisito de curado rápido.

Los revestimientos y métodos se describen en el siguiente ejemplo. Los ejemplos son simplemente ilustrativos y no limitantes. Todas las partes están en peso a menos que se indique lo contrario.

#### **Ejemplo 1:**

- 45 Se calentaron Aromatic 100 (434,8 gramos) y acetato de n-butilo (218,0 gramos) a 148 °C en un recipiente de reacción equipado con un agitador, entrada de nitrógeno y un condensador. Se añadió de manera uniforme una mezcla de 666,7 gramos de metacrilato de metilo, 83,3 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 541,7 gramos de metacrilato de glicidilo, 44,3 gramos de peracetato de oft-butilo (50 % en líquidos minerales) y 211,2 gramos de disolvente Aromatic 100 al recipiente de reacción durante cuatro horas. Se mantuvieron los contenidos del recipiente de reacción durante una hora, a continuación se enfriaron los contenidos hasta 105 °C. Se añadió posteriormente un gramo de peroxoato de t-butilo y 57,3 gramos de disolvente Aromatic 100, al recipiente de reacción de manera uniforme durante 15 minutos y se mantuvo durante dos horas adicionales a 105 °C. A continuación, se enfrió la disolución y se añadieron 418,2 gramos de acetato de n-butilo. El copolímero acrílico resultante tuvo un peso molecular medio expresado en número de aproximadamente 4.500 y un peso molecular medio expresado en peso de 12.000 (GPC, patrón de poliestireno).

**Ejemplo 2:**

Se calentó Aromatic 100 (816,3 gramos) a 148 °C en un recipiente de reacción equipado con un agitador, entrada de nitrógeno y un condensador. Se añadió de manera uniforme una mezcla de 1255,7 gramos de metacrilato de metilo, 209,2 gramos de acrilato de 2-etilhexilo, 313,9 gramos de metacrilato de iso-butilo, 313,9 gramos de metacriloxipropil trimetoxisilano, 37,2 gramos de peracetato de t-butilo (50 % en líquidos minerales) y 89,1 gramos de disolvente Aromatic 100, de manera uniforme al recipiente de reacción durante cuatro horas. Se mantuvieron los contenidos del recipiente de reacción durante una hora, a continuación se enfriaron a 105 °C. Se añadieron posteriormente 1,1 gramos de peroxoato de t-butilo y 82,6 gramos de disolvente Aromatic 100 al recipiente de reacción durante 15 minutos y se mantuvieron los contenidos del recipiente de reacción durante tres horas adicionales a 105 °C. Posteriormente, se enfriaron los contenidos del recipiente de reacción y se añadieron 370,0 gramos de disolvente Aromatic 100. El copolímero acrílico resultante tuvo un peso molecular medio expresado en número de aproximadamente 8.500 y un peso molecular medio expresado en peso de 19.000 (GPC, patrón de poliestireno).

**Ejemplo 3:**

Material	Peso (gramos)
Alcohol isobutílico	9,36
Byk 325	0,18
Tego Glide 410	0,04
Drapex 4,4	1,97
Malonato de dietilo	9,36
Orto formiato de trietilo	1,87
Silquest A-171	1,87
ATC-30	11,33
Ejemplo 2 acrílico	43,44
Ejemplo 1 acrílico	14,51
Oxsol 100	6,07
<b>Total</b>	<b>100</b>

Byk 325 (Byk Chemie) y Tego Glide 410 (Evonik) son aditivos de flujo. Drapex 4.4 (Chemtura) es un plastificante de talato de octilo epoxidado Silquest A-171 (Momentive) es vinil trimetoxisilano ATC-30 (Chattem) es un quelato de aluminio Oxsol 100 (Occidental) es paraclorobenzotrifluoruro.

La fórmula anterior, cuando se pulveriza usando un equipo típico para la industria de restauración de automóviles, tiene como resultado un revestimiento que se seca de forma rápida y da lugar a una película dura, y brillante con buenas propiedades físicas.

Se ha descrito la invención con detalle con referencia a las realizaciones preferidas de la misma. Debe comprenderse que, no obstante, existen variaciones y modificaciones que se pueden llevar a cabo dentro del alcance y espíritu de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente que comprende:
- (a) un polímero que tiene una pluralidad de grupos de alcoxisilano;
  - (b) un poliepóxido que tiene una pluralidad de grupos de epóxido conectados a través de enlaces de éster, enlaces de éter, o una combinación de enlaces de éster y enlaces de éter,
  - (c) un alcóxido de metal quelado, en el que el metal es aluminio, titanio o circonio, o una mezcla de dichos alcóxidos de metal quelado;
  - (d) un compuesto de di- o trialcoxisilano monofuncional; y
- que además comprende un compuesto de dicarbonilo volátil
- 10 con la condición de que las composiciones de revestimiento se encuentren libres de, o esencialmente libres de, de polímeros con grupos hidroxilo, grupos de amina primaria y grupos de amina secundaria.
2. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- (a) de aproximadamente un 50 % en peso a aproximadamente un 99 % en peso, basado en el peso de aglutinante de pesos combinados de polímero que tiene una pluralidad de grupos de alcoxisilano y poliepóxido que tiene una pluralidad de grupos de epóxido conectados a través de enlaces de éster, enlaces de éter, o una combinación de enlaces de éster y enlaces de éter, en el que la relación de grupos epóxido con respecto a grupos de silano en la composición de revestimiento está dentro del intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:10;
  - (c) de aproximadamente un 0,5 % en peso a aproximadamente un 20 % en peso, basado en el peso de aglutinante, del alcóxido de metal quelado, en el que el metal es aluminio, titanio o circonio, o una mezcla de dichos alcóxidos de metal quelado; y
  - (d) de aproximadamente 2 a aproximadamente 9 por ciento en peso del compuesto de di- o trialcoxisilano monofuncional.
- 25 3. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el compuesto de di- o trialcoxisilano monofuncional es volátil.
4. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el polímero que tiene una pluralidad de grupos de alcoxisilano es un polímero acrílico, un poliuretano o un poliéster.
- 30 5. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el polímero que tiene una pluralidad de grupos de alcoxisilano comprende además una funcionalidad de acetoacetato.
6. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, que además comprende (e) un compuesto o polímero que tiene una funcionalidad de acetoacetato que es diferentes del polímero (a).
- 35 7. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende hasta aproximadamente un 50 % en peso, basado en el peso total de aglutinante, del compuesto o polímero que tiene funcionalidad de acetoacetato.
8. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el di- o trialcoxisilano monofuncional comprende viniltrimetoxisilano.
- 40 9. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto de dicarbonilo volátil comprende un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en 2,4-pentanodiona, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, 3-metil-2,4-pentandiona, 2-acetilciclopentanona y combinaciones de los mismos.
10. Una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con una cualquiera de las



reivindicaciones 1-9, en la que la composición de revestimiento es una composición de revestimiento protector.

11. Un método de revestimiento de un artículo, que comprende aplicar una composición de revestimiento apta para curado de un componente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 sobre una superficie del artículo.

5 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la composición de revestimiento apta para curado se cura por medio de reacción con agua.

13. Un método de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la composición de revestimiento apta para curado se aplica a toda la superficie.

10 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que la composición de revestimiento apta para curado se aplica a una parte de la superficie que es menor que toda la superficie.

15. Un artículo que tiene sobre sí mismo un revestimiento preparado de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 12-14.