

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 529**

51 Int. Cl.:

**C09D 133/14** (2006.01)

**C09D 167/00** (2006.01)

**C09D 167/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.08.2014 PCT/EP2014/067076**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15039807**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2014 E 14749825 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3049487**

54 Título: **Procedimiento de recubrimiento de varias etapas y recubrimientos preparados mediante éste, curables a bajas temperaturas, así como su uso**

30 Prioridad:

**23.09.2013 EP 13185573**

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

**02.07.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CLAUSS, REINHOLD;  
KLOPSCH, RAINER;  
KRETH, SUSANNE KATHARINA;  
SCHNIEDERS, BRITTA;  
HEIMEIER, URSULA;  
CORTEN, CATHRIN;  
HOFFMANN, PETER;  
FLORES-FIGUEROA, AARON;  
MICHEL, KRISTIN y  
WERNING, ANNIKA**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 674 529 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

Procedimiento de recubrimiento de varias etapas y recubrimientos preparados mediante éste, curables a bajas temperaturas, así como su uso.

La presente invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento de varias etapas en el cual sobre un sustrato opcionalmente recubierto previamente [se aplica] una capa de pintura base pigmentada y después una capa de una composición no acuosa de agente de recubrimiento que contiene al menos un compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo, y al menos un compuesto (B) con al menos dos grupos de alquilideno-1,3-dioxolan-2-ona. Son objeto de la presente invención, además, los recubrimientos preparados a partir de estas composiciones de agente de recubrimiento, así como su uso, principalmente para barnizar durante la reparación de automóviles y el recubrimiento de partes estructurales y de plásticos.

Las composiciones de agentes de recubrimiento a base de poliuretanos encuentran aplicación en incontables sectores, principalmente para pintar series de automóviles y durante la reparación de automóviles. Todos los poliuretanos tienen en común en este caso que se preparan por poliadición de poliaminas o polioles a isocianatos polifuncionales. Seleccionando hábilmente el componente de poliamina y de polioliol, puede controlarse de manera dirigida en este caso el perfil de propiedades del poliuretano obtenido.

Una desventaja encontrada es la elevada reactividad de los isocianatos polifuncionales, la cual conduce a una sensibilidad elevada a la humedad. Si bien los isocianatos polifuncionales pueden ser almacenados durante largo tiempo en condiciones libres de agua, la reacción con el agua se produce durante el curado, de modo que se necesita una operación muy seca. Más allá de la sensibilidad a la humedad, los isocianatos aromáticos, en particular, tienden a decolorarse. Otro problema es la preocupación por la salud debido a ciertos diisocianatos. Por lo tanto, se sabe que los diisocianatos pueden provocar alergias al entrar en contacto con la piel o por inhalación. Por este motivo, se han desarrollado oligómeros de diisocianatos que son más fáciles de manipular debido a su volatilidad más baja. No obstante, existe una demanda fundamental de alternativas a los poliisocianatos conocidos del estado de la técnica.

Alquiliden-1,3-dioxolan-2-onas, también denominadas más adelante carbonatos de exo-vinileno, han sido descritas de modo diferente en la bibliografía técnica, por ejemplo, en las publicaciones DE 1098953, DE 3433403, EP 837062, JP 2006137733, JP 2008222619, J. Org. Chem. 2007, 72, 647-649, Angew. Chem. 2009, 121, 4258-4261, Eur. J. Org. Chem. 2007, 2604-2607, Eur. J. Org. Chem. 2008, 2309-2312, Org. Lett. 2006, 8, 515-518. En dichos documentos, las alquiliden-1,3-dioxolan-2-onas son propuestas como bloques de construcción para la preparación de ingredientes activos y sustancias de efecto.

La publicación WO 2011/157671 describe el uso de alquiliden-1,3-dioxolan-2-onas junto con agentes de curado amínicos como aditivos en composiciones de resinas epoxídicas.

La publicación WO 96/26224 describe la copolimerización de 4-vinil-1,3-dioxolan-2-onas con monómeros etilénicamente insaturados. Los polímeros obtenidos en este caso presentan grupos de 1,3-dioxolan-2-ona y se emplean conjuntamente con reticuladores amino-funcionales para la preparación de recubrimientos.

Por la publicación EP-B-1 448 619 se conocen 4-(met)acriloxialquil-1,3-dioxolan-2-onas que son polimerizadas con comonómeros etilénicamente insaturados para obtener copolímeros que presentan grupos de 1,3-dioxolan-2-ona enlazados a través de unidades de alquiloicarbonilo. Los polímeros se hacen reaccionar con compuestos amínicos, en cuyo caso se obtienen polímeros injertados que presentan grupos de uretano y de hidroxilo. Los polímeros injertados se emplean en productos de recubrimiento, principalmente barnices transparentes que curan a temperaturas elevadas con ayuda de compuestos habituales que tienen grupos reactivos tales como grupos hidroxilo, grupos amino, grupos isocianato, grupos epoxi, grupos silano, grupos acetoacetato, grupos vinilo y grupos acrilato.

Por la publicación EP 272664 se conocen además mezclas curables a base de compuestos que contienen grupos de 1,3-dioxolan-2-ona y grupos capaces de reaccionar con grupos isocianato, tales como poliisocianatos y/o resinas de aminoplasto.

La publicación EP0881262 describe una composición curable a base de (A) polímeros que presentan grupos carboxilo libres a base de monómeros de acrilato y/o metacrilato y (B) un agente de reticulación para el componente (A), en cuyo caso como agentes de reticulación se usan compuestos con un peso molecular de menos de 800, que contienen al menos dos grupos (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo por molécula.

Por la publicación WO2012/130718 se conocen, además, polímeros a base de metacrilato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il) y metacrilato de (2-oxo-1,3-dioxolan-4-il)metilo que se emplean conjuntamente con di- o poliaminas en composiciones de materiales de recubrimiento.

Sin embargo, la reactividad de los polímeros con grupos de 1,3-dioxolan-2ona conocidos del estado de la técnica es insatisfactoria, principalmente durante la reacción con alcoholes. Además, durante la reacción de 1,3-dioxolan-2-onas,

por ejemplo, con aminas o alcoholes se forman grupos hidroxilo que pueden resultar desventajosos en diversas aplicaciones.

La solicitud internacional de patente WO2013/144299, con el número de expediente internacional PCT/EP2013/056716, no publicada previamente, describe ahora monómeros polimerizables de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona, su preparación y uso para la preparación de los correspondientes homo- o copolímeros, así como su uso en calidad de componente reticulador en composiciones de productos de recubrimiento 2K (bicomponentes). Para la reticulación de estos polímeros que contienen grupos carbonato, además de los compuestos que contienen grupos hidroxilo, principalmente se emplean compuestos que contienen grupos amino. Como agentes de curado alcohólicos se mencionan allí alcoholes como propanodiol, butanodiol, pentanodiol, hexanodiol, etilenglicol, di- y trietilenglicol, neopentilglicol, glicerina, diglicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol y alcoholes de azúcar tales como sorbitol y manitol, mientras que no se describen compuestos de alto peso molecular que contienen grupos hidroxilo.

#### Objetivo

Por lo tanto, fue un objetivo de la presente invención proporcionar procedimientos de recubrimiento que no requieren una adición de poliisocianatos y una adición de resinas de melamina-formaldehído para el curado de las composiciones usadas de productos de recubrimiento. Además, las composiciones empleadas de productos de recubrimiento deben presentar una buena reactividad de modo que, en las condiciones habituales de curado en el sector de pintado de series de automóviles y del pintado en la reparación de automóviles, así como en el sector del pintado de piezas de automóviles y vehículos utilitarios, garanticen una reticulación suficiente del recubrimiento resultante.

Además, los procedimientos de recubrimiento deben conducir a recubrimientos que presenten una coloración inherente tan baja como sea posible, principalmente en el caso de la sobrecocción. Además, las composiciones de productos de recubrimiento, empleadas en el procedimiento de recubrimiento de varias etapas, también deben cumplir los requisitos establecidos habitualmente para las capas de barniz transparente durante el pintado de series de automóviles y el pintado en la reparación de automóviles.

Finalmente, las composiciones de productos de recubrimiento que se utilizan deben ser capaces de prepararse de manera sencilla y muy bien reproducible y no deben crear ningún problema ecológico durante la aplicación del barniz.

#### Logro del objetivo

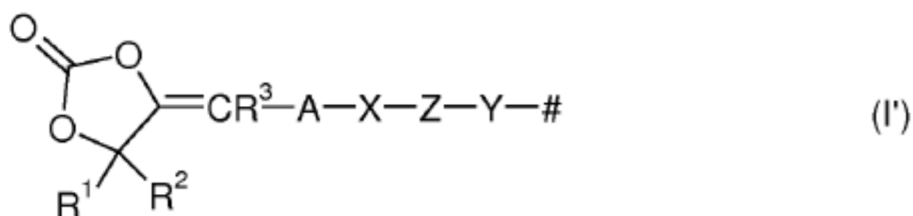
A la luz del objetivo mencionado con anterioridad, se ha encontrado un procedimiento de recubrimiento de varias etapas en el cual sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto se aplica una capa de pintura base pigmentado y después una capa de una composición de productos de recubrimiento no acuoso, que contiene

(A) al menos un compuesto oligomérico y/o polimérico (A) con al menos dos grupos hidroxilo,

(B) al menos un compuesto oligomérico y/o polimérico (B) con al menos dos grupos de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona, así como

(D) al menos un catalizador (D) para la reticulación,

caracterizado porque el compuesto (B) contiene al menos dos grupos de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona de la fórmula (I')



en la cual # representa la unión a la espina dorsal del polímero y

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , alcoxi de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , cicloalquilo de  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ , fenilo o fenil-alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ;

$\text{R}^3$  representa hidrógeno, alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ , alcoxi de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , cicloalquilo de  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ , fenilo o fenil-alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ , en cuyo caso  $\text{R}^3$  representa principalmente hidrógeno;

A representa un enlace químico o alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en cuyo caso A principalmente representa alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

X representa O o NR<sup>7</sup>;

Z representa un enlace químico, PO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> o C=O, en cuyo caso Z principalmente representa C=O;

5 Y representa un enlace químico, CH<sub>2</sub> o CHCH<sub>3</sub>, en cuyo caso Y principalmente representa un enlace químico;

R<sup>7</sup> si está presente, representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

10 Son objeto de la presente invención, además, la aplicación del procedimiento de recubrimiento para el pintado de automóviles en serie, el pintado en la reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de piezas de construcción de un automóvil, de sustratos plásticos y/o de vehículos utilitarios y los pintados de varias capas preparados con este procedimiento.

15 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que los compuestos (B), que presentan al menos dos grupos de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona de la fórmula (I'), presentan una reactividad tan ostensiblemente elevada frente a los polímeros conocidos por el estado de la técnica que tienen grupos de 1,3-dioxolan-2-ona, que los mismos con agentes de curado que contienen grupos hidroxilo en las condiciones de curado habituales en el sector del pintado de automóviles en serie y del pintado en la reparación de automóviles, así como en el sector del pintado de piezas de construcción del automóvil y vehículos utilitarios, garantizan una reticulación suficiente del recubrimiento resultante.

20 Además, las composiciones de productos de recubrimiento empleadas según la invención se caracterizan porque no requieren una adición de poliisocianatos ni una adición de resinas de melamina-formaldehído para el curado y, por lo tanto, pueden evitar los problemas ecológicos asociados con estos compuestos tóxicos o irritantes, principalmente durante la aplicación del barniz.

Además, los procedimientos para recubrimiento conducen a recubrimientos que presentan una coloración inherente tan baja como es posible, principalmente en el caso del sobrecocido. Además, las composiciones de productos de recubrimiento también cumplen los requisitos establecidos habitualmente para la capa de barniz claro durante el pintado de automóviles en serie y el pintado en la reparación de automóviles.

25 Finalmente, las composiciones de productos de recubrimiento son capaces de prepararse de manera sencilla y muy bien reproducible.

#### Descripción de la invención

Los productos de recubrimiento empleados según la invención

30 En el contexto de la presente invención, para la determinación de fracciones no volátiles (FNV, sólidos), han sido seleccionadas condiciones respectivamente constantes, siempre que no se haya ubicado algo diferente. Para la determinación de la fracción no volátil, se aplica una cantidad de 1 g de la muestra respectiva sobre una tapa sólida y se calienta durante 1 hora a 130 °C, se enfría a temperatura ambiente y luego se pesa nuevamente (de conformidad con ISO 3251). La fracción no volátil ácida determinada, por ejemplo, a partir de soluciones poliméricas correspondientes, o resinas, que se encuentran contenidas en la composición de recubrimiento según la invención, para de esta manera poder ajustar y determinar la fracción en peso del componente respectivo de una mezcla de varios componentes o de toda la composición del recubrimiento.

35 En el contexto de la invención, el valor de hidroxilo o el valor de OH indican la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos que es equivalente a la cantidad molar de ácido acético, enlazado durante una acetilación de un gramo del componente respectivo. El valor de hidroxilo en el contexto de la presente invención, en tanto no se indique algo diferente, según DIN 53240-2 (Determinación del valor de hidroxilo - parte 2: procedimiento con catalizador) se determina experimentalmente mediante titulación.

40 En el contexto de la invención, el valor de ácido indica la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos que es necesaria para la neutralización de 1 g del componente respectivo. El valor de ácido en el contexto de la presente invención, en tanto no se indique algo diferente, se determinan experimentalmente mediante titulación según DIN EN ISO 2114.

45 El peso molecular promedio de masa (M<sub>w</sub>) y promedio de número (M<sub>n</sub>) se determinan en el contexto de la presente invención por medio de cromatografía de permeación en gel a 35 °C, con una bomba de cromatografía líquida de alta presión y un detector de índice de refracción. Como eluyente se usó tetrahidrofurano que contenía 0,1 % en volumen de ácido acético con una velocidad de elución de 1 ml/min. La calibración se realiza por medio de estándares de poliestireno.

La temperatura de transición vítrea  $T_g$  en el contexto de la invención se determina experimentalmente de conformidad con DIN 51005 "Análisis térmico (AT) - Términos" y DIN 53765 "Análisis térmico - Calorimetría diferencial dinámica (CDD)". En este caso se pesa una muestra de 10 mg en una pequeña sartén de muestras y se introduce a un instrumento de DSC (calorimetría de barrido diferencial). Se enfría a la temperatura inicial y, a continuación, se lleva a cabo una primera medición y una segunda medición purgando con gas inerte ( $N_2$ ) a 50 ml/min con una velocidad de calentamiento de 10 K/min, en cuyo caso vuelve enfriarse a la temperatura inicial entre las corridas de medición. La medición se efectúa habitualmente en el intervalo de temperaturas de aproximadamente 50 °C por debajo de la temperatura de transición vítrea esperada hasta aproximadamente 50 °C por encima de la temperatura de transición vítrea. Como temperatura de transición vítrea en el contexto de la presente invención, de conformidad con DIN 53765, punto 8.1, se designa aquella temperatura en la segunda corrida de medición a la cual se logra la mitad del cambio en la capacidad térmica específica (0,5 Delta cp). Esta se determina a partir del diagrama de CDD (gráfico de flujo térmico frente a la temperatura) y es la temperatura en el punto de intersección de la línea media entre las líneas base extrapoladas, antes y después de la transición vítrea, con la curva de medición.

La temperatura de inicio de reticulación de las mezclas de aglutinante (A) más (B) más, opcionalmente, (C) más catalizador (D) se determina experimentalmente en el contexto de la invención por medio de análisis dinámico-mecánico (ADM). Este procedimiento se describe, por ejemplo, en la DIN EN ISO 6721-1, en cuyo caso el procedimiento en esta norma se explica en el contexto de la determinación de propiedades dinámicas-mecánicas de plásticos. En el ADM, aplicando una fuerza de oscilación a la muestra, se detectan, en función de la frecuencia y de la temperatura, las propiedades viscoelásticas de la muestra (es decir, la rigidez expresada mediante el módulo de almacenamiento medido  $E'$ , y el trabajo disipado por oscilación, expresado por el módulo de pérdida medida  $E''$ ). Cuanto más rígido es un material, mayor es la cantidad del módulo de almacenamiento, es decir que el material presenta una mayor resistencia a su deformación elástica. Para una composición de cadenas poliméricas reticulables, por ejemplo, de la mezcla de aglutinante (A), (B), opcionalmente (C) y (D), se incrementa la rigidez si comienza la reticulación entre sí de las cadenas poliméricas individuales y con esto se forma una red compleja o una película a partir de una mezcla de cadenas poliméricas individuales. En el contexto de la presente invención, el módulo de almacenamiento se determina con el ADM cargando la muestra con una vibración sinusoidal de amplitud y frecuencia constantes a la vez que se incrementa continuamente la temperatura. La temperatura a la cual comienza incrementarse el módulo de almacenamiento se designa en el contexto de la presente invención como la temperatura de inicio de la reticulación de la mezcla aglutinante. Las mediciones fueron realizadas con un aparato del tipo Triton 2000D de la compañía Triton Technology. En este caso, 1 g de las mezclas de aglutinantes (A) respectivas que van a medirse, más (B) más opcionalmente (C) más catalizador (D) (50 % de sólidos, ajustado con acetato de butilo) se coloca en una red de fibra de vidrio tensada sobre un instrumento de medición y se mide el módulo de almacenamiento  $E'$  a la vez que se incrementa continuamente la temperatura a 2 °C por minuto bajo carga de muestras sinusoidal (frecuencia constante, amplitud constante en el intervalo lineal de medición). La medición se efectúa habitualmente en un intervalo de temperatura relevante desde aproximadamente 2 a 200 °C. La temperatura de inicio de reticulación ("Onset-Temperatur") se determina luego gráficamente a partir del módulo de almacenamiento/diagrama de temperatura y es la temperatura del punto de intersección de la línea de base extrapoladas del módulo de almacenamiento antes de iniciar la reticulación y la recta extrapoladas que se obtiene del sector ascendente cuasi-lineal del módulo de almacenamiento después del inicio de la reticulación. De este modo, puede determinarse sin problemas la temperatura de inicio de la reticulación con una exactitud de  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

El compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo

Como compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo pueden emplearse todos los compuestos conocidos por el experto en la materia que presenten al menos 2 grupos hidroxilo o molécula y sean oligoméricos y/o poliméricos. Como componente (A) también pueden emplearse mezclas de diferentes polioles oligoméricos y/o poliméricos.

Los polioles (A) oligoméricos y/o poliméricos preferidos presentan pesos moleculares promedio en número  $M_n \geq 300$  daltons, preferiblemente  $M_n = 400 - 30.000$  daltons, de modo particularmente preferible  $M_n = 500 - 15.000$  daltons, y pesos moleculares promedio en masa  $M_w > 500$  daltons, preferiblemente entre 800 y 100.000 daltons, principalmente entre 900 y 50.000 daltons, medidos por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

Se prefieren polioles de poliéster, polioles de poliácrito y/o polioles de polimetacrilato, así como los polímeros mixtos de los mismos, en lo sucesivo llamados polioles de poliácrito, polioles de poliuretano, polioles de polisiloxano y mezclas de estos polioles.

Los polioles (A) presentan preferiblemente un valor de OH de 30 a 400 mg KOH/g, principalmente entre 70 y 300 mg de KOH/g. En el caso de los copolímeros de poli-(met)-acrilato, el valor de OH también puede determinarse mediante un cálculo bastante exacto a base de los monómeros OH- funcionales empleados.

Los polioles (A) presentan preferiblemente un valor de ácido entre 0 y 30 mg de KOH/g. Puesto que se ha encontrado sorprendentemente que cuanto más bajo sea el valor de ácido del poliol (A), más baja es la temperatura a la cual comienza la reacción de reticulación (llamada temperatura de inicio), se utilizan principalmente los polioles (A) que

tienen un valor de ácido entre 0 y 10 mg KOH/g, preferiblemente entre 0 y 5 mg KOH/g y de modo muy particularmente preferido de menos de 1 mg de KOH/g.

Las temperaturas de transición vítrea, medidas con ayuda de las mediciones de DSC según la DIN-EN-ISO 11357-2, de los polioles se encuentran preferiblemente entre -150 y 100 °C, de modo particularmente preferido entre -120°C y 80°C.

Los polioles de poliuretano se preparan preferentemente mediante reacción de polioles oligoméricos, principalmente de prepolímeros de polioliol de poliéster, con di- o poliisocianatos y se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A-1 273 640. Principalmente se emplean productos de reacción de polioles de poliéster con di- y/o poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos.

Los polioles de poliuretano empleados preferiblemente según la invención presentan un peso molecular promedio de número  $M_n \geq 300$  daltons, preferiblemente  $M_n = 700 - 2.000$  daltons, de modo particularmente preferido  $M_n = 700 - 1.300$  daltons, así como de preferencia un peso molecular promedio de masa  $M_w > 500$  daltons, preferiblemente entre 1.500 y 3.000 daltons, principalmente entre 1.500 y 2.700 daltons, respectivamente medido por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno.

Polioles de polisiloxano adecuados se describen, por ejemplo, en la publicación WO-A-01/09260, en cuyo caso pueden emplearse los polioles de polisiloxano allí mencionados, preferiblemente en combinación con otros polioles, principalmente aquellos con temperaturas superiores de transición vítrea.

Como compuesto (A) que contienen grupos polihidroxilo se usan de modo particularmente preferido polioles de poliéster, polioles de poliacrilato, polioles de polimetacrilato, polioles de poliuretano o sus mezclas y de modo muy particularmente preferido polioles de poliéster o mezclas de polioles de poliéster con polioles de poli(met)acrilato.

Los polioles de poliéster empleados preferiblemente según la invención presentan un peso molecular promedio de número  $M_n \geq 300$  daltons, preferiblemente  $M_n = 400 - 10.000$  daltons, de modo particularmente preferido  $M_n = 500 - 5.000$  daltons, así como de preferencia un peso molecular promedio de masa  $M_w > 500$  daltons, preferiblemente entre 800 y 50.000 daltons, principalmente entre 900 y 10.000 daltons, respectivamente medidos por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno.

Los polioles de poliéster empleados preferiblemente según la invención presentan preferiblemente un valor de OH de 30 a 400 mg KOH/g, principalmente entre 100 y 300 mg KOH/g.

Los polioles de poliéster (A) empleados preferiblemente según la invención presentan preferiblemente un valor de ácido entre 0 y 30 mg KOH/g. Puesto que se ha encontrado sorprendentemente que cuanto más bajo sea el número de ácido del polioliol (A), más baja se encuentra la temperatura a la cual comienza la reacción de reticulación (llamada "Onset-Temperatur"), se emplean principalmente los polioles de poliéster (A) que presentan un valor de ácido entre 0 y 25 mg KOH/g, preferiblemente entre 0 y 5 mg KOH/g y de modo muy particularmente preferido de menos de 1 mg KOH/g.

Como poliéster, por lo regular se designa un compuesto orgánico polimérico que se prepara usando polioles orgánicos polihídricos y ácidos carboxílicos orgánicos polibásicos. Los polioles y los ácidos policarboxílicos se ligan entre sí en este caso mediante esterificación, es decir entonces mediante reacciones de condensación. De manera correspondiente, los poliésteres por lo regular se clasifican en el grupo de las resinas de policondensación. Dependiendo del tipo, la funcionalidad y las fracciones y proporciones empleadas de los componentes de partida se obtienen en este caso, por ejemplo, productos lineales o ramificados. Mientras que al usar componentes de partida bifuncionales (dioles, ácidos dicarboxílicos) se generan preferentemente productos lineales, una reticulación se logra, por ejemplo, empleando alcoholes de funcionalidad más alta (funcionalidad de OH, es decir cantidad de grupos OH por molécula, superior a 2). En la preparación, por supuesto también es posible el empleo proporcional de componentes monofuncionales, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos. Como es sabido, para la preparación de poliésteres también pueden emplearse, en lugar o además de los ácidos carboxílicos orgánicos correspondientes, los anhídridos de los ácidos carboxílicos, principalmente los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos. Igualmente es posible la preparación mediante el empleo de ácidos hidroxicarboxílicos o de las lactonas derivadas de los ácidos hidroxicarboxílicos mediante esterificación intramolecular.

En la preparación de poliésteres, de manera muy general pueden emplearse poli(ácidos carboxílicos) y polioles, por ejemplo, poli(ácidos carboxílicos) alifáticos y polioles alifáticos.

Compuestos alifáticos son de manera conocida compuestos de hidrocarburos acíclicos o cíclicos, saturados o insaturados. El término compuesto alifático abarca también compuestos alifáticos acíclicos y cíclicos y también es válido en el contexto de la presente invención como el término genérico correspondiente. En el contexto de la presente invención, los compuestos alifáticos no cíclicos se denominan compuestos alifáticos acíclicos y los compuestos alifáticos cíclicos se denominan compuestos cicloalifáticos. Los compuestos alifáticos acíclicos pueden ser lineales o ramificados. Como es sabido, lineal significa que el compuesto respectivo no presenta ramificaciones con respecto a

la cadena de carbono, sino que los átomos de carbono están dispuestos exclusivamente en secuencia lineal en una cadena. Por lo tanto, ramificado o no lineal significa en el contexto de la presente invención que el compuesto respectivamente considerado presenta una ramificación en la cadena de carbono, es decir que entonces al menos un átomo de carbono del compuesto respectivo es un átomo de carbono terciario. Como compuestos cicloalifáticos se denominan de manera conocida aquellos compuestos en los cuales al menos una parte de los átomos de carbono presentes en la molécula se conectan de tal manera que se forman uno o varios anillos. Por supuesto, además de uno o varios anillos, pueden estar presentes otros grupos lineales acíclicos o alifáticos ramificados.

Como poli(ácido carboxílico) se designan en consecuencia aquellos poli(ácidos carboxílicos) que además de sus grupos de ácido carboxílico presentan grupos alifáticos, es decir se componen de grupos de ácido carboxílico y grupos alifáticos. Esta forma de la denominación también es válida para todas las otras clases de compuestos mencionadas en el contexto de la presente invención, por ejemplo, los ya mencionados polioles.

Igualmente pueden emplearse poli(ácidos carboxílicos) aromáticos y polioles aromáticos o incluso poli(ácidos carboxílicos) y polioles que presentan, además de los grupos funcionales que designan su clase de compuesto, grupos tanto alifáticos (lineales, ramificados y/o cíclicos), como también aromáticos. Igualmente es posible el empleo de ácidos hidroxicarboxílicos lineales, ramificados y/o cíclicos, alifáticos y/o aromáticos, así como lactonas; por lo tanto, es decir, ácidos hidroxicarboxílicos y lactonas que, además de los grupos funcionales que designan su clase de compuesto, presentan grupos lineales, ramificados y/o cíclicos alifáticos y/o aromáticos.

Dioles adecuados son, por ejemplo, glicoles tales como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, neopentilglicol y otros dioles tales como 1,4-dimetilolciclohexano o 2-butil-2-etil-1,3-propandiol. Si el poliéster empleado según la invención contiene dioles en calidad de componentes estructurales como entonces los dioles mencionados son preferentemente los únicos dioles contenidos.

Los alcoholes adecuados de funcionalidad más alta (funcionalidad de OH superior a 2) son, por ejemplo, trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol y isocianurato de tris(2-hidroxietilo). De preferencia, los alcoholes polifuncionales superiores mencionados son los únicos alcoholes polifuncionales superiores contenidos. De modo particularmente preferido, el poliéster empleado según la invención contiene isocianurato de tris(2-hidroxietilo) y/o pentaeritritol.

El componente ácido de un poliéster abarca por lo regular ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos con 2 a 44, preferiblemente 4 a 36 átomos de carbono en la molécula. Ácidos adecuados son, por ejemplo, ácido o-ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidrofúlico, ácido ciclohexanodicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido hexacloroheptanodicarboxílico, ácido tetraclorofúlico y/o ácidos grasos dimerizados. En lugar de estos ácidos también pueden usarse sus anhídridos, siempre que existan.

También pueden emplearse ácidos carboxílicos polifuncionales superiores que tienen 3 o más grupos carboxilo (o los anhídridos correspondientes), por ejemplo, anhídrido de ácido trimelítico.

Opcionalmente también pueden usarse proporcionalmente ácidos monocarboxílicos tales como, por ejemplo, ácidos grasos insaturados. Igualmente, también pueden emplearse proporcionalmente ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos, en los cuales el grupo de carboxilo se enlaza a un átomo de C terciario. Principalmente, se considera aquí el éster de glicidilo del ácido versático. Éste se encuentra disponible en el comercio, por ejemplo, bajo la denominación Cardura® E10. Estos ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados se emplean principalmente para disminuir el valor de ácido de los polioles de poliéster (A) empleado según la invención. Igualmente, el valor de ácido de los polioles de poliéster (A) empleado según la invención puede disminuirse de una manera conocida por el experto en la materia mediante conversión de los grupos carboxilo residuales con otros compuestos monofuncionales que son reactivos con los grupos carboxilo, tales como, por ejemplo, otros compuestos epoxídicos, alcoholes o aminas.

Los ejemplos de ácidos hidroxicarboxílicos los cuales pueden utilizarse son ácido hidroxiproico, ácido hidroxibutírico, ácido hidroxidecanoico y/o ácido 12-hidroxiesteárico. Las lactonas que pueden utilizarse son, por ejemplo, las beta-, gamma-, delta-, y épsilon-lactonas que son conocidas per se.

Además de los compuestos monoméricos descritos anteriormente, también pueden emplearse, por ejemplo, productos de partida ya polimerizados que, en calidad de dioles, por ejemplo, los dioles de poliéster conocidos per se, se obtienen mediante reacción de una lactona con un alcohol trihídrico.

De modo particularmente preferido, el poliéster (A) empleado según la invención en calidad de componente estructural contiene isocianurato de tris(2-hidroxietilo) y/o pentaeritritol, el anhídrido de un ácido dicarboxílico cicloalifático y/o el anhídrido de un ácido dicarboxílico aromático y/o el éster de glicidilo del ácido versático.

La preparación de poliésteres no presenta particularidades en el procedimiento industrial y se efectúa por lo regular mediante procedimientos de polimerización que son habituales y conocidos per se, principalmente procedimientos de

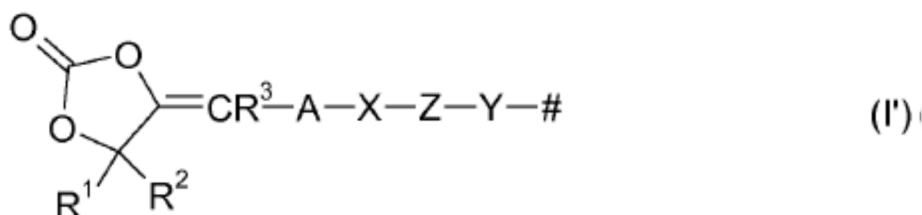
- policondensación, por ejemplo, en masa o en solución a temperaturas preferentemente de 50 a 300 °C, en cuyo caso opcionalmente los catalizadores típicos para esto tales como, por ejemplo, ácidos (por ejemplo, ácido sulfúrico concentrado), laurato de dibutilestano u otros catalizadores a base de estaño que pueden obtenerse, por ejemplo, bajo la denominación comercial Fascat (por ejemplo, Fascat 4100). El agua es generada por las reacciones de condensación se retira de manera típica con ayuda de un separador de agua.
- Los polioles de poliéster adecuados también se describen, por ejemplo, en las publicaciones EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640.
- Los polioles de poli(met)acrilato empleado según la invención son por lo regular copolímeros y presentan preferentemente un peso molecular promedio de número  $M_n \geq 300$  daltons, preferiblemente  $M_n = 500 - 15.000$  daltons, de modo particularmente preferido  $M_n = 900 - 10.000$  daltons, así como de preferencia pesos moleculares promedio de masa  $M_w$  entre 500 y 20.000 daltons, principalmente entre 1.000 y 15.000 daltons, medidos respectivamente por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno.
- La temperatura de transición vítrea de los copolímeros se encuentra por lo regular entre -100 y 100 °C, principalmente entre -60 y < 20 °C (medida por medio de mediciones de DSC según DIN-EN-ISO 11357-2).
- Los polioles de poli(met)acrilato presentan preferiblemente un valor de OH de 60 a 300 mg KOH/g, principalmente entre 70 y 200 mg KOH/g, así como un valor de ácido entre 0 y 30 mg KOH/g.
- El valor de hidroxilo (valor de OH) y el valor de ácido se determinan tal como se ha descrito antes (DIN 53240-2 o DIN EN ISO 2114).
- Como bloques monoméricos que contienen grupos hidroxilo se emplean preferiblemente acrilatos de hidroxialquilo y/o metacrilatos de hidroxialquilo tales como, principalmente, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, así como principalmente acrilatos de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo.
- Como otros bloques monoméricos para los polioles de poli(met)acrilato se emplean preferiblemente acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo tales como, preferentemente, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de ter-butilo, metacrilato de ter-butilo, acrilato de amilo, metacrilato de amilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo, acrilatos de cicloalquilo y/o metacrilatos de cicloalquilo tales como acrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo o principalmente acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo.
- Como otros bloques monoméricos para los polioles de poli(met)acrilato pueden emplearse hidrocarburos vinilo-aromáticos tales como vinilotolueno, alfa-metilestireno o principalmente estireno, amidas o nitrilos del ácido acrílico o metacrílico, ésteres de vinilo o éteres de vinilo, así como, en calidades inferiores, principalmente ácido acrílico y/o ácido metacrílico.
- El producto de recubrimiento empleado según la invención contiene preferiblemente de 10 a 69,99 % en peso, preferiblemente de 20 a 59,9 % en peso, de al menos un poliéster (A) que contienen grupos hidroxilo o de al menos un poli(met)acrilato (A) que contienen grupos hidroxilo o de al menos un poliuretano (A) que contienen grupos hidroxilo o de una mezcla de al menos un poli(met)acrilato (A) que contienen grupos hidroxilo o de al menos un poliéster (A) que contiene grupos hidroxilo y al menos un poliuretano (A) que contienen grupos hidroxilo o de una mezcla de al menos un poli metacrilato (A) que contienen grupos hidroxilo y al menos un poliuretano (A) que contienen grupos hidroxilo o una mezcla de al menos un poliéster (A) que contienen grupos hidroxilo y al menos un poli(met)acrilato (A) que contiene grupos hidroxilo y al menos un poliuretano (A) que contiene grupos hidroxilo, en cuyo caso las indicaciones de cantidad se refieren respectivamente a la fracción de aglutinante en el producto de recubrimiento [es decir se refiere al peso total de la fracción de aglutinante de los compuestos (B) según la invención que tienen grupos funcionales de la fórmula I' más de la fracción de aglutinante del poliol (A) más de la fracción de aglutinante del componente (C) más el peso del catalizador (D)].
- Compuestos (C) que contienen grupos hidroxilo
- Las composiciones de productos de recubrimiento empleada según la invención pueden contener opcionalmente, aparte del componente (A) que contienen grupos polihidroxilo, uno o varios más compuestos (C) monoméricos, que contienen grupos hidroxilo, diferentes del componente (A) estos compuestos (C) asumen preferiblemente una fracción de 0 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido de 0 a 10 % en peso, en cada caso con respecto a la fracción del aglutinante del producto de recubrimiento [es decir, respecto del peso total de la fracción de aglutinante de los compuestos (B) de la invención que tienen grupos funcionales de la fórmula I' más de la fracción de aglutinantes del

poliol (A) más de la fracción de aglutinante del componente (C) más el peso del catalizador (D)]. Como compuesto (C) que contiene grupos hidroxilo se emplean polioles de bajo peso molecular.

- 5 Como polioles de bajo peso molecular se emplean, por ejemplo, polioles tales como, preferiblemente, etilenglicol, di- y tri-etilenglicol, neopentilglicol, 1,2-propandiol, 2,2-dimetil-1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,3-butandiol, 1,5-pentandiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentandiol, 1,6-hexandiol, 1,4-ciclohexandimetanol y 1,2-ciclohexandimetanol, así como polioles tales como, preferiblemente, trimetiloetano, trimetilolpropano, trimetilolhexano, 1,2,4-butantriol, pentaeritritol así como dipentaeritritol. Preferiblemente se combinan aquellos polioles de bajo peso molecular en fracciones inferiores del componente de poliol (A).

Los compuestos (B) con al menos dos grupos de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona de la fórmula (I')

- 10 Es esencial para la invención que los compuestos (B) empleado según la invención contengan al menos dos grupos de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona de la fórmula (I'):



En la cual # representa la unión a la espina dorsal del polímero y

- 15  $R^1$ ,  $R^2$  independientemente entre sí representan hidrógeno, alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$ -alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , cicloalquilo de  $C_5$ - $C_6$ , fenilo o fenil-alquilo de  $C_1$ - $C_4$ ;

$R^3$  representa hidrógeno, alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$ -alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , cicloalquilo de  $C_5$ - $C_6$ , fenilo o fenil-alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , en cuyo caso  $R^3$  representa principalmente hidrógeno;

A representa un enlace químico o alcanodiilo de  $C_1$ - $C_4$ , en cuyo caso A representa principalmente alcanodiilo de  $C_1$ - $C_4$ ;

- 20 X representa O o  $NR^7$ ;

Z representa un enlace químico,  $PO_2$ ,  $SO_2$  o  $C=O$ , en cuyo caso Z representa principalmente  $C=O$ ;

Y representa un enlace químico,  $CH_2$  o  $CHCH_3$ , en cuyo caso Y representa principalmente un enlace químico;

$R^7$ , si está presente, representa alquilo de  $C_1$ - $C_6$ .

- 25 Compuestos (B) de este tipo presentan en combinación con los compuestos (A) que contienen grupos hidroxilo una alta reactividad, sin tener las desventajas asociadas con los isocianatos. Son adecuados, por lo tanto, de manera particular como reemplazo de isocianatos polifuncionales en numerosas aplicaciones, principalmente para composiciones de productos de recubrimiento, para el pintado de automóviles en serie, el pintado en la reparación de automóviles y el recubrimiento de piezas de construcción, así como de plásticos.

- 30 Se ha encontrado sorprendentemente que los compuestos (B) descritos a continuación más detalladamente pueden prepararse mediante polimerización usando monómeros etilénicamente insaturados que presentan un grupo de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona y un enlace doble adicional etilénicamente insaturados, con la obtención del grupo de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona. Esto es sorprendente porque en la bibliografía se describe de manera diferente que el grupo metileno en las metilen-1,3-dioxolan-2-onas se polimeriza en condiciones de radicales libres; véase, por ejemplo, en el Journal of Network Polymer, Japón 2005, 26, 132-137, Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989, 10, 453-456.

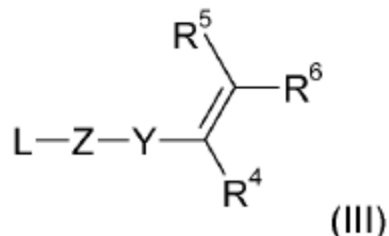
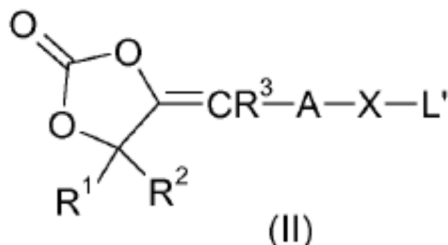
Aquí y a continuación, el prefijo " $C_n$ - $C_m$ " usado en la definición de sustituyentes y compuestos químicos indica la cantidad de posibles átomos de C de los sustituyentes o del compuesto.

Si no se hacen otras indicaciones, en el contexto de la presente invención son válidas las siguientes definiciones generales para los términos usados en conexión con los sustituyentes:

- 40 "Alquilo" representa un residuo de alquilo lineal o ramificado, por ejemplo, con 1 a 4 (alquilo de  $C_1$ - $C_4$ ), 1 a 6 (alquilo de  $C_1$ - $C_6$ ) o 1 a 20 átomos de carbono (alquilo de  $C_1$ - $C_{20}$ ). Ejemplos de alquilo de  $C_1$ - $C_4$  son metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, 2-butilo, iso-butilo, ter.-butilo (2-metilpropan-2-ilo). Ejemplos de alquilo de  $C_1$ - $C_6$  son, además de los

- significados mencionados para alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, adicionalmente n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-Etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo. Ejemplos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> son, además de los significados mencionados para alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, adicionalmente heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo y sus isómeros de constitución.
- 5 "Alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>" representa un grupo alquilo, enlazado mediante un átomo de oxígeno, con 1 a 4 átomos de carbono tales como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi (isopropoxi), n-butoxi, 1-metilpropoxi (sec.-butoxi), 2-metilpropoxi (isobutoxi) o 1,1-dimetiletoxi (ter.-butoxi), el cual está enlazado en forma de un enlace de éter a través del oxígeno con un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como se ha definido previamente. Ejemplos son metoximetilo, 2-metoxietilo, etoximetilo, 3-metoxipropilo, 3-etoxipropilo.
- 10 "Cicloalquilo de C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>" representa un residuo de alquilo cíclico con 5 a 6 átomos de carbono. Ejemplos son ciclopentilo y ciclohexilo.
- 15 "Fenil-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>" representa un grupo fenilo que está enlazado a un grupo alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tal como ácido definido previamente. Ejemplos son bencilo, feniletilo, fenilpropilo, fenilbutilo.
- "Alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>" representa un alcanodiilo con 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos son metanodiilo, 1,1-etanodiilo, 1,2-etanodiilo, 1-metil-1,1-etanodiilo, 1-metil-1,2-etanodiilo, 1,3-propanodiilo, 1,4-butanodiilo, 1,1-dimetil-1,2-etanodiilo y 1,2-dimetil-1,2-etanodiilo.
- 20 "Alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>" representa un grupo alquilo enlazado a través de un átomo de oxígeno que tiene 1 a 8 átomos de carbono. Ejemplos son metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi (isopropoxi), n-butoxi, 1-metilpropoxi (sec.-butoxi), 2-metilpropoxi (isobutoxi), 1,1-dimetiletoxi (ter.-butoxi), n-pentoxi, 1-metilbutoxi, 2-metilbutoxi, 3-metilbutoxi, 1,1-dimetilpropoxi, 1,2-dimetilpropoxi, 2,2-dimetilpropoxi, 1-etilpropoxi, 2-etilpropoxi, n-hexoxi, 1-metilpentoxi, 2-metilpentoxi, 3-metilpentoxi, 4-metilpentoxi, 1-etilbutoxi, 2-etilbutoxi, 3-etilbutoxi, 1,2-dimetilbutoxi, 1,3-dimetilbutoxi, 2,3-dimetilbutoxi, 1-etil-2-metilpropoxi y 1-Isopropilpropoxi.
- 25 "Alquilcarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>" representa un residuo de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como se ha definido previamente, enlazado por medio de un grupo carbonilo; representa, por ejemplo, acetilo, propionilo, butirilo, pivaloilo, etc.
- Con respecto a las formas preferidas de realización de la invención, los residuos y grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, A, X, Z e Y en los compuestos de la fórmula I y los grupos de la fórmula I', independientemente entre sí, presentan de preferencia uno o varios o todos los siguientes significados:
- 30 R<sup>1</sup> representa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, principalmente hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y especialmente representa metilo o etilo;
- R<sup>2</sup> representa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, principalmente representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y especialmente representa metilo o etilo;
- 35 R<sup>3</sup> representa hidrógeno;
- A representa alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, principalmente representa metandiilo, 1,2-etandiilo o 1,3-propandiilo, de modo particularmente preferido 1,2-etandiilo;
- X representa O;
- Z representa C=O;
- 40 Y representa un enlace químico;
- R<sup>4</sup> representa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, principalmente representa hidrógeno o metilo;
- R<sup>5</sup> representa hidrógeno;
- R<sup>6</sup> representa hidrógeno;
- R<sup>7</sup>, si está presente, representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- 45 R<sup>8</sup>, si está presente, representa alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La preparación de los compuestos de la fórmula I por lo regular se logra mediante el procedimiento explicado más detalladamente en lo sucesivo, en el cual se hace reaccionar un compuesto de la fórmula general II con un compuesto de la fórmula general III:



- 5 En la fórmula II, L' representa hidrógeno o un grupo protector hidroxilo o amino, por ejemplo, un grupo alquil-carbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Las variables A, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los significados antes mencionados, principalmente los significados preferiblemente mencionados.

En la fórmula III representa un grupo saliente directamente desplazable, por ejemplo, halógeno, OH o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. Las variables Y, Z, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> tienen los significados antes mencionados, principalmente los significados mencionados como preferidos.

La reacción de los compuestos de las fórmulas II y III puede realizarse de manera análoga a los procedimientos conocidos de la sustitución nucleofílica. Si L' representa un grupo protector hidroxilo o amino, por lo regular este grupo protector se retira antes de la reacción del compuesto II con el compuesto III o se seleccionan condiciones de reacción en las cuales se disocia el grupo protector de modo que el reactivo real es el compuesto de la fórmula II, en la cual L' representa hidrógeno.

Según una forma preferida de realización de la invención, en la fórmula III la variable Z representa C=O y L representa OH o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>. En este caso, la reacción del compuesto III con el compuesto II, opcionalmente después de retirar el grupo protector de hidroxilo o amino, se logra en el sentido de una amidación o esterificación o transesterificación.

Principalmente es adecuada la esterificación o la transesterificación para la preparación de compuestos de la fórmula I, en la cual Z representa C=O y X representa O, A representa alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, R<sup>4</sup> significa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente hidrógeno o metilo, y R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> representan hidrógeno. En este caso, los reactantes preferidos de la fórmula III se seleccionan entre los ésteres de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> del ácido acrílico y del ácido metacrílico, en lo sucesivo (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, por ejemplo, (met)acrilatos de metilo, etilo, n-butilo y 2-etilhexilo y de modo muy particularmente preferido (met)acrilatos de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, por ejemplo, (met)acrilatos de metilo, etilo y n-butilo.

De acuerdo con una forma particularmente preferida de realización de la invención, en la fórmula III la variable L representa OH o alcoxi de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, Z representa C=O y en la fórmula II X representa O y la reacción del compuesto II con el compuesto III se realiza en las condiciones de una esterificación o transesterificación. En una configuración especial de esta forma de realización, L' en la fórmula II representa hidrógeno o un grupo alquil-carbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente un grupo acetilo.

En una forma preferida de realización, la preparación de los compuestos de la fórmula I se efectúa mediante esterificación o transesterificación con catálisis enzimática.

La esterificación o la transesterificación que se catalizan con enzimas pueden realizarse de manera análoga a los procedimientos descritos en las publicaciones Biotechnol. Lett. 1990, 12, 825-830, Biotechnol. Lett. 1994, 16, 241-246, US 5240835, WO 2004/05088 o DE 102009003035, a las cuales se hace referencia aquí completamente.

Las enzimas (E) que pueden emplearse para la esterificación o la transesterificación catalizadas con enzimas se seleccionan, por ejemplo, entre hidrolasas, esterasas (E.C. 3.1.-.-), lipasas (E.C. 3.1.1.3), glicosilasas (E.C. 3.2.-.-) y proteasas (E.C. 3.4.-.-) en forma libre o en forma inmovilizada física o químicamente sobre un soporte, preferiblemente lipasas, esterasas o proteasas. Particularmente se prefieren Novozym® 435 de la compañía Novozymes (Lipasa de Candida antártica B) o lipasas de Aspergillus sp., Aspergillus niger sp., Mucor sp., Penicillium ciclopium sp., Geotricum candidum sp., Rhizopus javanicus, Burkholderia sp., Candida sp., Pseudomonas sp. o páncreas de cerdo; muy particularmente se prefiere la lipasa de Candida antártica B o de Burkholderia sp.

El contenido enzimático en el medio de reacción se encuentra por lo regular en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 10 % en peso, respecto de la suma de los reactantes empleados de las fórmulas II y III.

La preparación de compuestos de la fórmula I también puede efectuarse mediante esterificación o transesterificación convencionales en las condiciones de reacción, habituales para esto, de una esterificación catalizada con ácido o una transesterificación catalizada con ácido o con base.

Como catalizadores ácidos para una esterificación catalizada con ácido son adecuados, ante todo, ácidos protónicos, por ejemplo, ácido sulfúrico, hidrogenosulfato de sodio, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, dihidrogenofosfato monosódico, hidrogenofosfato disódico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometanosulfónico, ácido p-toluenosulfónico, y las mezclas de los mismos. También son adecuados los ácidos de Lewis tales como compuestos de Ti y compuestos de Sn, por ejemplo. Las resinas de intercambio de iones ácidos son adicionalmente adecuadas, cuyos ejemplos son las resinas de intercambio iónico carboxiladas o sulfonadas, respectivamente en su forma ácida.

Los catalizadores básicos adecuados para una transesterificación son los hidróxidos de metales y/o los alcóxidos de metales, más particularmente aquellos de metales de los grupos 1, 2, y 13 del sistema periódico, por ejemplo, los hidróxidos de metales alcalinos tales como NaOH o KOH, y también los alcóxidos de metales alcalinos y de metales alcalinotérreos, más particularmente los metóxidos o etóxidos correspondientes tales como metóxido sódico o potásico o etóxido sódico o potásico. Las resinas de intercambio iónico son adicionalmente adecuadas.

Los catalizadores ácidos o básicos se emplean por lo regular en una concentración de 0,0001 % en peso a 20 % en peso, preferiblemente de 0,001 % en peso a 10 % en peso, respecto de toda la mezcla de reacción.

La reacción de esterificación o de transesterificación de II con III puede configurarse, por ejemplo, como un procedimiento de lotes. En este caso, por lo regular se ponen los compuestos de las fórmulas II y III en un recipiente de reacción y adicionando el catalizador o la enzima se hacen reaccionar entre sí. De manera alternativa, la reacción de esterificación y de transesterificación puede configurarse como un procedimiento semicontinuo. Para este propósito, puede cargarse inicialmente, por ejemplo, uno de los reactantes, por ejemplo, el compuesto II o el compuesto III, así como el catalizador o la enzima, e introducir el otro reactante en el transcurso de la reacción. Además, el compuesto de la fórmula I puede prepararse mediante reacción continua del compuesto II con el compuesto III. Para este propósito, por ejemplo, los compuestos II y III se introducen continuamente a una zona de reacción que contiene el catalizador y se retira continuamente de la zona de reacción el compuesto de la fórmula I, opcionalmente junto con los productos de acoplamiento formados durante la reacción, por ejemplo, alcohol o éster. El catalizador o la enzima asimismo se introducen opcionalmente a la zona de reacción. Tanto en la reacción semicontinua, como también en la continua, se introducen los reactantes, es decir los compuestos de las fórmulas II y III, de preferencia en fase líquida, a través de una zona de reacción que contiene el catalizador o la enzima en forma de fase estacionaria.

El tiempo de reacción depende de factores que incluyen la temperatura, la cantidad empleada y la actividad del catalizador ácido, básico o enzimático, y la conversión requerida, y también de la estructura del compuesto 11. El tiempo de la reacción se adapta, preferentemente, de modo que la conversión del compuesto 11 sea de por lo menos 70%, preferentemente por lo menos 80%, más preferentemente por lo menos 90%, muy preferentemente por lo menos 95%, y más particularmente por lo menos 97%. Con ese fin, por lo regular, de 1 a 48 horas son suficientes, preferentemente de 1 a 12 horas, y más preferentemente de 1 a 6 horas.

La esterificación o transesterificación catalizada con enzima o catalizada convencionalmente se efectúa en términos generales a temperaturas en el intervalo de 0 a 100 °C, preferentemente de 20 a 80 °C y más preferentemente de 20 a 70 °C.

La relación molar de compuesto II a compuesto III puede variar dentro de un amplio intervalo. El compuesto III se utiliza, preferentemente, en exceso con relación a la estequiometría de la reacción. En general, la relación molar de compuesto II a compuesto III está en el intervalo entre 1 : 100 y 1 : 1, preferentemente entre 1 : 50 y 1 : 1, más preferentemente entre 1 : 20 y 1 : 1. El compuesto de la fórmula III está presente preferentemente en exceso, y por ende puede ser separado por destilación junto con el coproducto liberado, por lo regular un alcohol o el coproducto de éster que se forma en el caso de una transesterificación (si X-L' en la fórmula II es alquilcarbonilo y Y-L en la fórmula III es alcóxicarbonilo), bajo presión reducida, en la forma de un azeótropo, por ejemplo. Adicional o alternativamente, el agua o el alcohol o el éster liberados pueden unirse utilizando tamiz molecular, por ejemplo. De este modo, el equilibrio de la reacción se desplaza a favor del compuesto de la fórmula I.

La esterificación o la transesterificación catalizada con enzima y también la catalizada en forma convencional pueden llevarse a cabo en disolventes orgánicos o en mezclas de los mismos o sin la adición de disolventes. Las mezclas de reacción son por lo regular en gran medida anhidras (es decir, un contenido de agua por debajo de 10 % vol., preferentemente por debajo de 5 % vol., más preferentemente por debajo de 1 % vol.).

La fracción de disolventes orgánicos en la mezcla de reacción puede ser, por ejemplo, de 0,1 a 50 % en peso y, si se utiliza un solvente, está preferentemente en el intervalo de 0,5 a 30 % en peso o en el intervalo de 1 a 10 % en peso. Se prefiere que no se agregue ninguna cantidad de disolvente orgánico, o que se agregue menos del 1 % en peso del mismo a la esterificación o transesterificación catalizada enzimáticamente o convencionalmente.

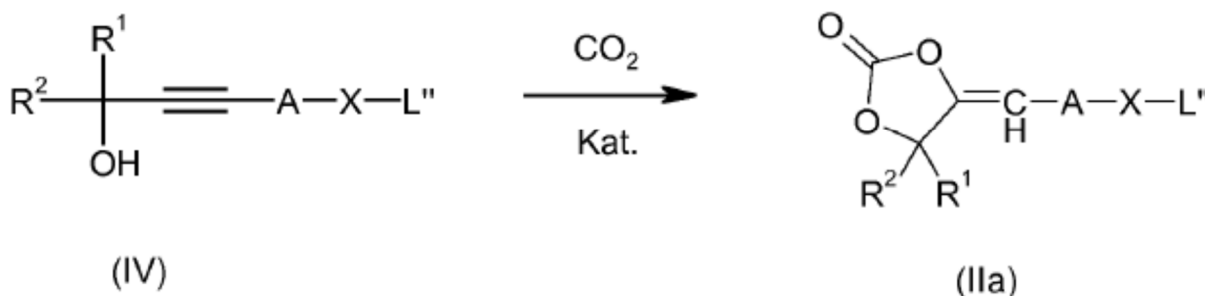
El compuesto I puede ser preparado en presencia de, por lo menos, un inhibidor de la polimerización. Los inhibidores de la polimerización que se pueden utilizar incluyen, por ejemplo, 4-metoxifenol (MeHQ), hidroquinona, 2,5-di-ter.-butilhidroquinona, 2,6-di-ter.-butil-p-cresol, compuestos nitrosos tales como nitrato de isoacrilo, nitrosodifenilamina, N-nitrosociclohexilhidroxilamina, azul de metileno, fenotiazina o difenilamina. Preferiblemente se emplea 4-metoxifenol (MeHQ) como inhibidor de polimerización.

Los inhibidores de polimerización se emplean en términos generales, respecto de la cantidad de los compuestos de la fórmula III, de 1 a 10000 ppm, preferiblemente de 10 a 5000 ppm, de modo particularmente preferido de 30 a 2500 ppm y principalmente de 50 a 1500 ppm.

Los compuestos de la fórmula III son conocidos y se encuentran comercialmente disponibles por lo regular.

- 10 La preparación de los compuestos de la fórmula II puede efectuarse de manera análoga a los procedimientos conocidos para la preparación de alquiliden-1,3-dioxolan-2-onas, tal como se describen a manera de ejemplo en el estado de la técnica citado al principio. Compuestos preferidos de la fórmula II, en la cual R<sup>3</sup> representa hidrógeno, pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción del compuesto de la fórmula IV con CO<sub>2</sub>, de preferencia empleando un catalizador (véase esquema 1):

- 15 Esquema 1. Preparación de compuestos de la fórmula IIa



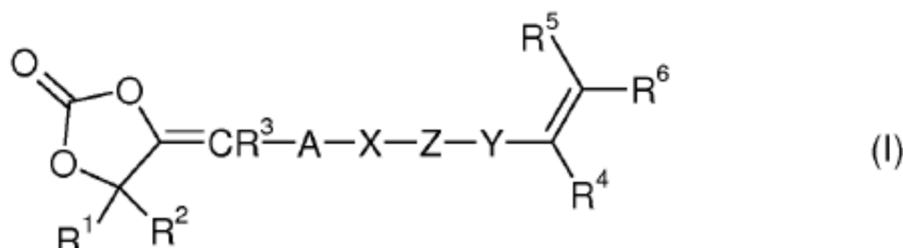
En el esquema I, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, A y X tienen los significados previamente nombrados. L" representa un grupo protector alcohol o amino y representa principalmente alquilcarbonilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, especialmente representa acetilo. X representa principalmente oxígeno. A representa principalmente alcanodiilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

- 20 Como catalizadores se toman fundamentalmente en consideración los catalizadores de metal de transición que contienen como metal activo, por ejemplo, plata, cobre, oro, paladio o platino, por ejemplo, sales de plata como acetato de plata, carbonato de plata, sales de cobre (II) tales como acetato de cobre o haluros de cobre (I) como CuI, CuBr, CuCl, además catalizadores de paladio (0), en cuyo caso pueden emplearse los compuestos de metal de transición antes mencionados en combinación con una amina orgánica, por ejemplo, una tri-alquil de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-amina como trietilamina o una base de amidina como 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN) o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), o con una fosfina orgánica, por ejemplo, trialquilfosfinas o triarilfosfinas como tributilfosfina y trifenilfosfina, o en combinación con una mezcla de una de las fosfinas previamente mencionadas con una sal de amonio tal como, por ejemplo, haluros de tri-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-amonio o haluros de tetra-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-amonio. Como catalizadores se toman en consideración además las fosfinas orgánicas como tales, por ejemplo, trialquilfosfinas o triarilfosfinas como tributilfosfina o trifenilfosfina, así como carbenos estéricamente impedidos, por ejemplo, compuestos de 2,3-dihidroimidazol-2-ilideno 1,3-sustituido, tales como 1,3-diisopropil-2,3-dihidro-4,5-imidazol-2-ilideno o sus productos de adición de CO<sub>2</sub>, así como combinaciones de los mismos con las fosfinas mencionadas anteriormente. La reacción puede realizarse sin presurizar o preferentemente a presión elevada, por ejemplo, a 50 a 500 bar, o en CO<sub>2</sub> supercrítico. Respecto de las condiciones de reacción, se hace referencia a la bibliografía previamente mencionada.
- 35 En lugar de CO<sub>2</sub>, también puede emplearse un anhídrido carboxílico tal como, por ejemplo, anhídrido bis-(ter.-butil)dicarbónico (Boc<sub>2</sub>O). En este caso, la reacción se efectúa habitualmente en dos etapas, en cuyo caso en la primera etapa se hace reaccionar el compuesto IV con un éster del anhídrido de ácido dicarbónico, por ejemplo, con Boc<sub>2</sub>O, en presencia de una base, por ejemplo, hidruro de sodio y se cicla el éster obtenido en este caso en presencia de un catalizador de metal de transición, por ejemplo, un catalizador que contiene oro. Un procedimiento de este tipo se describe, por ejemplo, en la publicación Org. Lett. 2006, 8, 515-518, a la cual se hace referencia por medio de la presente.
- 40

En las composiciones de producto de recubrimiento empleadas según la invención se emplean preferiblemente compuestos (B), en los cuales en la fórmula (I') R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> representan respectivamente hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, representan principalmente metilo y/o R<sup>3</sup> representa hidrógeno. Asimismo, se emplean preferiblemente compuestos

(B) en los cuales, en la fórmula (I'), A representa etandiilo, X representa O, Z representa C=O y Y representa un enlace químico.

Preferiblemente, el compuesto (B) se compone de compuestos (M) polimerizados, etilénicamente insaturados, en cuyo caso los compuestos (M) comprenden al menos 10% en peso, respecto de la cantidad total de los compuestos etilénicamente insaturados que forman el polímero, de al menos un compuesto de la fórmula (I)



y en la cual A, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los significados mencionados en una de las reivindicaciones anteriores y

R<sup>4</sup> representa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>COOR<sup>8</sup>, fenilo o fenil-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o uno de los residuos R<sup>5</sup> o R<sup>6</sup> también puede representar COOR<sup>8</sup> o CH<sub>2</sub>COOR<sup>8</sup>,

R<sup>8</sup>, si está presente, representa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

En una forma particularmente preferida de realización de la presente invención, el compuesto (B) se compone de 10 a 80 % en peso, preferiblemente 25 a 70 % en peso y de modo particularmente preferible 35 a 65 % en peso, de al menos un compuesto de la fórmula (I) y 20 a 90 % en peso, preferiblemente 30 a 75 % en peso y de modo particularmente preferible 35 a 65 % en peso, de al menos un comonomero (b) monoetilénicamente insaturado, en cuyo caso las indicaciones de % en peso se refieren respectivamente al peso total de todos los compuestos (I) más todos los comonomeros (b). La suma de las fracciones en peso de todos los compuestos (I) más todos los comonomeros (b), por consiguiente, da como resultado siempre 100 % en peso.

El compuesto (B) contiene preferiblemente al menos dos comonomeros (b) diferentes entre sí, monoetilénicamente insaturados, de modo particularmente preferible 2 a 6 comonomeros (b) diferentes entre sí, monoetilénicamente insaturados.

Los comonomeros (b) se seleccionan de modo particularmente preferido del grupo de los ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos, monoetilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos o de los ésteres de los ácidos monocarboxílicos alifáticos, monoetilénicamente insaturados, con alcoholes cicloalifáticos o de los compuestos vinilo-aromáticos, o de mezclas de al menos 2 de estos comonomeros (b).

Los comonomeros (b) se seleccionan de modo muy particularmente preferido del grupo de los ésteres de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados con alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o de los ésteres de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados con cicloalcoholes de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> o de los compuestos vinilo-aromáticos o mezclas de al menos 2 de estos comonomeros (b).

Ejemplos de los ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos, que son adecuados como comonomeros (b), son principalmente los ésteres del ácido acrílico y el ácido metacrílico, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de ter.-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de ter.-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo, así como los ésteres correspondientes del ácido crotónico y del ácido isocrotónico. [0115] Ejemplos de ésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con alcoholes cicloalifáticos que son adecuados como comonomeros (b) son ésteres del ácido acrílico y el ácido metacrílico tales como acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, así como los ésteres correspondientes del ácido crotónico y del ácido isocrotónico.

Ejemplos de hidrocarburos vinilo-aromáticos adecuados como comonomeros (b) son estireno, α-metilestireno y los isómeros de vinilo-tolueno.

Por lo tanto, como comonomero (b) es posible en este caso hacer uso en particular de

- mezclas de por lo menos dos, preferentemente de 2 a 6, ésteres diferentes de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos, o

- mezclas de por lo menos dos, preferentemente de 2 a 6, ésteres diferentes de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente cicloalifáticos, o

5 • mezclas de por lo menos dos, preferentemente de 2 a 6, hidrocarburos vinilaromáticos diferentes.

Se prefiere, en particular, el uso de

- mezclas de por lo menos dos, preferentemente de 2 a 6, comonómeros diferentes de por lo menos un éster de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados con alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> con por lo menos un hidrocarburo vinilaromático, o

10 • mezclas de por lo menos dos, preferentemente de 2 a 6, comonómeros diferentes de por lo menos un éster de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados con alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> con por lo menos un éster de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados con cicloalcoholes C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, o

15 • mezclas de por lo menos dos, preferentemente de 2 a 6, comonómeros diferentes de por lo menos un éster de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados con cicloalcoholes de C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> con por lo menos un hidrocarburo vinilaromático, o

- mezclas de 3 a 6 comonómeros diferentes de por lo menos un éster de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados con alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> con por lo menos un éster de ácidos monocarboxílicos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> monoetilénicamente insaturados con cicloalcoholes de C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> y con por lo menos un hidrocarburo vinilaromático.

20 De modo particularmente preferido se emplea una mezcla de un hidrocarburo vinilaromático y 2 a 4 ésteres de alquilo diferentes de alcoholes de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> con ácido acrílico y/o con ácido metacrílico.

Los compuestos (B) empleado según la invención presentan por lo regular un peso molecular promedio de número en el intervalo de 300 a 100.000 daltons, principalmente en el intervalo de 500 a 15.000 daltons, de modo particularmente preferido de 900 a 10.000 daltons, y pesos moleculares promedio de peso entre 500 y 200.000 daltons, preferiblemente 500 a 20.000 daltons, y de modo particularmente preferido entre 1000 y 15000 daltons, respectivamente pedidos por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

25 La polimerización de los monómeros puede realizarse según procedimientos habituales de la polimerización por radicales libres. Estos incluyen polimerización en solución y por precipitación, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión, incluida una polimerización en miniemulsión. La polimerización se efectúa principalmente mediante polimerización en solución.

30 Disolventes o diluyentes adecuados son principalmente aquellos en los cuales son solubles los monómeros M que van a polimerizarse. Disolventes adecuados comprenden principalmente disolventes apróticos. Estos incluyen hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos e hidrocarburos halogenados, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos halogenados aromáticos, ésteres de alquilo y ésteres de cicloalquilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos, N,N-dialquilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos, cetonas alicíclicas y cíclicas, éteres, así como mezclas de los disolventes apróticos mencionados antes.

35 Por lo regular se calculará la cantidad de disolvente orgánico de modo que la cantidad de los monómeros que serán polarizados, respecto de la cantidad total de monómeros más disolvente, se encuentre en el intervalo de 10 a 65 % en peso, principalmente en el intervalo de 20 a 60 % en peso. En una polimerización en solución, se obtienen, por consiguiente, soluciones de polímero con contenidos de sólido en el intervalo de 10 a 90 % en peso y principalmente 20 a 80 % en peso.

40 La polimerización de los monómeros puede efectuarse según procedimientos habituales de la copolimerización por radicales libres. Por lo regular, para este propósito se polimerizan los monómeros en condiciones de reacción en las cuales se forman radicales.

45 La formación de los radicales se efectúa por lo regular empleando lo que se denomina un iniciador de polimerización, es decir un compuesto que forma radicales libres durante la descomposición que puede provocarse de modo químico, térmico o fotoquímico.

Los iniciadores adecuados de la polimerización incluyen a los compuestos azoicos orgánicos, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos, peróxidos inorgánicos, y los llamados iniciadores redox.

50 Principalmente ha tenido buen resultado cargar inicialmente una pequeña parte de los monómeros, por ejemplo 0,1 a 20 % en peso, respecto de la cantidad total de los monómeros que van a polimerizarse, opcionalmente junto con una

cantidad parcial o la cantidad total de iniciador de polimerización y una parte o la cantidad total del disolvente o solubilizante en el recipiente de polimerización para iniciar la polimerización, por ejemplo, calentando la mezcla de polimerización y luego agregar la cantidad residual de los monómeros y, en tanto se requiera, la cantidad residual de iniciador de polimerización y de disolvente en el transcurso de la polimerización.

- 5 Las temperaturas de polimerización aplicadas habitualmente para la polimerización se encuentran, dependiendo del sistema iniciador seleccionado, por lo regular en el intervalo de 20 a 200 °C, principalmente en el intervalo de 40 a 180 °C y especialmente en el intervalo de 80 a 160°C.

La presión de la polimerización es de menor importancia y puede situarse en la región de presión atmosférica o presión ligeramente subatmosférica, por ejemplo > 800 mbares, o a presión superatmosférica, por ejemplo, hasta 10 bares, en cuyo caso pueden aplicarse igualmente presiones más altas o más bajas.

La duración de la polimerización por lo regular no excede de 10 horas y con frecuencia se encuentra en el intervalo de 1 a 8 horas.

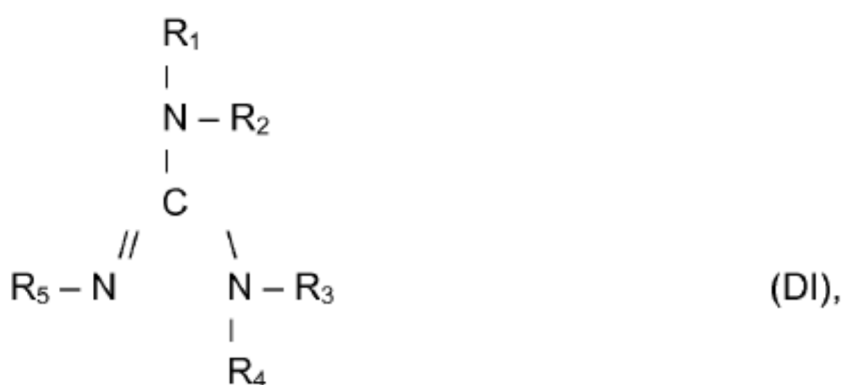
- 15 Preferiblemente se emplean composiciones de productos de recubrimiento según la invención que contienen de 89,99 a 30 % en peso, preferiblemente de 79,9 a 40 % en peso, del (los) compuesto(s) (B), en cada caso respecto de la fracción de aglutinante del producto de recubrimiento [es decir, respecto del peso total de la fracción de aglutinante de los compuestos (B) según la invención que tienen grupos funcionales de la fórmula I' más la fracción de aglutinante del polirol (A) más la fracción de aglutinante del componente (C) más el peso del catalizador (D)].

Catalizador (D)

- 20 Las composiciones de productos de recubrimiento empleadas según la invención contienen al menos un catalizador (D) para la reticulación. Los catalizadores se emplean principalmente en fracciones de 0,01 % en peso a aproximadamente 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5 % en peso, en cada caso respecto del peso total de la fracción de aglutinante de los compuestos (B) según la invención que tienen grupos funcionales de la fórmula I' más la fracción de aglutinante del polirol (A) más la fracción de aglutinante del componente (C) más el peso de catalizador (D).

- 25 El catalizador (D) es preferiblemente una amina y/o un complejo de zinc-amidina. Ejemplos de catalizadores adecuados son aminas monoméricas y/u oligoméricas, principalmente aminas alifáticas y/o ciclo alifáticas y/o aromáticas y/u al alifáticas; particularmente se prefieren aminas cíclicas y bicíclicas tales como, por ejemplo, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano, 4-(dimetilamino)-piridina, 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 1,5,7-triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-eno. Como catalizador (D) también son adecuadas, además, amidinas de la fórmula (DI) y sus derivados, principalmente derivados a base de un complejo de zinc-amidina que puede prepararse mediante reacción de uno o varios biscarboxilatos de zinc (II) con una amidina de la fórmula (DI) o con una mezcla de dos o más amidinas de la fórmula (DI)

- 30



- 35 en la cual  $R_5$  = hidrógeno y  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , y  $R_4$  son respectivamente residuos iguales o diferentes, donde  $R_1$  y  $R_3$  son hidrógeno o un residuo de alquilo o un residuo de arilo y  $R_2$  y  $R_4$  son un residuo de alquilo o un residuo de arilo.

Amidinas de este tipo y sus derivados se describen, por ejemplo, en las publicaciones WO2012/123166, WO 2012/123161 y WO 2012/123198. Además, como catalizadores también son adecuados los imidazoles y sus derivados mencionados en las publicaciones WO 2012/126796 y WO 2013/110712.

- 40 La combinación de los componentes (A), (B), opcionalmente (C), (D), así como otros componentes de las composiciones de material de recubrimiento

- En el caso de las composiciones de material de recubrimiento bicomponentes (2K) empleadas de manera particularmente preferida según la invención brevemente antes de la aplicación del producto de recubrimiento se mezcla de manera conocida per se un componente de barniz que contiene el compuesto (A) que contienen grupos poli hidroxilo, así como otros componentes descritos más adelante, con otro componente de barniz que contiene el compuesto (B) que contiene grupos carbonato, así como opcionalmente otros componentes que se describe más adelante, en cuyo caso por lo regular el componente de barniz que contiene el compuesto (A) contiene el catalizador (D) así como una parte del disolvente.
- El componente (A) que contiene grupos polihidroxilo puede estar presente en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son aquellos que permiten suficiente solubilidad del componente que contiene grupos polihidroxilo.
- Las fracciones de pesos del poliol (A) y opcionalmente (C) y de los compuestos (B) se seleccionan, preferentemente, de modo tal que la relación molar de equivalentes de los grupos hidroxilo del compuesto (A) que contiene grupos polihidroxilo más opcionalmente (C) a los grupos carbonato (I') del componente (B) se encuentra entre 1:0,5 y 1:1,5, preferentemente entre 1:0,8 y 1:1,2, más preferentemente entre 1:0,9 y 1:1,1.
- El componente (A) que contiene grupos polihidroxilo, el componente polihidroxilo (C) y/o el componente policarbonato (B) pueden estar presentes en un disolvente adecuado.
- Como disolventes (L) para los productos de recubrimiento empleados según la invención son adecuados principalmente aquellos que son químicamente inertes en el producto de recubrimiento frente a los compuestos (A), (B) y opcionalmente (C) y los cuales tampoco reaccionan durante el curado del producto de recubrimiento con (A), opcionalmente (C), y (B). Ejemplos de tales disolventes son hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, tales como tolueno, xileno, nafta solvente, Solvesso 100 o Hydrosol® (de ARAL), cetonas tales como acetona, metiletilcetona o metilamilcetona, ésteres como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de ter-butilo o etoxipropionato de etilo, ésteres o mezclas de los disolventes antes mencionados. Los disolventes apróticos o las mezclas de disolventes tienen preferiblemente un contenido de agua de máximo 1 % en peso, de modo particularmente preferido de máximo 0,5 % en peso, respecto del disolvente.
- El o los disolventes se emplean preferiblemente en las composiciones de producto de recubrimiento según la invención en una cantidad tal que el contenido de aglutinante de la composición de productos de recubrimiento es de al menos 50 % en peso, de modo particularmente preferido de al menos 60 % en peso. En tal caso debe tomarse en cuenta que en términos generales la viscosidad de la composición de producto de recubrimiento aumenta con un contenido más alto de sólidos y se empeora la nivelación de la composición de productos de recubrimiento y, por lo tanto, la impresión óptica general del recubrimiento curado.
- Además, la mezcla de aglutinante empleada según la invención o la composición de producto de recubrimiento empleados según la invención pueden contener al menos un aditivo de barniz (F) habitual y conocido, distinto de los componentes (A), (B), (C) y (D) en cantidades efectivas, es decir en cantidades preferentemente hasta de 30 % en peso, de modo particularmente preferido hasta de 20 % en peso y principalmente hasta de 10 % en peso, en cada caso respecto del peso total de la fracción de aglutinante de los compuestos (B) según la invención más la fracción de aglutinante del poliol (A) más la fracción de aglutinante del componente (C) más el peso del catalizador (D).

**Ejemplos de aditivos de barniz (F) adecuados son:**

- principalmente absorbentes de UV;
- principalmente productos de protección frente a la luz tales como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
- captoreos de radicales;
- aditivos de deslizamiento;
- inhibidores de polimerización;
- antiespumantes;
- diluyentes reactivos diferentes de los componentes (A) y (C), principalmente diluyentes reactivos que se vuelven reactivos solamente por la reacción con otros componentes o con agua, tales como, por ejemplo, Incozol o aspartatos;
- agentes humectantes diferentes de los componentes (A) y (C), tales como siloxano, compuestos de flúor, monoésteres de ácido carboxílico, fosfatos, poli(ácidos acrílicos) y sus copolímeros, o poliuretanos;
- agentes de adhesión;
- agentes de nivelación;

- adyuvantes de reología, por ejemplo, a base de ácido silícico pirogénico, habitual, hidrofílico y/o hidrófugo, tales como diferentes tipos de Aerosil®, o adyuvantes habituales de reología a base de urea;
  - adyuvantes formadores de película tales como derivados de celulosa;
  - agentes de relleno como, por ejemplo, nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de zirconio;
- 5 de manera complementaria, remítase además al Römp Lexikon »Lacke y Druckfarben« [Barnices y tintes de impresión], editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- agentes ignífugos.
- 10 En el procedimiento de recubrimiento según la invención particularmente se prefieren composiciones de producto de recubrimiento que contienen
- 20 a 59,9 % en peso, respecto de la fracción de aglutinante de la composición de productos de recubrimiento, de al menos un poliacrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo y/o de al menos un polimetacrilato (A) que contienen grupos hidroxilo y/o de al menos un poliol de poliéster que contiene grupos polihidroxilo y/o de un poliuretano (A) que contienen grupos polihidroxilo,
- 15 79,9 a 40 % en peso, respecto de la fracción de aglutinante de la composición de producto de recubrimiento, de al menos un compuesto (B),
- 0 a 10 % en peso, respecto de la fracción de aglutinante de la composición de producto de recubrimiento, del componente (C) que contiene grupos hidroxilo,
- 20 0,1 a 5 % en peso, respecto de la fracción de aglutinante de la composición de productos de recubrimiento según la invención, de al menos un catalizador (D) para la reticulación,
- 0 a 20 % en peso, respecto de la fracción de aglutinante de la composición de productos de recubrimiento, de al menos un aditivo de barniz (F) habitual y conocido, en cuyo caso la suma de todos los componentes siempre da como resultado 100% en peso.
- 25 La fracción de aglutinante de la composición de productos de recubrimiento se determina antes de la reticulación pesando una pequeña muestra (P) de la composición de productos de recubrimiento y después de esto determinando los sólidos secando durante 60 minutos a 130 °C, enfriando y luego nuevamente pesando. El residuo corresponde a la fracción de aglutinante de la muestra (P). La fracción de aglutinante de la composición de productos de recubrimiento en % en peso se obtiene luego de manera correspondiente de 100 multiplicado con el cociente del peso del residuo de la muestra (P) después de secar a 130°C, dividido por el peso de la muestra (P) antes de secar.
- 30 La fracción de aglutinante de los componentes individuales (A) y (B) y (C) del producto de recubrimiento se determina de manera análoga pesando una pequeña muestra (P) del componente respectivo (A) y/o (B) y/o (C) y después de esto determinando los sólidos, secando durante 60 minutos a 130 °C, enfriando y pesando luego nuevamente. La fracción de aglutinante de los componentes en % en peso resulta luego de manera correspondiente de 100 multiplicado con el cociente del peso del residuo de la muestra (P) respectiva después de secar a 130 °C, dividido por el peso de la muestra (P) respectiva antes de secar.
- 35
- 40 En otra forma de realización de la invención, la mezcla de aglutinante empleada según la invención y/o la composición de producto de recubrimiento empleada según la invención pueden contener además otros pigmentos y/o agentes de relleno y sirven para la preparación de capas finales pigmentadas o primeras capas pigmentadas o bases de imprimación o materiales de relleno, principalmente capas finales pigmentadas. Los pigmentos y/o materiales de relleno empleados para esto son conocidos por el experto en la materia.
- Los pigmentos se emplean habitualmente en una cantidad tal que la relación de pigmento aglutinante se encuentra entre 0,05: 1 y 1,5: 1, en cada caso respecto de la fracción de aglutinante de la composición de productos de recubrimiento.
- 45 Puesto que los recubrimientos según la invención preparados a partir de los productos de recubrimiento empleados según la invención se adhieren de manera sobresaliente incluso a pinturas electrodepositadas, pinturas de imprimación, pinturas de base o capas de barniz habituales y conocidas, estos son adecuados de manera excelente para, además del empleo en pintados de automóviles en serie (OEM o línea de producción automotriz), para el pintado en la reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de piezas de construcción de automóviles y/o el recubrimiento de vehículos utilitarios.

La aplicación de las composiciones de producto de recubrimiento empleada según la invención puede efectuarse mediante todos los procedimientos habituales de aplicación tales como, por ejemplo, pulverización, recubrimiento con rasqueta, esparciendo, vertiendo, mediante inmersión, impregnación, goteo o recubrimiento con rodillo. En esto, el sustrato que va a recubrirse se deja reposando mientras se mueve el dispositivo o equipo de aplicación. Sin embargo, el sustrato que va a recubrirse, principalmente una bobina, también puede moverse, en cuyo caso el equipo de aplicación reposa en relación con el sustrato o se mueve de manera adecuada.

De preferencia se aplican los procedimientos de aplicación por pulverización tales como, por ejemplo, pulverización con aire comprimido, pulverización sin aire, rotación con alta velocidad, aplicación mediante pulverización electrostática (ESTA), opcionalmente en conjunto con una aplicación mediante pulverización en caliente tal como, por ejemplo, pulverización con aire caliente.

El curado de los productos para recubrimiento aplicados, empleados según la invención, puede efectuarse después de un determinado tiempo de reposo. El tiempo de reposo sirve, por ejemplo, para la nivelación y para la desgasificación de las capas de barniz o para la evaporación de los componentes volátiles tales como los disolventes. El tiempo de reposo puede ser apoyado y/o abreviado aplicando temperaturas elevadas y/o una humedad de aire reducida, siempre que no surjan daños o modificaciones en las capas de barniz, como por ejemplo una reticulación completa prematura.

El curado térmico de los productos de recubrimiento no tiene particularidades metodológicas, sino que se efectúa según los procedimientos habituales y conocidos tales como calentamiento en un horno con aire forzado o irradiación con lámparas IR. En este caso el curado térmico también puede efectuarse por etapas. Otro procedimiento preferido de curado es el curado con infrarrojo cercano (radiación NIR).

El curado térmico se efectúa ventajosamente a una temperatura de 20 a 200°C, preferiblemente de 40 a 190°C y principalmente 50 a 180°C, durante un tiempo de 1 min hasta 10 h, preferiblemente 2 min a 5 h y principalmente 3 min a 3h, donde a temperaturas bajas también pueden aplicarse tiempos de curado más largos. Para el pintado en la reparación de automóviles y para el pintado de piezas plásticas, así como el pintado de vehículos utilitarios se aplican en este caso habitualmente temperaturas más bajas que se encuentran preferiblemente 20 y 80°C, principalmente entre 20 y 60°C.

Los productos de recubrimiento empleados según la invención son adecuados de manera sobresaliente como recubrimientos y pintados decorativos, protectores y/o de efecto de carrocerías de medio de transporte (principalmente vehículos a motor tales como bicicletas, motocicletas, buses, camiones o automóviles) o piezas de los mismos; de edificios en el sector interior y exterior; de muebles, ventanas y puertas; de molduras plásticas, principalmente CDs y ventanas; de partes industriales pequeñas, en bobinas, contenedores y embalajes; de electrodomésticos; de películas; de componentes ópticos, eléctricos y mecánicos, así como de cuerpos de vidrio huecos y objetos de uso diario.

Por lo tanto, las composiciones de productos de recubrimiento empleadas según la invención pueden aplicarse, por ejemplo, sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto, en cuyo caso los productos de recubrimiento empleados según la invención pueden ser tanto pigmentados como también no pigmentados. Las composiciones de productos de recubrimiento y los pintados empleados según la invención, principalmente los pintados transparentes, se emplean principalmente en el campo particularmente exigente desde el punto de vista tecnológico y estético del pintado de automóviles en serie (OEM) y para el recubrimiento de partes de plástico para carrocerías de automóviles de clase alta tal como, por ejemplo, para la preparación de techos, puertas del maletero, capós, guardabarros, parachoques, alerones, umbrales, tiras de protección, revestimientos laterales, entre otros, y para el pintado de vehículos utilitarios tales como, por ejemplo, camiones, vehículos para la construcción accionados por cadena tales como grúas, palas cargadoras y mezcladoras de hormigón, autobuses, vehículos ferroviarios, embarcaciones, aeronaves, así como equipos agrícolas tales como tractores y cosechadoras, y las partes de dichos equipos y también para el pintado en la reparación de automóviles, en cuyo caso el pintado en la reparación de automóviles comprende tanto la reparación del pintado en serie en línea, como también la reparación de defectos locales como, por ejemplo, rayones, daños causados por impacto con piedras, entre otros, como también el pintado nuevo completo en talleres de reparación correspondientes y comercio de pinturas de autos para incrementar el valor de los vehículos.

Las piezas plásticas se componen habitualmente de ASA, policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, poli(metacrilatos de metilo) o poli(metacrilatos de metilo modificados por impacto, se usan principalmente de mezclas de ASA y policarbonatos, preferiblemente con una fracción del policarbonato > 40%, principalmente > 50%.

Por ASA se entienden en este caso, en términos generales, polímeros de estireno/acrilonitrilo modificados por impacto, en los cuales los copolímeros de injerto de compuestos vinilaromáticos, principalmente estireno, y de cianuro de vinilo, principalmente acrilonitrilo, se encuentran presentes en cauchos de poli(acrilato de alquilo) en una matriz de copolímero hecha principalmente de estireno y acrilonitrilo.

Las composiciones de productos de recubrimiento empleadas según la invención se emplean en procedimientos de recubrimiento de varias etapas en los cuales sobre un sustrato pre-recubierto opcionalmente primero se aplica una

capa de pintura de base pigmentadas y después una capa con la composición de productos de recubrimiento empleadas según la invención. Por lo tanto, también son objeto de la invención las pinturas de varias capas que ofrecen un efecto y/o un color compuestas de al menos una capa de barniz transparente dispuesto encima de las mismas, las cuales se caracterizan porque la capa de barniz transparente ha sido preparada a partir de la composición de producto de recubrimiento empleadas según la invención.

Pueden emplearse tanto pinturas de base, diluibles con agua, como también pinturas de base a base de disolventes orgánicos. Pinturas de base adecuadas se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A-0 692 007 y en los documentos citados allí en la columna 3, renglones 50 y siguientes. La pintura de base aplicada se seca primero preferiblemente; es decir, en una fase de evaporación se elimina de la película de la capa base por lo menos alguna cantidad de solvente orgánico y/o del agua. El secado se efectúa preferentemente a temperaturas desde la temperatura ambiente hasta 80 °C. Después de secar se aplica la composición de producto de recubrimiento según la invención. A continuación, se hornea el pintado de dos capas, preferiblemente en las condiciones aplicadas durante el pintado de automóviles en serie a temperaturas de 20 a 200°C durante un tiempo de 1 min hasta 10 h; en el caso de las temperaturas empleadas para el pintado en reparación de automóviles que se encuentran en términos generales entre 20 y 80°C, principalmente entre 20 y 60°C, también pueden aplicarse tiempos de curado más largos.

En otra forma preferida de realización de la invención se recubren componentes plásticos en un procedimiento de recubrimiento de varias etapas en el cual sobre un sustrato pre-recubierto opcionalmente o pre-tratado para una mejor adhesión de los recubrimientos posteriores (por ejemplo, flameado, tratamiento corona o de plasma de sustrato) primero se aplica una capa pigmentada de pintura de base y después una capa de barniz transparente hecha de la composición de producto de recubrimiento empleadas según la invención.

### Ejemplos

#### Preparación de 5-metil-hex-3-in-1,5-diol

La síntesis se efectuó de manera análoga al Bull. Acad. Sci. USSR 1965, 683.

En un reactor de 8 L con un agitador de cuchillas de cizallamiento de 2 cuchillas, 3 etapas y un termostato, a 20 °C en una atmósfera de N<sub>2</sub>, se disolvieron 100,0 g (1,384 mol) de 3-butin-1-ol (pureza de 97,0 %, compañía Acros) en 3,92 L de tolueno (pureza de 99,9 %, compañía BASF SE) y agitando se adicionaron 320,0 g (4,848 mol) de KOH (pureza de 85,0 %, compañía BASF SE). En el transcurso de 20 minutos se adicionó una mezcla de 441,0 mL (6,00 mol) de acetona y 320,9 mL de tolueno. A la mezcla de reacción se agregaron lentamente 3 L de agua desmineralizada para disolver sólido completamente. Las fases fueron separadas y la fase acuosa fue extraída dos veces, cada vez con 2 L de acetato de etilo. El disolvente fue retirado al vacío (50 °C, aproximadamente 5 mbares) de las fases orgánicas. Se obtuvieron 183,5 g del producto.

Se verificó la identidad del producto del compuesto del título mediante cromatografía de gases (método de GC: ESMA6F, 30 m RTX-5-amina 1 µm.32mm/80-0-R: 15 °C/min-250).

#### Preparación de acetato de 5-hidroxi-5-metil-hex-3-inilo

Se disolvieron 100 g (0,78 mol) de 5-metil-hex-3-in-1,5-diol en 800 mL de diclorometano y se enfrió a 0 °C. Se agregaron 113 mL (1,11 mol) de anhídrido acético. Se enfriaron 127 mL (1,25 mol) de trietilamina a 0-2°C y en el transcurso de 20 min. Se agitó la mezcla de reacción durante 2 h a 0 °C. Se eliminó el enfriamiento y la mezcla de reacción fue agitada durante 16 h a 20 °C. La mezcla se enfrió a 0°C y se adicionaron 1200 mL de una solución de ácido clorhídrico al 5%, en cuyo caso la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo por debajo de 5 °C. La mezcla fue extraída tres veces, cada vez con 150 mL de ter.-butilmetiléter (MTBE) y las fases orgánicas combinadas fueron agitadas cuatro veces, cada una aproximadamente 1 h, cada vez aproximadamente 1 h, cada vez con 400 mL de solución acuosa al 5% de hidrógeno-carbonato de sodio, hasta que ya no pudo observarse respectivamente un desarrollo de gas. La fase orgánica fue lavada con 1 L de agua desmineralizada, secadas sobre sulfato de sodio y el disolvente fue retirado. Se obtuvieron 122,21 g (rendimiento de 92 %) de un líquido transparente de color amarillo oscuro. La pureza fue determinada en 99,5% por medio de cromatografía de gases.

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): 1,5 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,1 (s, 3H, C(O)CH<sub>3</sub>), 2,5 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3,4 (bs, 1H, OH), 4.1 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ppm.

#### Preparación de 4,4-dimetil-5-(3-acetoxipropiliden)-1,3-dioxolan-2-ona (exo-VC-OAc)

En una autoclave de 300 mL se cargaron 50 g de acetato de 5-hidroxi-5-metil-hex-3-inilo en 74 mL de tolueno. A esto se adicionaron 0,9 g de acetato de plata y 7,8 g de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU). La mezcla de reacción fue calentada a 70 °C y se estableció una presión de CO<sub>2</sub> de 50 bares. Después de 40 h se despresurizó a presión normal y se lavó la mezcla de reacción dos veces, cada una con 100 mL de agua y con 100 mL de solución de ácido clorhídrico al 5%. Las fases acuosas combinadas fueron extraídas con 100 mL de tolueno, y las fases orgánicas unidas fueron secadas sobre carbonato de sodio. El disolvente fue retirado y el residuo obtenido fuere recristalizado desde

200 g de ciclohexano. Se obtuvieron 35 g del producto del compuesto del título (pureza de > 99 %). La identidad del compuesto del título fue verificada por medio de cromatografía de gases (método de GC: 30m FFAP ID = 0,32 mm, FD = 0,25 µm; 80°C 6K/min hasta 250°C, mantener la temperatura: tiempo de retención: 20,6min).

- 5 RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz): 1,5 (s, 6H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2,1 (s, 3H, C(O)CH<sub>3</sub>), 2,5 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 3,4 (bs, 1H, OH), 4,1 (t, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O) ppm.

Preparación de acrilato de [(3Z)-3-(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propil] (exo-VCA)

- 10 Se combinaron 280 g (1,31 mol) de acetato de [(3Z)-3-(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-iliden)propilo] (exo-VC-OAc), 1307 g de (13,1 mol) de acrilato de etilo, 0,28 g de 4-metoxifenol (MeHQ) y 84 g (30 % en peso) de Novozym® 435 de la compañía Novozymes. La mezcla fue agitada 24 h a 40 °C. La mezcla fue filtrada, lavada con acetona y el disolvente fue retirado a 40 °C en el evaporador por rotación. Se obtuvieron 276,7 g del producto del compuesto del título con una pureza de 92,4 % (análisis por medio de GC).

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 1,6 (s, 6H), 2,5 (q, 2H), 4,2 (t, 2H), 4,7 (t, 1H), 5,84-5,87 (dd, 1H), 6,09-6,16 (dd, 1H), 6,37-6,42 (dd, 1H) ppm.

Preparación de un copolímero con exo-VCA (componente (B1))

- 15 En un matraz de vidrio calentado por medio de un baño de aceite y equipado con agitador, termómetro y 2 recipientes de alimentación se cargaron 100 g de acetato de butilo. Para la mezcla monomérica, en uno de los recipientes de alimentación se cargaron 20 g de acrilato de n-butilo, 20 g de metacrilato de n-butilo, 30 g de metacrilato de metilo, 50 g de estireno y 80 g de exo-VCA. (Contenido final de sólidos: 50 %). La mezcla fue calentada en una corriente de nitrógeno y agitando hasta 125 °C. En otro recipiente de alimentación se carga inicialmente una solución de 12 g de TBPEH (= per-2-etilhexanoato de ter.-butilo, compañía Pergan, Bocholt o United Initiators, Pullach). Después de alcanzar 125 °C, se inicia la marcha del iniciador de modo que se da un tiempo total de corrida de 220 minutos. 10 minutos después de la marcha del iniciador, se inicia la mezcla de monómeros con un tiempo total de alimentación de 180 minutos (= alimentación de iniciador posterior de 30 minutos). Después de terminar todas las alimentaciones, la mezcla de reacción se mantiene por otros 180 minutos a esta temperatura y luego se enfría.
- 20
- 25 La viscosidad de la mezcla obtenida de esta manera (medida por medio de mezcla con un viscosímetro de rotación Brookfield CAP 2000, husillo 3, 1000RPM) se encuentra en 39 mPa\*s, el contenido de sólidos (1h 130°C) se encuentra en 44 % ± 1%, el valor de ácido es de 1,4 mg KOH/g de resina sólida y el peso equivalente se encuentra en 555 g. El peso molecular promedio de número es de 3025 daltons, el peso molecular promedio de peso es de 8315 daltons, respectivamente determinados por medio de cromatografía de permeación en gel con el instrumento Agilent serie 1100 a 35°C con una bomba de cromatografía líquida a alta presión y el detector de índice de refracción Agilent RIGI 1362A + UV G 1314A frente a un estándar de poliestireno.
- 30

Preparación de los polímeros que contienen grupos hidroxilo (A1) a (A7)

Poliéster A1

- 35 En un reactor de 3,5 L equipado con un agitador, un condensador de reflujo y un separador de agua se combinan 374,7 g de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 165,7 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico y 107,6 g de xileno y se calienta a 100 °C. Después de producirse una reacción isotérmica, la mezcla de reacción se calienta a 137 °C y, al alcanzar esta temperatura se enfría luego nuevamente hasta 82 °C. Luego se agregan 477,8 g de anhídrido de ácido ftálico y la mezcla de reacción se calienta nuevamente a 100 °C. Después de producirse una reacción isotérmica, la temperatura se incrementa a 145 °C, se mantiene 10 minutos y a continuación se disminuye a 140 °C. A continuación,
- 40 se agregan 981,4 g de Cardura®E10 (éster de glicidilo del ácido versático, comercial, de la compañía Momentive). Después de pasar por otra reacción isotérmica, la temperatura se mantiene durante 2,5 h a 145 °C. Después la mezcla de reacción se enfría a 80 °C y se mezcla con 392,8 g de acetato de butilo.

Poliéster A2

- 45 En un reactor de 3,5 L equipado con un agitador, condensador de reflujo y separador de agua se combinan 374,7 g de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 165,7 g de anhídrido de ácido hexahidroftálico y 107,6 g de xileno y se calentó a 100 °C. Después de producirse una reacción exotérmica, la mezcla de reacción se calienta a 136 °C; después de alcanzar esta temperatura y, a continuación, se enfría a 82 °C. Luego se agregan 477,8 g de anhídrido de ácido ftálico y la mezcla de reacción se calienta nuevamente a 100 °C. Después de producirse una reacción isotérmica, la temperatura se incrementa a 145 °C, se mantiene 10 minutos y a continuación se disminuye a 140 °C. A continuación,
- 50 se agregan 1076,4 g de Cardura®E10 (éster de glicidilo del ácido versático, comercial de la compañía Momentive). Después de pasar otra reacción isotérmica, la temperatura se mantiene a 145 °C durante 2,5 h. Después, la mezcla de reacción [se enfría] a 80 °C y se mezcla con 392,8 g de acetato de butilo.

Poliéster A3

En un reactor de 3,5 l equipado con un agitador, condensador de reflujo y separador de agua, se combinan 136,2 g de Penta-R (pentaeritritol comercial de la compañía BASF S.E.), 154 g de anhídrido de ácido hexahidrofáltico, 33,1 g de Solventnaphta® y 130,3 g de xileno y se calientan a 100 °C después de producirse una reacción isotérmica, la mezcla de reacción se calienta a 136 °C y, a continuación, se enfría a 82 °C. Luego se adiciona una solución de 462 g de anhídrido de ácido hexahidrofáltico en 22,9 g de Solventnaphta® y la mezcla de reacción se calienta nuevamente a 100 °C. Después de producirse una reacción isotérmica, la temperatura se incrementa a 145 °C, se mantiene 10 minutos y se disminuye a continuación a 140 °C. A continuación, se agrega una solución de 913 g de Cardura®E10 en 25,6 g de Solventnaphta®. Después de pasar otra reacción isotérmica, la temperatura se mantiene a 145 °C durante 2,5 h. Después, la mezcla de reacción se enfría a 120 °C y se mezcla con 60,1 g de Solventnaphta® y 60,1 g de xileno. La mezcla de reacción se enfría a 60 °C y se mezcla con otros 20 g de Solventnaphta®.

#### Poliéster A4

En un reactor de 3,5 l equipado con un agitador, condensador de reflujo y separador de agua se combinan 378,3 g de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), 154 g de anhídrido de ácido hexahidrofáltico y 100 g de xileno y se calienta a 100 °C. Después de producirse una reacción isotérmica, la mezcla de reacción se calienta a 137 °C y, a continuación, se enfría a 82 °C. Luego se agregan 444 g de anhídrido de ácido ftáltico y la mezcla de reacción se calienta nuevamente a 100 °C. Después de producirse una reacción isotérmica, la temperatura se incrementa a 145 °C, se mantiene 10 minutos y, a continuación, se disminuye a 140 °C. A continuación, se agregan 1140 g de Cardura®E10 (éster de glicidilo del ácido versático, comercial de la compañía Momentive). Después de pasar otra reacción isotérmica, la temperatura se mantiene durante 2,5 h a 145 °C. Después, la mezcla de reacción se enfría a 80 °C y se mezcla con 421,5 g de acetato de butilo.

Tabla 1: Características de los poliésteres que contienen grupos hidroxilo (A1) a (A4)

|               | (A1) | (A2) | (A3) | (A4) |
|---------------|------|------|------|------|
| CS (%)        | 79,9 | 79,1 | 81,0 | 73,3 |
| VOH (mgKOH/g) | 134  | 130  | 141  | 125  |
| VA (mgKOH/g)  | 21   | 0    | 14   | 0    |
| Mn            | 997  | 990  | 1262 | 907  |
| Mw            | 1280 | 1315 | 1516 | 1302 |
| Mw/Mn         | 1,3  | 1,3  | 1,2  | 1,4  |

Comentarios a la tabla 1:

CS (%) = contenido de sólidos en %, medido mediante evaporación del disolvente durante 1h a 130°C

VOH (mg KOH/g) = valor de OH en mg KOH/g, determinado mediante titulación

VA (mg KOH/g) = valor de ácido en mg KOH/g, determinado mediante titulación

Mn, Mw = peso molecular promedio de número y promedio de peso, determinados por medio de cromatografía de permeación en gel con el instrumento Agilent serie 1100 a 35°C con una bomba de cromatografía líquida de alta presión y el detector de índice de refracción Agilent RIGI 1362A + UV G 1314A frente a un estándar de poliestireno

#### Poliacrilatos A5 y A6

Para preparar el poliacrilato (A5), se carga solvente para la polimerización en un tanque de acero inoxidable de 4 l de pared doble el cual se puede calentar por medio de un termostato de circulación de aceite y está equipado con termómetro, agitador de ancla, 2 embudos de decantación y un condensador de reflujo. Se carga uno de los embudos de decantación con la mezcla monomérica, mientras que el segundo embudo de decantación se carga con la solución iniciadora, que contiene un iniciador adecuado (por lo regular peróxido). Se calienta la carga inicial hasta una temperatura de polimerización de 140°C. Después de haber alcanzado la temperatura de polimerización, se inicia en primer lugar la alimentación del iniciador. 15 minutos después del comienzo de la alimentación del iniciador, comienza la alimentación monomérica (duración 240 minutos). Se establece la alimentación del iniciador de tal modo que continúa durante 30 minutos después de la finalización de la alimentación del monómero. Después de la finalización de la alimentación del iniciador, se agita la mezcla a 140 °C durante 2 horas más y luego se enfría hasta temperatura ambiente. Posteriormente, se ajusta la mezcla de reacción con disolvente al contenido de aglutinante indicado en la tabla 2.

Para la preparación del acrilato A6, se calienta el acrilato A5 hasta 145°, junto con la cantidad de Cardura® E10 indicada en la tabla 2, en un recipiente de acero inoxidable de 2 l de doble pared el cual puede calentarse por medio de un termostato de circulación de aceite y está equipado con un termómetro y agitador de ancla. Tan pronto como el valor de ácido haya descendido hasta < 0,5, se enfría la mezcla hasta temperatura ambiente.

Tabla 2: Composición en partes en peso y características de los Poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo (A5) y (A6)

|                               | (A5)      | (A6) |
|-------------------------------|-----------|------|
| Estireno                      | 20        | 20   |
| Metacrilato de n-butilo       | 15        | 15   |
| Metacrilato de hidroxipropilo | 20        | 20   |
| Metacrilato de ciclohexilo    | 26        | 26   |
| Metacrilato de hidroxietilo   | 18        | 18   |
| Ácido acrílico                | 1         | 1    |
| Cardura®E10                   | ----      | 5,36 |
| TBPEH                         | 12        | 12   |
| Solventnaphta® 160/180        | 100       | 100  |
| Sólidos (%)                   | 60        | 64,5 |
| Valor de OH (mgKOH/g)         | 156       | 148  |
| Valor de ácido (mgKOH/g)      | 9         | <0,5 |
| Mn                            | 1600-2200 | 1338 |
| Mw                            | 3900-4500 | 4010 |
| Mw/Mn                         | 2,2       | 3,0  |

Comentarios sobre la tabla 2:

- 5 Cardura®E10 = éster de glicidilo del ácido versático, comercial de la compañía Momentive

TBPEH = per-2-etilhexanoato de ter.-butilo, compañía Pergan, Bocholt o United Initiators, Pullach

CS (%) = contenido de sólidos en %, medido por evaporación de disolvente a 130 °C durante 1h

VOH (mgKOH/g) = valor de OH en mgKOH/g, determinado mediante titulación

VA (mgKOH/g) = valor de ácido en mgKOH/g, determinado mediante titulación

- 10 Mn, Mw = peso molecular promedio de número y promedio de peso, medidos por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno

Poliuretano A7

Primero se prepara un poliéster que contiene grupos hidroxilo, de manera análoga a US6,946,515, ejemplo de preparación 5 de la siguiente manera:

- 15 En un reactor de acero se introducen 308 partes de anhídrido de ácido hexahidroftálico y 134 partes de trimetilolpropano y se calientan a 150 °C. A continuación, se dosifican 457 partes de Cardura® E10 durante una hora. La temperatura se mantiene a 150 °C hasta que se logra un valor de ácido < 3 mg KOH/g. Agregando acetato de butilenglicol, el poliéster obtenido se ajusta a un contenido de sólidos de 83,0% a 120 °C. El poliéster presenta un valor de OH de 185 mgKOH/g y un valor de ácido de < 3 mgKOH/g, respectivamente determinados mediante titulación.

- 20 En un reactor de 3,5 l, provisto de un agitador y un condensador de reflujo, se combinan 1198,1 g de poliéster del ejemplo anterior, 24,2 g de neopentilglicol, 155,0 g de diisocianato de isoforona, 35,9 g de trimetilolpropano y 778,8 g de metiletilcetona y se calientan a 85 °C. La temperatura se mantiene hasta que la fracción de grupos NCO desciende a 0 %. La determinación del contenido de NCO se efectúa en este caso según DIN EN ISO 11909. A continuación, la mezcla de reacción se ajusta a un contenido de sólidos de 54,5% agregando metiletilcetona adicional.

- 25 Tabla 3: Características del poliuretano que contienen grupos polihidroxilo (A7)

|               |      |
|---------------|------|
| CS (%)        | 54,5 |
| VOH (mgKOH/g) | 190  |
| VA (mgKOH/g)  | 3,4  |
| Mn            | 830  |
| Mw            | 2109 |
| Mw/Mn         | 2,5  |

Comentarios sobre la tabla 3:

CS (%) = contenido de sólidos en %, medido evaporando disolvente a 130 °C durante 1 h

VOH (mg KOH/g) = valor de OH en mg KOH/g, determinado mediante titulación

VA (mg KOH/g) = valor de ácido en mg KOH/g, determinado mediante titulación

5 Mn, Mw = peso molecular promedio de número o promedio de peso, determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un estándar de poliestireno

### Ejemplos 1 a 10

Composiciones de capa de barniz

10 Con los polímeros que contienen grupos hidroxilo (A1) a (A7) mencionados en la tabla 4 se preparó respectivamente el primer componente de un barniz transparente bicomponente de acuerdo con los siguientes pesajes: para la preparación de recubrimientos con barniz transparente bicomponente, se homogeneizaron los primeros componentes respectivamente preparados según los datos anteriores con los pesajes mencionados en la tabla 4 del segundo componente (B1) e inmediatamente después se investigó su inicio por medio de DMA.

Tabla 4: Composición de las composiciones de la capa de barniz en partes en peso y temperaturas de comienzo medidas

|                                | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 |
|--------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| (A1)                           |           |           |           |           | 25,74     |           |           |
| (A2)                           |           |           |           |           |           | 26,45     |           |
| (A3)                           |           |           | 24,63     |           |           |           |           |
| (A4)                           |           |           |           | 29,37     |           |           |           |
| (A5)                           | 31,32     |           |           |           |           |           |           |
| (A6)                           |           | 28,65     |           |           |           |           |           |
| (A7)                           |           |           |           |           |           |           | 30,34     |
| DBU                            | 0,50      | 0,55      | 0,49      | 0,50      | 0,49      | 0,50      | 0,50      |
| Acetato de butilo              | 6,81      | 8,92      | 15,76     | 14,04     | 15,85     | 15,91     | 3,23      |
| Exo VC-acrilato (B1)           | 61,38     | 61,89     | 59,11     | 56,09     | 57,92     | 57,14     | 65,93     |
| Suma                           | 100,00    | 100,00    | 100,00    | 100,00    | 100,00    | 100,00    | 100,00    |
| Valor de ácido A1-A6 (mgKOH/g) | 8-10      | <0,5      | 14        | 0         | 21,2      | 0,4       | 3,4       |
| Inicio (°C)                    | 114       | 40        | 136       | 42        | 131       | 44        | 53        |

15 Sorprendentemente se ha encontrado que los compuestos (B) que contienen grupos carbonato, que se emplean según la invención, tienen una reactividad tan alta del grupo carbonato que pueden reticularse también sin problemas con los grupos hidroxilo, que son menos reactivos en comparación con los grupos amino.

20 Los resultados en la tabla 4 muestran además ostensiblemente que, con un valor de ácido decreciente del polímero (A) que contiene grupos hidroxilo, disminuye la temperatura de inicio. Principalmente, si el valor de ácido se encuentra máximo en 10 mg KOH/g, se observa una reducción ostensible de la temperatura de inicio. Para composiciones de barniz transparente que deben reticularse a temperaturas de horneado tan bajas como sea posible, el valor de ácido del polímero que contiene grupos hidroxilo debe encontrarse de manera particularmente preferida entre 0 y 5 mg KOH/g, tal como muestra el ejemplo 7, y de manera muy particularmente preferida en menos de 1 mg KOH/g, tal como muestran los ejemplos 2, 4, y 6.

25 Además, con el poliéster (A2) que contiene grupos hidroxilo, así como con el poliácrlato (B1) que contiene grupos carbonato, se formuló nuevamente una composición de capa de barniz y se aplicó utilizando un aplicador de barra de cuatro caras sobre paneles de acero (100 µm de espesor de película húmeda), los cuales habrían sido recubiertos previamente con una pintura electroforética catódica horneada comercial, con una base de imprimación horneada convencional comercial y con una pintura de base acuosa negra, que fue horneada a 140 °C durante 20 minutos. A 30 continuación, el barniz transparente fue curado durante 30 min a 80°C y a 100°C y a 140°C. Los resultados de ensayo para los recubrimientos resultantes se representan en la tabla 5.

Tabla 5: Composición de las composiciones de barniz transparente en partes en peso, así como resultado de ensayo de los recubrimientos

| Ejemplo                                                      | 8                  | 9                  | 10                 |
|--------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Curado de barniz transparente a                              | 80°C               | 100°C              | 140°C              |
| Carbonato (B1) (Exo VC-acrilato)                             | 11.10              | 11.10              | 11.10              |
| (A2)                                                         | 5.00               | 5.00               | 5.00               |
| DBU                                                          | 1.90               | 1.90               | 1.90               |
| Acetato de butilo 98/100                                     | 1.40               | 1.40               | 1.40               |
| Fracción no volátil (teórica)                                | 50                 | 50                 | 50                 |
| Relación Exo VC:OH                                           | 0.9:1              | 0.9:1              | 0.9:1              |
| Comentarios sobre el barniz                                  | Transparente       | Transparente       | Transparente       |
| Aplicador de barra (grosor de capa húmeda en $\mu\text{m}$ ) | 100                | 100                | 100                |
| Tiempo de objeto [min]                                       | 30                 | 30                 | 30                 |
| Temperatura de objeto [°C]                                   | 80                 | 100                | 140                |
| Comentario/aspecto después de 1h                             | transparente, seco | transparente, seco | transparente, seco |
| Ensayo de MEC (después de 1d de almacenamiento a 25°C)       | >200               | >200               | >200               |
| Curado universal a 25,6 mN [N/mm <sup>2</sup> ]              | 45                 | 60                 | 53                 |

Comentarios sobre la tabla 5:

- 5 La dureza de micropenetración se determina de manera correspondiente a la DIN EN ISO 14577-4.

En el ensayo con MEC (metil metil cetona), se fija un trapo impregnado con MEC a un martillo con un peso de 1 kg y se conduce con movimientos hacia atrás y hacia delante sobre la pintura. Se evalúa visualmente después de cuántos movimientos hacia atrás y hacia delante se efectúa un desprendimiento de la pintura.

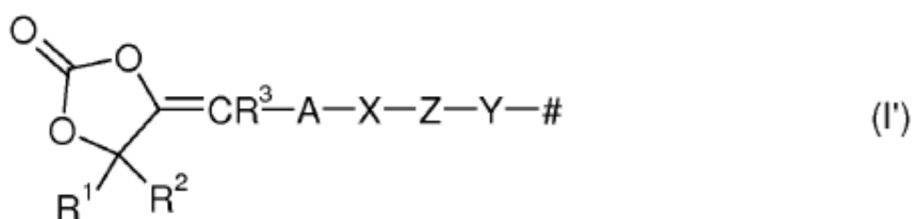
Discusión de los resultados de ensayo.

- 10 Los resultados en la tabla 5 muestran que los recubrimientos obtenidos con las composiciones de barniz transparente según la invención muestran una buena dureza y una resistencia a MEK, que no colapsa a bajas temperaturas de horneado.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recubrimiento de varias etapas, en el cual sobre un sustrato pre-recubierto opcionalmente se aplica una capa de pintura de base y después una capa de una composición no acuosa de producto de recubrimiento, la cual contiene

- 5 (A) al menos un compuesto oligomérico y/o polimérico (A) con al menos dos grupos hidroxilo,  
 (B) al menos un compuesto oligomérico y/o polimérico (B) con al menos dos grupos de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona, así como  
 (D) al menos un catalizador para la reticulación,  
 10 caracterizado porque el compuesto (B) contiene al menos dos grupos de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona de la fórmula (I')



en la cual # representa la unión a la espina dorsal del polímero y

$R^1$ ,  $R^2$ , independientemente entre sí, representan hidrógeno, alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$ -alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , cicloalquilo de  $C_5$ - $C_6$ , fenilo o fenil-alquilo de  $C_1$ - $C_4$ ;

- 15  $R^3$  representa hidrógeno, alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , alcoxi de  $C_1$ - $C_4$ -alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , cicloalquilo de  $C_5$ - $C_6$ , fenilo o fenil-alquilo de  $C_1$ - $C_4$ , en cuyo caso  $R^3$  representa principalmente hidrógeno;

A representa un enlace químico o alcanodiilo de  $C_1$ - $C_4$ , en cuyo caso A representa principalmente alcanodiilo de  $C_1$ - $C_4$ ;

X representa O o  $NR^7$ ;

- 20 Z representa un enlace químico,  $PO_2$ ,  $SO_2$  o  $C=O$ , en cuyo caso Z representa principalmente  $C=O$ ;

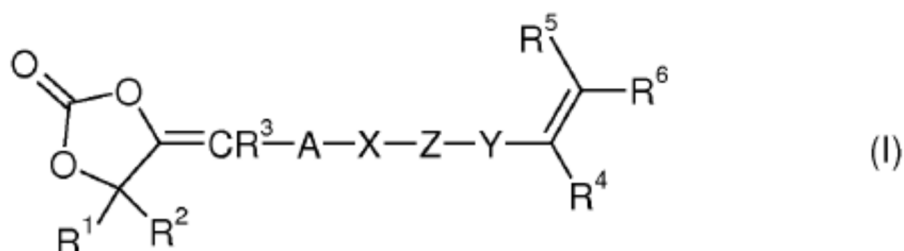
Y representa un enlace químico,  $CH_2$  o  $CHCH_3$ , en cuyo caso Y representa principalmente un enlace químico;

$R^7$ , si está presente, representa alquilo de  $C_1$ - $C_6$ .

- 25 2. Procedimiento de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R^1$  y  $R^2$  representan respectivamente hidrógeno o alquilo de  $C_1$ - $C_6$ , representan principalmente metilo o etilo y/o porque  $R^3$  representa hidrógeno.

3. Procedimiento de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque A representa etandiilo, X representa O, Z representa  $C=O$  e Y representa un enlace químico.

- 30 4. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto (B) se compone de compuestos (M) etilénicamente insaturados, polimerizados, en cuyo caso los compuestos (M) comprenden al menos 10% en peso respecto de la cantidad total de los compuestos etilénicamente insaturados que forman el polímero, de al menos un compuesto de la fórmula I



y en la cual A, X, Y, Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> tienen los significados mencionados en una de las reivindicaciones anteriores, y

R<sup>4</sup> representa hidrógeno, alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>COOR<sup>8</sup>, fenilo o fenil-alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o uno de los residuos R<sup>5</sup> o R<sup>6</sup> también puede representar COOR<sup>8</sup> o CH<sub>2</sub>COOR<sup>8</sup>,

5 R<sup>8</sup>, si está presente, representa hidrógeno o alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

10 5. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto (B) se compone de 10 a 80 % en peso, preferiblemente de 25 a 70 % en peso y de modo particularmente preferido de 35 a 65 % en peso, de al menos un compuesto de la fórmula I y 20 a 90 % en peso, preferiblemente 30 a 75 % en peso y de modo particularmente preferido 35 a 65 % en peso, de al menos un comonomero (b) monoetilénicamente insaturado, en cuyo caso las indicaciones de % en peso se refieren respectivamente al peso total de todos los compuestos (I) más todos los comonomeros (b).

6. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el compuesto (B) contiene al menos dos comonomeros (b) monoetilénicamente insaturados, diferentes entre sí, preferiblemente 2 a 6 comonomeros (b) monoetilénicamente insaturados, diferentes entre sí.

15 7. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque los comonomeros se seleccionan del grupo de los ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos, monoetilénicamente insaturados, con alcoholes alifáticos o de los ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos, monoetilénicamente insaturados, con alcoholes cicloalifáticos o de los hidrocarburos vinilaromáticos o mezclas de al menos 2 de estos comonomeros (b).

20 8. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque los polioles (A) presentan un valor de OH de 30 a 400 mg KOH/g, principalmente entre 70 y 300 mg KOH/g.

9. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque los polioles (A) presentan un valor de ácido entre 0 y 10 mg KOH/g, preferiblemente entre 0 y 5 mg KOH/g y de modo muy particularmente preferido de menos de 1 mg KOH/g.

25 10. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque los polioles (A) son polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de polisiloxano, polioles de poliacrilato, polioles de poli metacrilato o mezclas de estos polioles, principalmente polioles de poliéster, polioles de poliacrilato, polioles de poli metacrilato o mezclas de polioles de poliéster y polioles de poli(met)acrilato.

11. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el producto de recubrimiento contiene

30 i. 10 a 69,99 % en peso, preferiblemente de 20 a 59,9 % en peso, de al menos un poliéster (A) que contiene grupos polihidroxilo o de al menos un poli(met)acrilato (A) que contiene grupos polihidroxilo o de al menos un poliuretano (A) que contiene grupos polihidroxilo o una mezcla de al menos un poliéster (A) que contienen grupos polihidroxilo y/o de al menos un poli(met)acrilato (A) que contienen grupos polihidroxilo y/o de al menos un poliuretano que contienen grupos polihidroxilo,

35 ii. 89,99 a 30 % en peso, preferiblemente de 79,9 a 40 % en peso, de al menos un compuesto (B),

iii. 0 a 20 % en peso, preferiblemente de 0 a 10 % en peso, de al menos un compuesto (C) y

iv. 0,01 a 10 % en peso de al menos un catalizador (D), en cuyo caso las indicaciones de % en peso se refieren respectivamente a la fracción de aglutinante del producto de recubrimiento y la suma de todos los componentes (A), (B), opcionalmente (C) y (D) da respectivamente como resultado 100 % en peso.

40 12. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el catalizador (D) es una amina y/o un complejo de zinc-amidina.

45 13. Procedimiento de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque después de aplicar la capa de pintura de base pigmentadas, la pintura de base aplicada se seca primero a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80 °C y después de aplicar la composición de productos de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12 cura a temperaturas de 20 a 200°C durante un tiempo de un minuto hasta 10 horas.

14. Uso del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 para el pintado de automóviles en serie, el pintado de piezas de construcción de automóviles y/o vehículos utilitarios y la pintura en la reparación de automóviles.

15. Pintado de varias capas que da efecto y/o color de al menos una capa de pintura de base pigmentadas y al menos una capa de barniz transparente dispuesto encima de la primera, caracterizado porque ha sido preparado según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13.