

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 708**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C09D 133/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2013 E 13158579 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2641924**

54 Título: **Agente de recubrimiento no acuoso, que se endurece a temperatura ambiental**

30 Prioridad:

19.03.2012 DE 102012204298

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

25.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LOMOELDER, RAINER;
RAUKAMP, ANDRE y
NAUMANN, SABINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 673 708 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agente de recubrimiento no acuoso, que se endurece a temperatura ambiental

5 La presente invención se refiere a un agente de recubrimiento que contiene un componente reticulante y un componente catalizador, endureciéndose el agente de recubrimiento ya a temperaturas de desde 10 hasta 80°C, al uso de los agentes de recubrimiento y a composiciones de recubrimiento que los contienen.

10 Para el recubrimiento de protección duradera de sustratos sensibles al calor se utilizan hoy en día por regla general barnices de dos componentes, que ya pueden endurecerse a temperatura ambiental. Consisten en resinas de barniz con grupos funcionales y reticulantes, que ya a temperatura ambiental reaccionan con estos grupos funcionales con reticulación. Debido a su elevada reactividad, estos reticulantes presentan con frecuencia un potencial de peligro toxicológico intrínseco para el ser humano. Por tanto, existe el deseo de proporcionar sistemas de recubrimiento alternativos, que presentan un espectro de aplicación comparativamente amplio, con al mismo tiempo un alta resistencia de los recubrimientos endurecidos frente a las influencias por productos químicos o por las inclemencias del tiempo, pero también frente a la sollicitación mecánica. Como criterio de referencia técnico puede recurrirse a los sistemas de PUR de dos componentes alifáticos conocidos desde hace mucho.

20 Una posible alternativa la representan sistemas de recubrimiento a base de silanos organofuncionales, que tras un endurecimiento por calor han demostrado ser muy eficientes, de modo que ya se utilizan para el primer barnizado de automóviles.

25 En los documentos EP-549 643, WO 92/11327, WO 92/11328 y US-5.225.248 se describe el uso de resinas que contienen grupos silano en barnices transparentes no acuosos, endurecibles por calor, para el primer barnizado de automóviles, en el que se utilizan habitualmente temperaturas de endurecimiento por encima de 120°C. Dado que en el barnizado de automóviles se plantean básicamente otros requisitos para el perfil de reactividad que en el caso del secado a temperatura ambiental, los catalizadores mencionados en los mismos y sus concentraciones para el endurecimiento no son adecuados por debajo de 80°C.

30 Por el documento EP-A 1273640 se conocen poliisocianatos parcialmente silanizados para barnices transparentes resistentes al rayado. Estos tienen que disponer de grupos NCO libres, para que pueda tener lugar un endurecimiento suficientemente rápido. Además, los reticulantes descritos en el mismo se usan en recubrimientos endurecibles por calor para el barnizado de automóviles, es decir se utilizan temperaturas de endurecimiento de más de 120°C. Por tanto, el uso reivindicado de catalizadores de ácido sulfónico bloqueados, que no despliegan su actividad hasta por encima de los 100°C, no es adecuado para el endurecimiento a temperaturas por debajo de 80°C.

40 En la bibliografía técnica se describen diferentes principios de catálisis para acelerar el endurecimiento de sistemas reactivos que contienen silano.

45 En el documento DE 102004050747 A1 se dan a conocer catalizadores del tipo ácido de Lewis. Así, como catalizadores para la reticulación de las funcionalidades silano se utilizan ácidos de Lewis (compuestos deficientes de electrones), tal como por ejemplo nftenato de estaño, benzoato de estaño, octoato de estaño, butirato de estaño, dilaurato de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño, octoato de plomo. A este respecto, como catalizadores se usan además preferiblemente complejos metálicos con ligandos de quelatos. En el caso de los compuestos que forman ligandos de quelatos se trata de compuestos orgánicos con al menos dos grupos funcionales, que pueden coordinarse con átomos o iones metálicos. Habitualmente, en el caso de estos grupos funcionales se trata de donadores de electrones, que ceden electrones a átomos o iones metálicos. Estos catalizadores son con frecuencia preocupantes toxicológicamente debido a su carácter de metal pesado y sin embargo en particular no son suficientemente activos para garantizar un rápido endurecimiento a temperatura ambiental.

55 Los tipos de ácidos de Lewis o también los catalizadores de ácido sulfónico o fosfórico son los catalizadores descritos y utilizados habitualmente en la tecnología del silano. Sin embargo, en ensayos se ha mostrado que dichos catalizadores no son adecuados para el endurecimiento a temperatura ambiental.

60 En el documento EP 1 624 027 se describen combinaciones de carboxilatos metálicos o ácidos carboxílicos orgánicos y silanos que contienen heteroátomos para la catálisis del endurecimiento de masas de sellado a base de dimetoxisilano. Sin embargo, en este caso se reivindican ácidos carboxílicos líquidos, de baja viscosidad, con un punto de fusión especialmente preferido de desde -40 hasta +35°C y se combinan en todos los ejemplos con aminas, es decir, se usan en forma neutralizada. En qué medida este principio de masas de sellado altamente elásticas puede extrapolarse a sistemas de recubrimiento altamente reticulados no se da a conocer y no puede inferirse para el experto en la técnica.

65 El documento US 4.863.520 describe el uso de carboxilatos de tetraalquilamonio en los denominados sistemas sol-gel basados en productos de conversión de ácidos silícicos coloidales, alquiltrialcoxisilanos y agua. Sin embargo, en

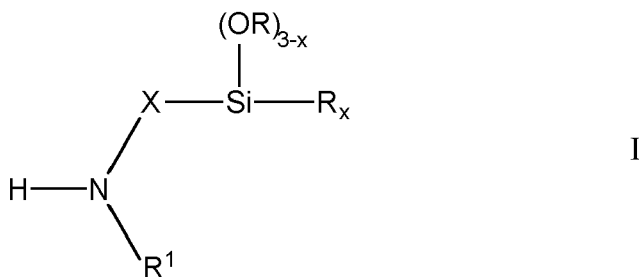
el documento US se usan carboxilatos de tetraalquilamonio para la condensación de los grupos silanol, que se han formado mediante la hidrólisis de los silanos. Preferiblemente, estos sistemas se endurecen a temperaturas por encima de 80°C, preferiblemente por encima de 100°C. No se da a conocer un endurecimiento a temperaturas menores.

5 El objetivo de la presente invención es proporcionar un agente de recubrimiento no acuoso a base de silanos organofuncionales, que pueden endurecerse ya a temperaturas en el intervalo de desde 10°C hasta 80°C y en el estado endurecido conduce a recubrimientos con una alta resistencia mecánica, en particular resistencia al rayado.

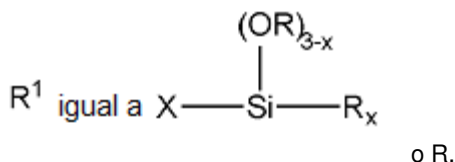
10 Este objetivo se alcanza mediante los agentes de recubrimiento según la invención.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención son agentes de recubrimiento no acuosos, que pueden endurecerse preferiblemente a temperaturas de desde 10°C hasta 80°C, que contienen

15 A) al menos un componente reticulante que consiste en al menos un di- o poliisocianato alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático con una funcionalidad NCO de 2 - 6, habiendo reaccionado al menos el 90% en moles de los grupos isocianato libres presentes originariamente del di- o poliisocianato con al menos un aminosilano secundario con la fórmula general I



20 siendo



25 en la que R significa al mismo tiempo o independientemente entre sí alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo con no más de 10 átomos de carbono, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por átomos de oxígeno, átomos de azufre o grupos NR_a no adyacentes siendo R_a = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, con no más de 10 átomos de carbono y siendo X al mismo tiempo o independientemente entre sí restos hidrocarbonados lineales o ramificados y/o cíclicos con no más de 20, en particular de 2 a 20, átomos de carbono, siendo x = 0 a 2,

- 30 B) opcionalmente uno o varios componentes aglutinantes,
- 35 C) desde el 0,05 hasta el 5% en peso de al menos un catalizador seleccionado de
- C1) al menos un ácido carboxílico orgánico con un punto de fusión de al menos 60°C y/o
- C2) al menos un carboxilato de tetraalquilamonio,
- 40 D) opcionalmente adyuvantes y/o aditivos,
- E) opcionalmente disolventes orgánicos.

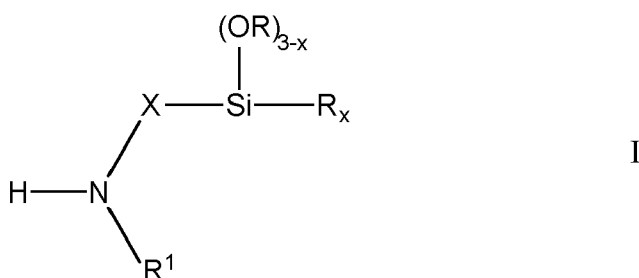
45 En el caso de los agentes de recubrimiento según la invención se trata de sistemas no acuosos. No acuoso en el sentido de la presente invención significa un contenido en agua en el agente de recubrimiento según la invención de no más del 3% en peso, preferiblemente no más del 1% en peso con respecto al agente de recubrimiento. De manera particularmente preferible, el agente de recubrimiento según la invención está libre de agua.

50 La solución según la invención del objetivo es sorprendente en este sentido, dado que el experto en la técnica no podría esperar basándose en el estado de la técnica, que la combinación según la invención de componente catalizador y componente reticulante conduce a agentes de recubrimiento, que pueden endurecerse ya a temperaturas reducidas. Más bien, basándose en el estado de la técnica se guía al experto en la técnica a emplear

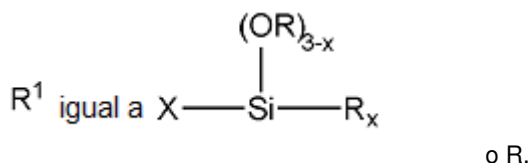
tales agentes de recubrimiento para temperaturas de endurecimiento mayores. Además resulta sorprendente que con el agente de recubrimiento según la invención se posibilita un acceso sencillo a recubrimientos resistentes al rayado, que solo pueden implementarse difícilmente de otras maneras.

- 5 Para el experto en la técnica resulta completamente sorprendente que un agente de recubrimiento según la invención muestra una reactividad y también tras el endurecimiento en condiciones suaves un perfil de propiedades, que es igual que el estándar de la industria, los barnices de PUR de 2 componentes.

10 El componente reticulante A) consiste en al menos un di- o poliisocianato alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático, con una funcionalidad NCO de 2 - 6, habiendo reaccionado al menos el 90% en moles, preferiblemente > 95% en moles de los grupos isocianato libres presentes originariamente del di- o poliisocianato con al menos un aminosilano secundario de fórmula I



15 siendo



20 en la que R significa al mismo tiempo o independientemente entre sí alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo con no más de 10 átomos de carbono, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por átomos de oxígeno, átomos de azufre o grupos NR_a no adyacentes, siendo R_a = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, con no más de 10 átomos de carbono y siendo X al mismo tiempo o independientemente entre sí restos hidrocarbonados lineales o ramificados y/o cíclicos con no más de 20, en particular de 2 a 20, átomos de carbono, siendo x = 0 a 2,

25 El di- o poliisocianato utilizado del componente A) presenta una funcionalidad NCO (media) de 2-6, preferiblemente de desde 2 hasta 4.

30 Los di- o poliisocianatos utilizados según la invención pueden consistir en di- o poliisocianatos cualesquiera, alifáticos, cicloalifáticos y/o (ciclo)alifáticos. Por diisocianatos (ciclo)alifáticos, el experto en la técnica entiende grupos NCO unidos cíclica y alifáticamente al mismo tiempo en una molécula, tal como es el caso, por ejemplo, en el diisocianato de isoforona. Por el contrario, por diisocianatos cicloalifáticos se entienden aquellos que solo presentan grupos NCO unidos directamente al anillo cicloalifático, por ejemplo diisocianatodiclohexilmetano (H₁₂MDI).

35 Los di- o poliisocianatos alifáticos adecuados presentan ventajosamente de 3 a 16 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 12 átomos de carbono, en el resto alquileno lineal o ramificado. Los diisocianatos cicloalifáticos o (ciclo)alifáticos adecuados presentan ventajosamente de 4 a 18 átomos de carbono, preferiblemente de 6 a 15 átomos de carbono, en el resto cicloalquileno. Ejemplos de di- o poliisocianatos adecuados son diisocianato de ciclohexano, diisocianato de metilciclohexano, diisocianato de etilciclohexano, diisocianato de propilciclohexano, diisocianato de metildietilciclohexano, diisocianato de propano, diisocianato de butano, diisocianato de pentano, diisocianato de hexano, diisocianato de heptano, diisocianato de octano, diisocianato de nonano, triisocianato de nonano, tal como diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (TIN), di- y triisocianato de decano, di- y triisocianato de undecano, di- y triisocianatos de dodecano.

45 Preferiblemente, el al menos un di- o poliisocianato alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático se selecciona de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianatodiclohexilmetano (H₁₂MDI), diisocianato de 2-metilpentano (MPDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno (TMDI) y/o diisocianato de α,α,α',α'-tetrametil-meta-xilileno (TMXDI). De manera particularmente preferible se utilizan IPDI, HDI, TMDI y/o H₁₂MDI, prefiriéndose muy especialmente IPDI, H₁₂MDI y/o HDI.

50

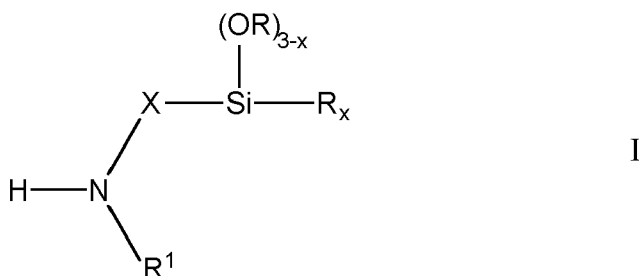
Son igualmente adecuados 1,3-diisocianato de 4-metil-ciclohexano, diisocianato de 2-butil-2-etilpentametileno, isocianato de 3(4)-isocianatometil-1-metilciclohexilo, isocianato de 2-isocianatopropilciclohexilo, diisocianato de 2,4'-metilénbís(ciclohexilo) y/o 1,4-diisocianato-4-metil-pentano.

5 En el caso de una funcionalidad NCO de más de dos se utilizan preferiblemente poliisocianatos, solos o en mezclas, que se producen por ejemplo mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, biuret o alofanato así como mediante mezclados de los poliisocianatos con monómeros. Tales poliisocianatos o mezclas de poliisocianato/monómero pueden estar adicionalmente prolongados en su cadena o ramificados dado el caso con componentes di- o polifuncionales, ácidos de H, tales como por ejemplo di- o polioles y/o di- o poliaminas.

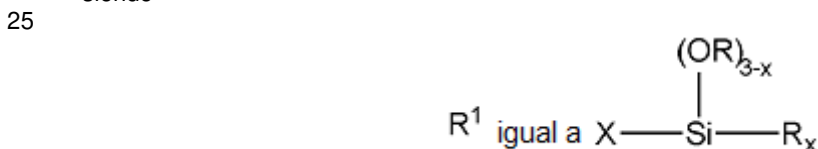
10 Además se usan preferiblemente di- o poliisocianatos oligoméricos o poliméricos, que pueden producirse a partir de dichos di- o poliisocianatos o sus mezclas mediante enlace por medio de estructuras de uretano, alofanato, urea, biuret, uretdiona, amida, isocianurato, carbodiimida, uretonimina, oxadiazintriona o iminoxadiazindiona. Son especialmente adecuados isocianuratos, en particular a partir de IPDI y/o HDI.

15 En el marco de la presente invención puede utilizarse cualquier mezcla de los di- o poliisocianatos descritos anteriormente.

20 La modificación de los di- o poliisocianatos utilizados para dar el componente reticulante A) tiene lugar mediante la reacción de di- o poliisocianatos con aminosilanos secundarios con la fórmula general I



siendo



o R,

30 en la que R significa al mismo tiempo o independientemente entre sí alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo con no más de 10 átomos de carbono, en particular de 1 a 10 átomos de carbono, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por átomos de oxígeno, átomos de azufre o grupos NR_a no adyacentes, siendo R_a = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, con no más de 10 átomos de carbono, en particular de 1 a 10 átomos de carbono, y siendo X al mismo tiempo o independientemente entre sí restos hidrocarbonados lineales o ramificados y/o cíclicos con no más de 20, en particular de 2 a 20, átomos de carbono, siendo x = 0 a 2.

35 A este respecto, al menos el 90% en moles, preferiblemente > 95% en moles, de los grupos isocianato libres presentes originariamente del di- o poliisocianato se hacen reaccionar con el al menos un aminosilano secundario con la fórmula general I.

40 Los compuestos preferidos de fórmula general I se seleccionan en particular de N,N-bis-(3-trimetoxisililpropil)-amina, N,N-bis-(3-trietoxisililpropil)-amina, N,N-bis-(3-tri-i-propoxisililpropil)-amina, N-butil-N-(3-trimetoxisililpropil)-amina y/o N-butil-N-(3-trietoxisililpropil)-amina.

45 La reacción de los dos compuestos para la producción del componente reticulante A) tiene lugar en fase líquida, es decir dado el caso usando conjuntamente disolventes apróticos, habituales en la tecnología del PUR, a temperaturas por debajo de 130°C, dado el caso usando conjuntamente catalizadores y/o estabilizadores. En principio, la reacción de poliisocianatos con aminosilanos secundarios se describe en el documento EP 123640.

50 Una variante de producción del componente reticulante A) consiste en la reacción parcial de diisocianatos monoméricos con los compuestos de fórmula I descritos anteriormente y la conversión posterior en el poliisocianato mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, biuret o alofanato, con separación destilativa posterior de monómeros residuales, siempre que sea necesario. También las mezclas de poliisocianatos no modificados y poliisocianatos que han reaccionado completamente son según la invención, cuando en suma al menos el 90% en

moles, preferiblemente > 95% en moles, de los grupos isocianato libres presentes originariamente del di- o poliisocianato de la mezcla han reaccionado con el al menos un aminosilano secundario con la fórmula general I.

5 El porcentaje de A) en el agente de recubrimiento según la invención asciende a del 20 al 99,5% en peso, con respecto al agente de recubrimiento, en particular a del 30 al 90% en peso.

10 Además, el agente de recubrimiento según la invención puede contener opcionalmente uno o varios componentes aglutinantes. Básicamente son adecuados como componentes aglutinantes todos los tipos de aglutinantes conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo también los aglutinantes termoplásticos, es decir no reticulables, que habitualmente presentan un peso molecular medio > 10000 g/mol. Sin embargo, preferiblemente se utilizan aglutinantes, que disponen de grupos funcionales reactivos con átomos de hidrógeno ácidos. Los aglutinantes adecuados de dicho tipo presentan por ejemplo al menos uno, sin embargo preferiblemente dos o más grupos hidroxilo. Grupos funcionales adecuados adicionales del aglutinante son por ejemplo funcionalidades trialcoxisilano.

15 Como aglutinantes con grupos funcionales se utilizan preferiblemente polímeros que contienen grupos hidroxilo, en particular poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos que contienen grupos hidroxilo con un índice OH de desde 20 hasta 500 mg de KOH/g y una masa molar media de desde 250 hasta 6000 g/mol. De manera especialmente preferible, en el marco de la presente invención se utilizan poliésteres o poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo con un índice OH de desde 20 hasta 150 mg de KOH/g y un peso molecular medio de desde 500 hasta 6000 g/mol como componentes aglutinantes. El índice hidroxilo (índice OH) se determina según la norma DIN 53240-2. En este procedimiento se hace reaccionar la muestra con anhídrido de ácido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina como catalizador, acetilándose los grupos hidroxilo. A este respecto, por cada grupo hidroxilo se genera una molécula de ácido acético, mientras que la hidrólisis posterior del anhídrido de ácido acético en exceso proporciona dos moléculas de ácido acético. El consumo de ácido acético se determina volumétricamente a partir de la diferencia en el valor principal y un valor ciego que debe realizarse en paralelo. El peso molecular se determina por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC). La caracterización de las muestras tuvo lugar en tetrahidrofurano como eluyente según la norma DIN 55672-1.

30 Como copolímeros de (met)acrilo que contienen grupos hidroxilo pueden usarse resinas con una composición monomérica, tal como se describen por ejemplo en el documento WO 93/15849 (pág. 8, línea 25 a pág. 10, línea 5), o también en el documento DE 195 29124. A este respecto, el índice de acidez del copolímero de (met)acrilo que debe ajustarse mediante el uso porcentual de ácido (met)acrílico como monómero debe ascender a 0 - 30, preferiblemente 3 - 15 mg de KOH/g. El peso molar promedio en número (determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno) del copolímero de (met)acrilo asciende preferiblemente a 2000-20000 g/mol, la temperatura de transición vítrea asciende preferiblemente a de -40°C a +60°C. El contenido en hidroxilo de los copolímeros de (met)acrilo que deben usarse según la invención que debe ajustarse mediante el uso porcentual de (met)acrilatos de hidroxialquilo asciende preferiblemente a 70 - 250 mg de KOH/g, de manera especialmente preferible a 90 - 190 mg de KOH/g.

40 Poliesterpolioles adecuados según la invención son resinas con una composición monomérica de ácidos di- y policarboxílicos y di- y polioles, tal como se describen por ejemplo en Stoye/Freitag, Lackharze, C. Hanser Verlag, 1996, pág. 49 o también en el documento WO 93/15849. Como poliesterpolioles pueden utilizarse también productos de poliadición de caprolactona en di- y trioles de bajo peso molecular, tal como pueden obtenerse por ejemplo con el nombre CAPA® (Perstorp). El peso molar promedio en número determinado computacionalmente asciende preferiblemente a 500 - 5000 g/mol, de manera especialmente preferible a 800 - 3000 g/mol, la funcionalidad media asciende preferiblemente a 2,0 - 4,0, preferiblemente a 2,0 - 3,5.

50 Como polioles que contienen grupos uretano y éster que deben usarse según la invención se utilizan principalmente también aquellos que se describen en el documento EP 140 186. Preferiblemente se utilizan polioles que contienen grupos uretano y éster, para cuya producción se usan HDI, IPDI, diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI) o (H₁₂-MDI). El peso molar promedio en número asciende preferiblemente a 500-2000 g/mol, la funcionalidad media se encuentra en particular en el intervalo de desde 2,0 - 3,5.

55 Los aglutinantes con función trialcoxisilano también son adecuados para su uso como componente B, prefiriéndose aquellos con una masa molar media de 500 - 5000 g/mol. Tales resinas pueden obtenerse mediante la copolimerización de monómeros de acrilato o metacrilato con derivados de alquil-trialcoxisilano con función acrilato o metacrilato (por ejemplo Dynasylan® MEMO de Evonik Industries AG), tal como se describen por ejemplo en el documento WO 92/11328. Una ruta de síntesis alternativa consiste en la derivatización de poliéteres, poliésteres, policarbonatodioles o poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo con isocianatopropiltrialcoxisilano, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 2008/131715 en los ejemplos 3 y 4.

Naturalmente también pueden utilizarse mezclas de los aglutinantes descritos anteriormente. Aglutinantes preferidos son poliésteres y poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo, solos o en mezclas.

65 El porcentaje de B) en el agente de recubrimiento según la invención asciende en particular al 0,1-80% en peso, con respecto al agente de recubrimiento, en particular a del 0,10 al 60% en peso.

La razón en masa del componente A) con respecto al componente B) asciende en el agente de recubrimiento según la invención preferiblemente a de 3:7 a 7:3.

5 Una parte esencial adicional de los agentes de recubrimiento según la invención es el al menos un catalizador C) seleccionado de al menos un ácido carboxílico orgánico con un punto de fusión de al menos 60°C (C1) y/o al menos un carboxilato de tetraalquilamonio (C2).

10 El componente catalizador C) está contenido en cantidades de desde el 0,05 hasta el 5% en peso, preferiblemente del 0,1 al 3%, con respecto al agente de recubrimiento, en el agente de recubrimiento según la invención. Dichas cantidades se refieren en suma a los componentes C1) y/o C2).

15 Como catalizadores C1) se utilizan ácidos carboxílicos orgánicos con un punto de fusión de al menos 60°C, es decir compuestos sólidos a temperatura ambiente. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados son en particular ácido salicílico, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido dodecanoico, ácido 1,12-dodecanodioico y/o ácido ascórbico. Preferiblemente se usan ácido salicílico, ácido cítrico o ácido benzoico, pudiendo utilizarse también mezclas de dichos ácidos carboxílicos.

20 Como catalizador C2) se utiliza un carboxilato de tetraalquilamonio. Ejemplos de esto son formiato de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, propionato de tetrametilamonio, butirato de tetrametilamonio, benzoato de tetraetilamonio, formiato de tetraetilamonio, acetato de tetraetilamonio, propionato de tetraetilamonio, butirato de tetraetilamonio, benzoato de tetraetilamonio, formiato de tetrapropilamonio, acetato de tetrapropilamonio, propionato de tetrapropilamonio, butirato de tetrapropilamonio, benzoato de tetrapropilamonio, formiato de tetrabutilamonio, acetato de tetrabutilamonio, propionato de tetrabutilamonio, butirato de tetrabutilamonio y/o
25 benzoato de tetrabutilamonio. Dichos carboxilatos de tetraalquilamonio puede añadirse solos o en mezclas. Preferiblemente se utilizan benzoato de tetraetilamonio y/o benzoato de tetrabutilamonio.

30 El componente catalizador C) en los agentes de recubrimiento según la invención puede consistir solo en las alternativas C1) o C2) mencionadas anteriormente, pero también puede utilizarse cualquier mezcla de los catalizadores C1) y C2). Las razones de mezclado pueden variar entre 95:5 y 5:95 (m/m).

35 El agente de recubrimiento según la invención puede contener adicionalmente adyuvantes y/o aditivos D) conocidos en la tecnología de los barnices tales como estabilizadores, estabilizadores ópticos, catalizadores, cargas, pigmentos, agentes de nivelación o adyuvantes reológicos, tal como por ejemplo los denominados "sag control agents" (agentes de control del pandeo), microgeles o dióxido de silicio pirogénico, en concentraciones típicas. En caso necesario, también pueden incorporarse al componente D) de los agentes de recubrimiento según la invención pigmentos de color y/o de efecto orgánicos o inorgánicos habituales en la tecnología de los barnices.

40 El componente D) está contenido, en el caso de sistemas libres de pigmentos, es decir de barniz transparente, preferiblemente en cantidades de desde el 0,5 hasta el 8% en peso, en particular del 1 al 6%, con respecto al agente de recubrimiento, en el agente de recubrimiento según la invención. Pueden estar contenidos pigmentos y cargas en el caso de sistemas de recubrimiento de color del 10-70% en peso, con respecto al agente de recubrimiento.

45 Además, el agente de recubrimiento según la invención puede contener disolventes orgánicos como componente E). Disolventes adecuados son, por ejemplo, cetonas, alcoholes, ésteres o compuestos aromáticos.

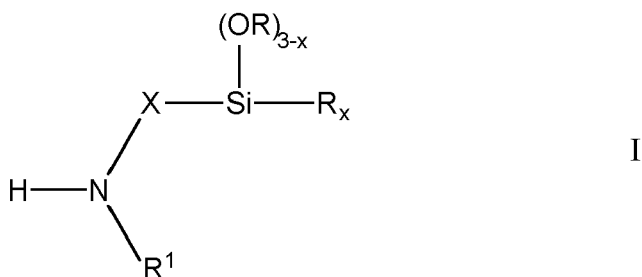
50 El componente E) está contenido preferiblemente en cantidades de desde el 20 hasta el 70% en peso, en particular del 30 al 60% en peso, con respecto al agente de recubrimiento, en el agente de recubrimiento según la invención. El contenido se orienta en función de la viscosidad de aplicación que debe ajustarse del agente de recubrimiento.

La suma de todos los porcentajes de los componentes A) - E) da como resultado el 100% en peso. Preferiblemente, los agentes de recubrimiento según la invención consisten en dichos componentes A) a E).

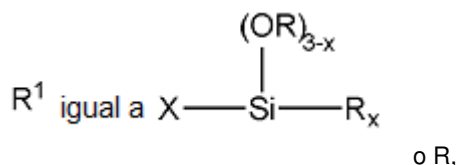
55 La producción de los agentes de recubrimiento según la invención tiene lugar mediante el mezclado de los componentes descritos anteriormente. El mezclado puede tener lugar en mezcladoras conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo recipientes de agitación, disolvedores, molinos de perlas, molinos de cilindros, etc., pero también de manera continua por medio de mezcladoras estáticas

60 También es objeto de la presente invención el uso de los agentes de recubrimientos no acuosos según la invención, que pueden endurecerse en particular a temperaturas de desde 10°C hasta 80°C, que contienen

65 A) al menos un componente reticulante que consiste en al menos un di- o poliisocianato alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático con una funcionalidad NCO de 2-6, habiendo reaccionado al menos el 90% en moles de los grupos isocianato libres presentes originariamente del di- o poliisocianato con al menos un aminosilano secundario con la fórmula general I



siendo



5

en la que R significa al mismo tiempo o independientemente entre sí alquilo, ciloalquilo, arilo o aralquilo con no más de 10 átomos de carbono, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por átomos de oxígeno, átomos de azufre o grupos NR_a no adyacentes, siendo R_a = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, con no más de 10 átomos de carbono y siendo X al mismo tiempo o independientemente entre sí restos hidrocarbonados lineales o ramificados y/o cíclicos con no más de 20, en particular de 2 a 20, átomos de carbono, siendo x = 0 a 2,

10

B) opcionalmente uno o varios componentes aglutinantes,

15

C) desde el 0,05 hasta el 5% en peso de al menos un catalizador seleccionado de

C1) al menos un ácido carboxílico orgánico con un punto de fusión de al menos 60°C y/o

20

C2) al menos un carboxilato de tetraalquilamonio,

D) opcionalmente adyuvantes y/o aditivos,

25

E) opcionalmente disolventes orgánicos en imprimaciones, capas intermedias, barnices cubridores o barnices transparentes.

En particular es un objeto el uso de los agentes de recubrimiento según la invención en barnices transparentes no acuosos, endurecibles por calor, para el primer barnizado de automóviles o el barnizado de autorreparación.

30

Son igualmente objeto de la presente invención composiciones de recubrimiento metálicas, en particular para carrocerías de automóviles, motos y bicicletas, partes de edificios y aparatos electrodomésticos, que contienen los aglutinantes según la invención.

35

Son igualmente objeto de la presente invención composiciones de recubrimiento para recubrimientos de vidrio, plástico o madera, en particular barnices transparentes, que contienen los agentes de recubrimiento según la invención.

40

También sin realizaciones adicionales se parte de que un experto en la técnica puede aprovechar la descripción anterior en su alcance más amplio. Las formas de realización preferidas y ejemplos deben interpretarse por ello únicamente como divulgación descriptiva, en ningún caso como limitante de algún modo. A continuación se explica más detalladamente la presente invención mediante ejemplos. Pueden obtenerse de manera análoga formas de realización alternativas de la presente invención.

Ejemplos:

45

Siempre que no se indique lo contrario, los datos de cantidades en tanto por ciento se refieren en los ejemplos al peso.

Producción del componente A):

50

Resina modificada con silano 1:

5 Se disuelve un 28,8% de VESTANAT® HT 2500/100 (trímero de HDI, sin disolvente, Evonik Industries AG) en un 20,0% de Solvesso® 100 y se calienta bajo N₂ hasta 60°C. Se retira el baño caliente y se añade gota a gota con agitación un 51,2% de Dynasytan® 1124 (bis(3-trimetoxisilil-propil)amina, Evonik Industries AG) de tal manera que la temperatura interna no supere los 55 - 65°C. Tras finalizar la adición se sigue agitando una hora a 60°C y se determina el contenido en NCO. El contenido en NCO se encuentra a < 0,1%. La viscosidad, medida a 23°C, asciende a 2.350 mPas, El contenido en sólidos asciende al 80%.

Resina modificada con silano 2:

10 Se disuelve un 31,2% de VESTANAT® T 1890/100 (trímero de IPDI, sin disolvente, Evonik Industries AG) en un 25,0% de Solvesso® 100 y se calienta bajo N₂ hasta 60°C. Se retira el baño caliente y se añade gota a gota con agitación un 43,8% de Dynasytan® 1124 (bis(3-trimetoxisilil-propil)amina, Evonik Industries AG), de modo que la temperatura interna no supere los 55 - 65°C.

15 Tras finalizar la adición se sigue agitando una hora a 60°C y se determina el contenido en NCO. El contenido en NCO se encuentra a < 0,1%. La viscosidad, medida a 23°C, asciende a 6200 mPas. El contenido en sólidos asciende al 75%.

Ejemplo: Agentes de recubrimiento según la invención I-VI, ejemplos comparativos VII, VIII

20 Se formularon los barnices transparentes según las partes de cantidades indicadas en la tabla 1.

Se usaron las siguientes sustancias de utilización:

25 Setalux® 1767 VV-65: Poliacrilatopoliol, Nuplex Resins B.V., contenido en sólidos del 65% en disolvente de nafta
 Solvesso® 100: Disolvente aromático, ExxonMobil-Chemicals
 Byk® 301: Polidimetilsiloxano modificado con poliéter, agente de nivelación, Byk Chemie, D
 Byketol® Special: Agente de nivelación a base de disolventes de alto punto de ebullición así como
 Polidimetilsiloxano modificado con poliéter, Byk Chemie, Wesel, D.

30 La viscosidad de las formulaciones ascendía, determinada como tiempo de vaciado en el vaso DIN-4 a 23°C, aproximadamente 20 segundos.

Ejemplo comparativo IX: Barniz de PUR de 2 componentes (comparación de rendimiento, no según la invención)

Formulación:	Setalux® 1767 W-65	52,20%
Formulación:	VESTANAT® HT 2500 L	19,60%
Formulación:	Acetato de butilo	12,50%
Formulación:	Xileno	12,50%
Formulación:	Byketol® Spezial	3,00%
Formulación:	Byk® 301	0,20%

35 Todos los barnices se aplicaron en la aplicación por inyección asistida por aire a presión por medio de una pistola HVLP (empresa Sota, Kornwestheim, D) sobre chapas de acero fosfatadas (Gardobond® 26S 60 OC, fabricante: Chemetall, D.) y se endurecieron a temperatura ambiente.

Tabla 1. Composición de los agentes de recubrimiento según la invención I-VI, así como de los agentes de recubrimiento no según la invención VII, VIII
 Punto de fusión (°C)

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Setalux® 1767 VV-65	35,63%	35,77%	35,47%	35,44%	35,59%	35,75%	35,47%	35,47%
Resina modificada con silano según el ejemplo 1	20,27%	20,35%	20,18%	20,16%	20,25%	20,34%	20,18%	20,18%
Resina modificada con silano según el ejemplo 2	9,26%	9,30	9,22%	9,22%	9,25%	9,29%	9,22%	9,22%
Solvesso® 100	31,28%	31,41%	31,11%	31,12%	29,50%	31,40%	31,11%	31,11%
Etanol (disolvente para catalizador)	---	---	---	0,48%	1,96%	---	---	---
Byk®301	0,10%	0,10%	0,10%	0,10%	0,10%	0,10%	0,10%	0,10%
Byketo® Special	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%	3,00%
Ácido salicílico	0,46%	---	---	---	---	---	---	---
Benzoato de tetraetilamonio (TEAB)	---	0,07%	---	---	---	---	---	---
Ácido benzoico	---	---	0,92%	---	---	---	---	---
Ácido cítrico	---	---	---	0,48%	---	---	---	---
Ácido ftálico	---	---	---	---	0,35%	---	---	---
Acetato de tetrabutilamonio	---	---	---	---	---	0,12%	---	---
Ácido neodecanoico (comparación)	---	---	---	---	---	---	0,92%	---
Ácido 2-etilhexanoico (2-EHS) (comparación)	---	---	---	---	---	---	---	0,92%

Tabla 2: Desarrollo de endurecimiento de los barnices transparentes aplicados

Catalizador	I	II	III	IV	V	VI	VII (comparación)	VIII (comparación)	IX PUR
	ácido salicílico	TEAB	ácido benzoico	ácido cítrico	ácido ftálico	TBAAc	ácido neodecanoico, pegajoso	2-EHS	
Dureza de péndulo [s] DIN EN ISO 1522 (König) n. 1 d TA	63	17	37	14	28	8	pegajoso	pegajoso	39
Dureza de péndulo [s] DIN EN ISO 1522 (König) n. 7 d TA	92	81	99	104	103	76	pegajoso	pegajoso	118

TEAB: benzoato de tetraetilamonio

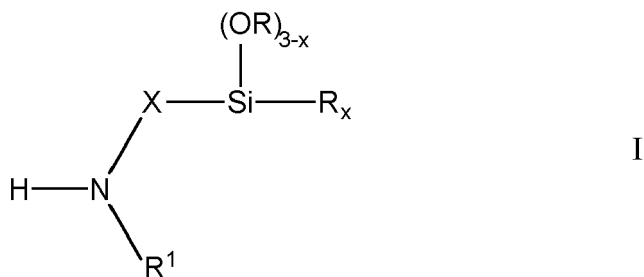
TBAAc: acetato de tetrabutilamonio

5 Los resultados en la tabla 2 muestran que los ácidos carboxílicos con un punto de fusión por debajo de 60°C, tal como ácido 2-etilhexanoico o ácido neodecanoico, no presentan una actividad catalítica suficiente para el endurecimiento de los barnices descritos en la tabla 1 a base de los aglutinantes según la invención del ejemplo 1 y 2. Los ácidos carboxílicos según la invención de los ejemplos I, III, IV, V o benzoato de tetraetilamonio (TEAB) y acetato de tetrabutilamonio (TBAAC) conducen a una actividad o tiempo de gelificación y desarrollo de dureza de los recubrimientos, tal como pueden conseguirse con sistemas de PUR de 2 componentes (ejemplo comparativo en la tabla 2).

REIVINDICACIONES

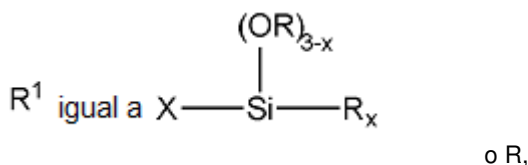
1.- Agentes de recubrimiento no acuosos, que contienen

- 5 A) al menos un componente reticulante que consiste en al menos un di- o poliisocianato alifático, cicloalifático y/o (ciclo)alifático con una funcionalidad NCO de 2 - 6, habiendo reaccionado al menos el 90% en moles de los grupos isocianato libres presentes originariamente del di- o poliisocianato con al menos un aminosilano secundario con la fórmula general I



10

siendo



15

en la que R significa al mismo tiempo o independientemente entre sí alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo con no más de 10 átomos de carbono, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por átomos de oxígeno, átomos de azufre o grupos NR_a no adyacentes, siendo R_a = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, con no más de 10 átomos de carbono y siendo X al mismo tiempo o independientemente entre sí restos hidrocarbonados lineales o ramificados y/o cíclicos con no más de 20 átomos de carbono, siendo x = 0 a 2,

20

- B) opcionalmente uno o varios componentes aglutinantes,
- C) desde el 0,05 hasta el 5% en peso de al menos un catalizador seleccionado de
- 25 C1) al menos un ácido carboxílico orgánico con un punto de fusión de al menos 60°C y/o
- C2) al menos un carboxilato de tetraalquilamonio,
- 30 D) opcionalmente adyuvantes y/o aditivos,
- E) opcionalmente disolventes orgánicos.

2.- Agentes de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizados porque pueden endurecerse a temperaturas en el intervalo de desde 10°C hasta 80°C.

35

3.- Agentes de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizados porque el porcentaje de A) asciende al 20 - 99,5% en peso, con respecto al agente de recubrimiento.

4.- Agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados porque el porcentaje de B) asciende al 0,1 - 80% en peso, con respecto al agente de recubrimiento.

40

5.- Agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizados porque el al menos un poliisocianato alifático y/o cicloalifático se selecciona de diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, diisocianatodiclohexilmetano, diisocianato de 2-metilpentano, diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno/diisocianato de 2,4,4-trimetilhexametileno y/o diisocianato de α,α,α',α'-tetrametil-meta-xilileno.

45

6.- Agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizados porque los compuestos de fórmula general I se seleccionan de N,N-bis-(3-trimetoxisililpropil)-amina, N,N-bis-(3-trietoxisililpropil)-amina, N,N-bis-(3-tri-i-propoxisililpropil)-amina, N-butil-N-(3-trimetoxisililpropil)-amina y/o N-butil-N-(3-trietoxisililpropil)-amina.

50

- 7.- Agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque como componente B) se utilizan poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos que contienen grupos hidroxilo con un índice OH de desde 20 hasta 500 mg de KOH/g y una masa molar media de desde 250 hasta 6000 g/mol.
- 5
- 8.- Agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizados porque como componente B) se utilizan aglutinantes con función trialcóxido de silicio.
- 9.- Agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizados porque el componente C1) se selecciona de ácido salicílico, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido dodecanoico, ácido 1,12-dodecanodioico y/o ácido ascórbico.
- 10
- 10.- Agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizados porque el componente C2) se selecciona de formiato de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, propionato de tetrametilamonio, butirato de tetrametilamonio, benzoato de tetrametilamonio, formiato de tetraetilamonio, acetato de tetraetilamonio, propionato de tetraetilamonio, butirato de tetraetilamonio, benzoato de tetraetilamonio, formiato de tetrapropilamonio, acetato de tetrapropilamonio, propionato de tetrapropilamonio, butirato de tetrapropilamonio, benzoato de tetrapropilamonio, formiato de tetrabutilamonio, acetato de tetrabutilamonio, propionato de tetrabutilamonio, butirato de tetrabutilamonio y/o benzoato de tetrabutilamonio.
- 15
- 20
- 11.- Uso de los agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10 en imprimaciones, capas intermedias, barnices cubridores o barnices transparentes.
- 12.- Composiciones de recubrimiento metálicas y composiciones de recubrimiento para recubrimientos de vidrio, plástico o madera que contienen agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10.
- 25