

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 145**

51 Int. Cl.:

C09D 7/47 (2008.01)

C09D 7/40 (2008.01)

C08G 18/28 (2006.01)

C09D 133/00 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2012 PCT/EP2012/072879**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13072480**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2012 E 12784623 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 2780423**

54 Título: **Materiales de recubrimiento que contienen diésteres de glicerina y su uso en pinturas de varias capas**

30 Prioridad:

17.11.2011 US 201161560860 P

17.11.2011 EP 11189617

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

01.10.2018

73 Titular/es:

BASF COATINGS GMBH (100.0%)

Glasuritstrasse 1

48165 Münster, DE

72 Inventor/es:

HOFFMANN, PETER;

PORCHER, SEBASTIEN y

STEZYCKI, JEAN-FRANCOIS

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 684 145 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

Materiales de recubrimiento que contienen diésteres de glicerina y su uso en pinturas de varias capas

La presente invención se refiere a composiciones de materiales de recubrimiento que contienen diésteres de glicerina, así como a pinturas de varias capas que se obtienen usando las composiciones de materiales de recubrimiento y a un procedimiento para la preparación de este tipo de pinturas de varias capas y a los sustratos pintados con estas.

Existe una demanda permanente de pinturas que puedan aplicarse con bajos espesores de capa, con un contenido de sólidos igual al de las pinturas convencionales y que conduzcan a una apariencia ("appearance") igual o incluso mejor y principalmente también a un control de flujo excelente de las pinturas. Pinturas de este tipo podrían contribuir de manera decisiva a la reducción de las cantidades de pintura usadas industrialmente, principalmente en la pintura de automóviles. Por lo tanto, desde un punto de vista económico, son ventajosas y contribuyen al mismo tiempo a la protección ambiental. También en la pintura de automóviles es deseable proporcionar, ante todo, agentes de recubrimiento que con un espesor de capa igual al de las pinturas convencionales en los sitios de la carrocería de automóviles en los cuales pueden obtenerse solamente bajos espesores de capa, condicionados por la geometría, conduzcan a una buena apariencia de pintura.

Particularmente es deseable proporcionar materiales de recubrimiento que se las arreglen además con un bajo contenido de compuestos orgánicos volátiles ("Volatile Organic Compounds", abreviado VOC).

Uno de los objetivos de la presente invención fue proporcionar composiciones de materiales de recubrimiento que mejoraran la apariencia del material de recubrimiento y proporcionaran un buen control de flujo ("levelling") del material de recubrimiento y principalmente poseyeran un comparativamente bajo contenido de VOC.

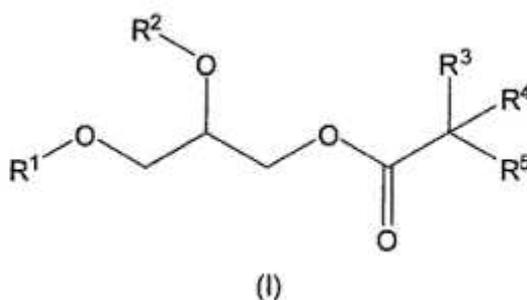
La publicación EP 1 717 281 A1 divulga materiales acuosos de recubrimiento para pisos que poseen mono- o diésteres de un triol con un ácido monocarboxílico alifáticos de C₇-C₁₀. Igualmente se divulgan dichos monoésteres o diésteres como componentes de agentes de control de flujo o plastificantes.

Este objetivo fue logrado proporcionando nuevas composiciones de materiales de recubrimiento que comprenden

(a) al menos un poliol polimérico seleccionado del grupo compuesto por polioles de poli(met)acrilato, polioles de poliéster, polioles de poliuretano y polioles de polisiloxano,

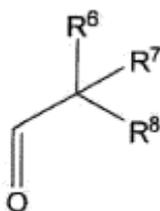
(b) al menos un agente de reticulación seleccionado del grupo compuesto por poliisocianatos bloqueados y no bloqueados, reticuladores de aminoplasto y TACT y

(c) al menos un diéster de glicerina de la fórmula general (I)



en la cual

uno de los dos residuos R¹ o R² representan hidrógeno y el residuo de los dos residuos R¹ y R² que no representa hidrógeno representa un residuo



ES 2 684 145 T3

- 5 y los residuos R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ representan, independientemente entre sí, hidrógeno o un residuo alifático, saturado, con 1 a 20, de preferencia 1 a 10 átomos de carbono, con la condición de que los residuos R³, R⁴ y R⁵ contienen conjuntamente al menos 5 átomos de carbono y los residuos R⁶, R⁷ y R⁸ contienen conjuntamente al menos 5 átomos de carbono. En una forma particular de realización, R¹ representa hidrógeno. En otra forma particular de realización, R² representa hidrógeno.
- La cantidad conjunta de los átomos de carbono en los residuos R³, R⁴ y R⁵ y la cantidad conjunta de los átomos de carbono en los residuos R⁶, R⁷ y R⁸ es preferentemente de máximo 20, de modo particularmente preferido de 5 a 11 y de modo muy particularmente preferido de 5 a 9.
- 10 Los residuos R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸, sin tomar en cuenta la condición anterior, independientemente entre sí, son de preferencia hidrógeno o residuos alquilo con 1 a 10, de modo particularmente preferido 1 a 8 y de modo muy particularmente preferido 1 a 6 átomos de carbono. Estos residuos alquilo pueden ser sustituidos o no sustituidos y de preferencia no son sustituidos. Estos residuos alquilo pueden ser lineales o ramificados y para el caso en que R³ = R⁴ = R⁶ = R⁷ = H, los residuos R⁵ y R⁸ son residuos alquilo con al menos una ramificación.
- 15 Si estos residuos alquilo son sustituidos, como sustituyentes se encuentran presentes uno o varios residuos seleccionados del grupo compuesto por grupos hidroxilo, grupos O(CO)_nR⁹ con n = 0 o 1 y R⁹ = alquilo ramificado o no ramificado con 1 a 6 átomos de carbono y residuos alifáticos que contienen grupos de éter y/o éster con 1 a 10, de preferencia 2 a 10 átomos de carbono.
- 20 De preferencia, al menos dos de los residuos R³, R⁴ y R⁵, así como dos de los residuos R⁶, R⁷ y R⁸ son residuos de alquilo con 1 a 7 átomos de carbono. De manera muy particularmente preferida, al menos uno de los residuos R³, R⁴ y R⁵ son un residuo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono y otro de los residuos R³, R⁴ y R⁵ son un residuo alquilo con al menos 4 átomos de carbono, así como uno de los residuos R⁶, R⁷ y R⁸ es un residuo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono y otro de los residuos R⁶, R⁷ y R⁸ es un residuo alquilo con al menos 4 átomos de carbono.
- 25 En una forma muy particularmente preferida de realización, la cantidad total de los átomos de carbono de los residuos R³, R⁴ y R⁵ es conjuntamente de 6 a 10, de preferencia 8 y la de los residuos R⁶, R⁷ y R⁸ es igualmente de 6 a 10, de preferencia 8.
- En lo sucesivo, la composición de material de recubrimiento según la invención también se designa brevemente como "material de recubrimiento según la invención".
- 30 Por un "poliol polimérico" se entiende aquí un poliol y al menos dos grupos hidroxilo, en cuyo caso el término "polimérico" aquí también comprende el término "oligomérico". Los oligómeros se componen aquí de al menos tres unidades monoméricas.
- Los polioles poliméricos preferidos (a) presentan pesos moleculares promedio de peso M_w > 500 daltons, medidos por medio de GPC (cromatografía de permeación en gel) frente a un estándar de poliestireno, preferiblemente de 800 a 100000 daltons, principalmente de 1000 a 50000 daltons. Los más preferidos son aquellos que tienen un peso molecular promedio de peso de 1000 a 10000 daltons.
- 35 Los polioles poliméricos (a) tienen preferiblemente un índice de hidroxilo (índice OH) de 30 a 400 mg de KOH/g, principalmente de 100 a 300 mg de KOH/g, y de un modo muy particularmente preferido 120 a 180 mg de KOH/g.
- 40 En una forma particularmente preferida de realización de la composición de material de recubrimiento según la invención, el índice de OH del poliol polimérico (a) o de la mezcla de los polioles poliméricos (a) difiere en no más de 50%, de modo particularmente preferido en no más de 40% y de modo muy particularmente preferido en no más de 20% del índice de OH del componente de diéster de glicerina (c) empleado en la composición de material de recubrimiento.
- 45 Las temperaturas de transición vítrea de los polioles poliméricos (a), medidas por medio de DSC (termoanálisis diferencial, DSC 1000 de la compañía TA-Instruments de la Waters GmbH, Eschborn, velocidad de calentamiento 10°C/minuto) se encuentra preferiblemente entre -150 y 100 °C, de modo particularmente preferido entre -120°C y 80°C.
- 50 Por el término "poli(met)acrilato" se entienden tanto poli(acrilatos), como también polimetacrilatos y polímeros que contienen tanto metacrilatos y ácido metacrílico, como también acrilatos y ácido acrílico. Los poli(met)acrilatos, además de ácido acrílico, ácido metacrílico y/o los ésteres de ácido acrílico y/o un ácido metacrílico, también pueden contener otros monómeros etilénicamente insaturados. Monómeros preferidos a partir de los cuales se obtienen poli(met)acrilatos son monómeros monoetilénicamente insaturados. Por un "poliol de poli(met)acrilato" se entiende un poli(met)acrilato que contiene al menos dos grupos hidroxilo.
- En lugar de o adicionalmente a los polioles de poli(met)acrilato, también pueden emplearse polioles de poliéster. En este caso, poliol de poliéster es un poliéster que tiene al menos dos grupos hidroxilo.

Al emplear conjuntamente polioles de poli(met)acrilato y polioles de poliéster, pueden emplearse ambos componentes individualmente o polimerizando in situ el poliol de poli(met)acrilato en un componente de poliol de poliéster o su solución en un disolvente adecuado.

5 Entre los polioles poliméricos muy particularmente se prefieren polioles de poli(acrilato) y/o polioles de polimetacrilato, así como sus polímeros mezclados. Estos pueden prepararse en una etapa o en varias etapas. Pueden presentarse, por ejemplo, como copolímeros aleatorios, copolímeros de gradiente, copolímeros en bloques o polímeros injertados.

10 Los polioles de poli(met)acrilato muy particularmente preferidos según la invención son por lo regular copolímeros con otros monómeros vinílicamente insaturados y presentan preferentemente pesos moleculares promedio de peso M_w de 1000 a 20000 g/mol, principalmente de 1500 a 10000 g/mol, medidos respectivamente por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno.

La temperatura de transición vítrea de los polioles de poli(met)acrilato se encuentra por lo regular entre -100 y 100 °C, principalmente entre -50 y 80 °C (medida por medio de mediciones de DSC, tal como se indicado antes).

15 Los polioles de poli(met)acrilato tienen preferiblemente un índice de OH de 60 a 250 mg de KOH/g, principalmente 70 a 200 KOH/g y de modo particularmente preferido 120 a 180 mg de KOH/g. Su índice ácido es preferentemente de 0 a 30 mg de KOH/g.

El índice de hidroxilo indica cuántos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que se enlaza por 1 g de sustancia durante la acetilación. La muestra es hervida durante la determinación con anhídrido acético-piridina y el ácido resultante es titulado con una solución de hidróxido de potasio (DIN 53240-2).

20 El índice ácido indica aquí la cantidad de los mg de hidróxido de potasio que son consumidos por 1 g del compuesto respectivo para la neutralización (DIN EN ISO 2114).

25 Como unidades monoméricas que contienen grupos hidroxilo de los polioles de poli(met)acrilato se prefiere el uso de uno o de varios hidroxialquil(met)acrilatos, 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 acrilato de 4-hidroxibutilo metacrilato de y/o 4-hidroxibutilo. Principalmente, también pueden emplearse ventajosamente mezclas resultantes de la fabricación industrial. Por lo tanto, metacrilato de hidroxipropilo preparado a nivel industrial se compone de aproximadamente 20 - 30% de metacrilato de 3-hidroxipropilo y 70 - 80% de metacrilato de 2-hidroxipropilo.

30 Para la síntesis de polioles de poli(met)acrilato, como otras unidades monoméricas, preferiblemente se emplean alquil(met)acrilatos tales como, preferentemente, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propileno, metacrilato de propileno, 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.

40 Como otras unidades monoméricas para la síntesis de los polioles de poli(met)acrilato pueden emplearse hidrocarburos viniloaromáticos, tales como vinilotolueno, alpha-metiloestireno o principalmente estireno, amidas o nitrilos del ácido acrílico o metacrílico, ésteres de vinilo o éteres de vinilo, así como principalmente ácido acrílico y/o ácido metacrílico en cantidades inferiores.

Polioles de poliéster adecuados se describen, por ejemplo, en las publicaciones EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640. Polioles de poliéster adecuados pueden obtenerse principalmente mediante policondensación de polioles y ácidos policarboxílicos o sus anhídridos, tal como conoce el experto en la materia.

45 Como un poliol o una mezcla de polioles que pueden emplearse en la reacción de policondensación, son adecuados principalmente alcoholes polihídricos y sus mezclas, en cuyo caso los alcoholes tienen al menos dos, de preferencia al menos tres grupos hidroxilo. La mezcla de polioles empleada contiene preferiblemente, o el poliol empleado es al menos, un poliol de alta funcionalidad que tiene al menos tres grupos hidroxilo. Polioles adecuados de alta funcionalidad, con al menos tres grupos hidroxilo, se selecciona preferentemente del grupo compuesto por trimetilolpropano (TMP), trimetiloletano (TME), glicerina, pentaeritritol, alcoholes de azúcar, ditrimetilolpropano, dipentaeritritol, diglicerina, isocianurato de trishidroxietilo y mezclas de los mismos. En una forma especial de realización, el poliol empleado para la preparación de los polioles de poliéster se compone solamente de polioles de alta funcionalidad con más de tres grupos hidroxilo. En otra forma especial de realización, la mezcla de polioles empleada para la preparación de los polioles de poliéster contiene al menos un poliol de alta funcionalidad con al menos tres grupos hidroxilo y al menos un diol. Dioles adecuados son, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol,

butanodiol-1,4, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-propandiol-1,3, dietilenglicol, dipropilenglicol, polieterdioles superiores, dimetilolciclohexano, y mezclas de los dioles antes mencionados.

5 Ácidos policarboxílicos adecuados para la preparación de los polioles de poliéster o sus anhídridos son, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido de ácido piromelítico, ácido tetrahidroftálico, ácido 1,2-, 1,3- o 1,4-ciclohexanodicarboxílico, anhídrido de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido triclodecandicarboxílico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico, ácidos grasos diméricos y mezclas de los mismos. En una forma preferida de realización, para la preparación de los polioles de poliéster empleados en la presente invención, exclusivamente se emplean ácidos policarboxílicos de la clase 1 mencionada a continuación. La clase 1 se compone de ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, anhídridos de ácido trimelítico, ácido piromelítico, anhídrido de ácido piromelítico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico y mezclas de los mismos.

15 En otra forma preferida de realización, para la preparación de los polioles de poliéster empleados en la presente invención, se emplean al menos 50% en peso, respecto del peso total del componente de ácido policarboxílico, de ácidos policarboxílicos o sus anhídridos de clase I. Según esta forma de realización, el componente de ácido policarboxílico se compone a lo sumo de 50% en peso, respecto de su peso total, de al menos un ácido policarboxílico de la clase 2 listada continuación, que se compone de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácidos grasos diméricos y mezclas de los mismos. Según esta forma de realización, el componente de ácido policarboxílico puede contener, además de al menos un ácido policarboxílico de la clase 1, opcionalmente, al menos un ácido policarboxílico de la clase 2, adicionalmente todavía hasta un máximo de 10% en peso de al menos un ácido policarboxílico de la clase 3 que se compone de ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mesacónico, ácido citracónico y mezclas de los mismos.

Polioles de poliuretano adecuados se preparan tal como conoce el experto promedio en la materia, de preferencia mediante la reacción de prepolímeros de polioles de poliéster, por ejemplo incluso aquellos del tipo antes mencionado, con di- o poliisocianatos adecuados y se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A-1 273 640.

30 Polioles de polisiloxano adecuados se describen, por ejemplo, en la publicación WO-A-01/09260, donde los polioles de polisiloxano allí listados se emplean preferiblemente combinación con otros polioles, principalmente aquellos con temperaturas de transición vítrea más altas.

35 Si en la composición de material de recubrimiento según la invención se encuentran contenidos además otros aglutinantes, aparte de los aglutinantes que pueden incorporarse bajo el término de los polioles poliméricos (a), entonces estos pueden reaccionar con los otros componentes del material de recubrimiento o, no obstante, ser químicamente inertes frente a estos.

Aglutinantes preferidos que se secan de manera física, es decir que son inertes químicamente frente a los otros componentes de la pintura, son, por ejemplo, acetobutirato de celulosa ("CAB"), poliamidas o polivinilbutiral.

40 Los reticuladores del componente (b) pueden ser poliisocianatos bloqueados o no bloqueados. Estos son preferentemente poliisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, bloqueados o no bloqueados, con al menos dos grupos isocianato en forma bloqueada o no bloqueada. Los poliisocianatos aromáticos son menos adecuados, aunque no se excluyen, debido a la tendencia de amarillamiento de los revestimientos preparados con estos. Los poliisocianatos poseen modo particularmente preferido al menos tres grupos isocianato libres o bloqueados. En las composiciones de recubrimiento que se emplean en la pintura en serie de automóviles habitualmente se emplean poliisocianatos bloqueados. En la pintura para reparación de automóviles preferiblemente se emplean los poliisocianatos que reaccionan ya a bajas temperaturas con grupos de isocianato libres.

45 Por "poliisocianatos alifáticos no bloqueados" del componente (b) se entienden compuestos con al menos dos grupos isocianato libres, de preferencia al menos tres grupos isocianato libres, es decir grupos isocianato no bloqueados a temperatura ambiente (25 °C) en la molécula. Por este término también se entienden dímeros, trímeros y polímeros de los poliisocianatos alifáticos. Ejemplos de estos son dímeros, trímeros y polímeros de diisocianato de hexametileno (HDI), así como, por ejemplo, sus uretdionas y principalmente sus isocianuratos.

50 Como poliisocianatos alifáticos no bloqueados de modo muy particularmente preferido se emplean los trímeros del HDI que se encuentran disponibles, por ejemplo, como Basonat HI 100 de la BASF SE (Ludwigshafen, Alemania), como Desmodur ® N 3300 y Desmodur ® XP 2410 de la Bayer Material Science AG (Leverkusen, Alemania), o como Tolonate ® HDT y HDB de Perstorp AB en Perstorp, Suecia, así como productos similares de la Asahi Kasei Chemicals, Kawasaki, Japón, nombres comerciales Duranate® TLA, Duranate® TKA o Duranate® MHG.

El material de recubrimiento según la invención también puede contener poliisocianatos cicloalifáticos tales como, principalmente, diisocianato de isoforona (IPDI) o ciclohexano(bis-alquilisocianato), así como sus dímeros, trímeros y polímeros.

5 Tal como ya se ha mencionado antes, por el contrario, se prefiere menos el empleo de poliisocianatos aromáticos, ya que los recubrimientos que se obtienen a partir de materiales de recubrimiento que contienen poliisocianatos aromáticos tienden al amarillamiento. Por lo tanto, en una forma particularmente preferida de realización de la invención, no se emplean poliisocianatos aromáticos en el material de recubrimiento.

10 Sin embargo, los poliisocianatos no bloqueados también pueden bloquearse y emplearse luego como poliisocianatos bloqueados. Como agentes de bloqueo son adecuados principalmente aquellos conocidos por la publicación US-A-4,444,954:

a) fenoles como fenol, cresol, xilenol, nitrofenol, clorofenol, etilfenol, t-butilfenol, ácido hidroxibenzoico, ésteres de este ácido o 2,5-di-ter-butil-4-hidroxitolueno;

b) lactamas, como epsilon-caprolactama, delta-valerolactama, gamma-butirolactama o beta-propiolactama;

15 c) compuestos metilénicos activos, como malonato de dietilo, malonato de dimetilo, acetoacetato de etilo o de metilo o acetilacetona;

20 d) alcoholes como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol t-amílico, alcohol laurílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monopropílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, metoximetanol, ácido glicólico, glicolatos, ácido láctico, lactatos, metilolurea, metilolmelamina, alcohol de diacetona, etilenclorohidrina, etilenclorohidrina, 1,3-dicloro-2-propanol, 1,4-ciclohexildimetanol o acetocianhidrina;

e) mercaptanos como butilmercaptano, hexilmercaptano, t-butilmercaptano, t-dodecilmercaptano, 2-mercaptobenzotiazol, tiofenol, metiltiofenol o etiltiofenol;

25 f) amidas ácidas como acetoanilida, acetoanisidinamida, acrilamida, metacrilamida, acetamida, estereamida o benzamida;

g) imidas como succinimida, ftalimida o maleimida;

h) aminas como difenilamina, fenilnaftilamina, xilidina, N-fenilxilidina, carbazol, anilina, naftilamina, butilamina, dibutilamina o butilfenilamina;

i) Imidazoles como imidazol o 2-etilimidazol;

30 j) ureas como urea, tiourea, etilenurea, etilentiourea o 1,3-difenilurea;

k) carbamatos como N-fenilcarbamato de fenilo o 2-oxazolidona;

l) iminas como etilenimina;

m) oximas como acetoxima, formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, metiletilcetoxima, diisobutilcetoxima, diacetilmonoxima, benzofenonoxima o clorohexanona oximas;

35 n) sales del ácido sulfuroso como bisulfito de sodio o bisulfito de potasio;

o) ésteres hidroxámicos como metacrilohidroxamato de bencilo (BMH) o metacrilohidroxamato de alilo; o

p) pirazoles sustituidos como 3,5- o 3,4-dimetilpirazol, o triazoles.

40 Como agentes de reticulación también es posible usar resinas de aminoplasto tales como se describen, por ejemplo, en Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben [Pinturas y tintas de impresión], editorial Georg Thieme Verlag, 1998, página 29, "Aminoresinas", el libro de texto "Lackadditive" [Aditivos de pinturas] de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, páginas 242 y siguientes, el libro "Paints, Coatings and Solvents", segunda edición completamente revisada, Edit. D. Stoye y W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, páginas 80 y siguientes, las publicaciones US 4 710 542 A1 o EP-B-0 245 700 A1, así como en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, volumen 13, páginas 193 a 207.

45

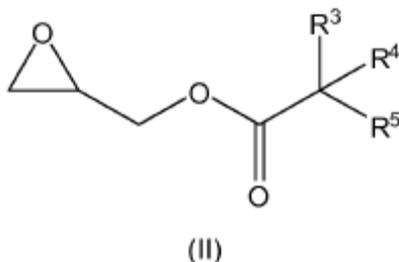
Finalmente, como agentes de reticulación, también pueden emplearse tris(alcoxicarbonilamino)triazina (TACT) y sus derivados. TACT y sus derivados se describen, por ejemplo, en las publicaciones US 5084541, US 4939213, US 5288865, US 4710542 y las solicitudes de patentes europeas EP-A-0565774, EP-A-0541966, EP-A-0604922 y la EP-B-0245700. Mediante el empleo adicional preferido de estos agentes de reticulación se logra una resistencia particularmente buena a los productos químicos, lo cual se muestra de manera particular con buenos resultados durante la exposición a la intemperie según el ensayo de Jacksonville/Florida.

Todos los agentes de reticulación pueden usarse solos o en combinación entre sí.

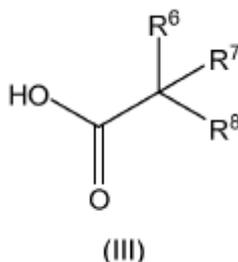
Si se efectúa un curado de las composiciones de materiales de recubrimiento a temperaturas por encima de 100 °C, por ejemplo, de 120 a 180 °C, entonces se emplean poliisocianatos bloqueados, las resinas de aminoplasto y/o TACT, así como sus derivados. Los reticuladores antes mencionados se emplean, por lo tanto, la mayoría de las veces, en la pintura en serie de automóviles. Si se desea un curado a temperatura ambiente (25 °C) hasta 100 °C o por debajo de esta, de manera predominante se emplean poliisocianatos no bloqueados en calidad de agentes de reticulación.

En cantidades inferiores también pueden emplearse reticuladores diferentes de los reticuladores (b) antes mencionados. En tal caso, son principalmente ventajosos aquellos que participan en reacciones de curado con los aglutinantes en el mismo intervalo de temperatura que los agentes de reticulación seleccionados. Como reticuladores de este tipo son adecuados, por ejemplo, componentes que contienen grupos de sililo, tal como se mencionan en las publicaciones WO 2008/074489, WO 2008/074490, WO 2008/074491.

Los diésteres de glicerina de la fórmula (I) indicada antes pueden obtenerse mediante reacción de un compuesto de la fórmula general (II)



con un compuesto de la fórmula general (III)



La reacción se efectúa mediante adición con apertura de anillo del grupo COOH del compuesto de la fórmula (III) en el grupo epóxido del compuesto de la fórmula (II).

La apertura de anillo puede efectuarse con la formación de un grupo hidroxilo primario o un grupo hidroxilo secundario. Si se obtiene un grupo hidroxilo primario, entonces en los compuestos de la fórmula general (I), R¹ = hidrógeno y el residuo R² es un residuo de la fórmula O=C-C(R⁶)(R⁷)(R⁸). Al obtener un grupo hidroxilo secundario, en los compuestos de la fórmula general (I), R² = hidrógeno y R¹ es un residuo de la fórmula O=C-C(R⁶)(R⁷)(R⁸).

Por lo regular, como producto de reacción se generan mezclas de compuestos de la fórmula general (I), en la cual una parte de los productos tienen grupos hidroxilo primarios y la otra parte tiene grupos hidroxilo secundario. La proporción de grupos hidroxilo primarios a grupos hidroxilo secundarios puede verse afectada por las condiciones de reacción, principalmente la temperatura de reacción y el empleo de catalizadores. Sin el empleo de catalizadores predomina por lo regular la fracción de compuestos con grupos hidroxilo primarios. Al emplear, por ejemplo, yoduro de etiltrifenilfosonio como catalizador, puede incrementarse la proporción de secundarios a primarios.

Controlando la proporción de grupos hidroxilo primarios a secundarios es posible influir en cierta medida en la reactividad del diéster de glicerina (c). Puesto que los compuestos de la fórmula general (I) que contienen grupos

hidroxilo primarios reaccionan en términos generales más rápido que aquellos con grupos hidroxilo secundarios, por medio del régimen de reacción durante la preparación de los compuestos de la fórmula general (I) es posible controlar su reactividad, por ejemplo, frente a los grupos isocianato. Esta flexibilidad ventajosa del procedimiento de obtener diésteres de glicerina hechos a la medida y de esta manera influir en el tiempo de vida útil de los materiales de recubrimiento que contienen los diésteres de glicerina.

Los compuestos de la fórmula general (II) pueden obtenerse, por ejemplo, mediante reacción de epíclorhidrina con un ácido carboxílico $R^3R^4R^5C-COOH$, tal como se describe en la publicación EP 1 115 714 B1 (ejemplo 1). Un producto de reacción que puede emplearse de modo particularmente preferido, que está incluido en la fórmula general (II) es el éster de glicidilo del ácido Versático® que puede obtenerse bajo la denominación comercial Cardura® E10.

Los ácidos carboxílicos $R^3R^4R^5C-COOH$ y, por lo tanto, también los ácidos carboxílicos de la fórmula general (III) definida de manera análoga se encuentran disponibles comercialmente. Entre estos particularmente se prefieren los ácidos monocarboxílicos saturados, muy ramificados, conocidos bajo la denominación de ácidos Versáticos®, que tienen cadenas laterales más largas y grupos $COOH$ terciarios, los cuales se generan, por ejemplo, por medio de la síntesis de ácido carboxílico de Koch a partir de olefinas, monóxido de carbono y agua. Entre estos se prefiere muy particularmente el ácido neodecanoico. Otros representantes particularmente preferidos son, por ejemplo, el ácido 2-propilheptanoico y el ácido iso-decanoico.

Los diésteres de glicerina pueden prepararse, por ejemplo, poniendo los compuestos de las fórmulas generales (II) y (III) en un disolvente y calentando a una temperatura en el intervalo de 100 a 160 °C. Al usar disolventes con bajo punto de ebullición, la reacción puede realizarse a presión elevada. El progreso de la reacción es seguido determinando el índice ácido. Como disolventes son adecuados, por ejemplo, hidrocarburos aromáticos como xileno, tolueno, nafta disolvente, ésteres como acetato de butilo, acetato de pentilo, ésteres de éteres como, por ejemplo, acetato de metoxipropilo, propionato de etoxietilo, cetonas como metiletilcetona, metilisoamilcetona y metilisoobutilcetona. Los ésteres de glicerina obtenidos de esta manera pueden entonces emplearse, si se desea después de una separación (parcial) del disolvente, en las composiciones de material de recubrimiento según la invención.

Sin embargo, los diésteres de glicerina también pueden formarse in situ, es decir sin su aislamiento, antes o durante la síntesis de los polioles poliméricos (a), más particularmente del poli(met)acrilato que contiene hidroxilo. Esto puede efectuarse, por ejemplo, poniendo los compuestos de las fórmulas generales (II) y (III) en un disolvente adecuado, calentando a una temperatura, por ejemplo, de 80 a 180 °C, por ejemplo de 160 °C, y dosificando a continuación los monómeros que forman el poliol polimérico (a) y los catalizadores. Los catalizadores adecuados son, si el poliol polimérico (a) es un poli(met)acrilato que contiene grupos hidroxilo, por ejemplo, catalizadores de peróxido tal como, por ejemplo, el peróxido de di-ter-butilo (DTBP). En esta forma de realización pueden emplearse solamente mezclas de monómeros que incluyen solamente fracciones inferiores (< 10 % en peso con respecto al peso total de todos los monómeros) de monómeros con funcionalidad de ácido o de epóxido. El régimen de reacción puede efectuarse a presión normal o a presión superatmosférica. A la mezcla de reacción pueden adicionarse antes, durante o después de la polimerización, disolventes adecuados para, por una parte, en la reacción de polimerización y, por otra parte, en la viscosidad resultante. Antes, durante o después de la polimerización pueden adicionarse cantidades pequeñas (0,01 - 2,0 % en peso con respecto a la cantidad total del polímero sólido) de un agente adecuados de reducción para obtener soluciones de resina particularmente claras. Como agente de reducción pueden emplearse preferiblemente fosfitos de alquilo, de modo particularmente preferido fosfito de trisisodécilo.

El componente de diéster de glicerina (c) se encuentra contenido en las composiciones de materiales de recubrimiento según la invención, de preferencia, en una cantidad de 2 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido en una cantidad de 3 a 18 % en peso, de modo muy particularmente preferido en una cantidad de 5 a 15 % en peso o mejor aún de 8 a 15 % en peso, con respecto al peso total de los componentes (a) y (c) en la composición de material de recubrimiento. Si la fracción del componente de diéster de glicerina (c) se encuentra por debajo de 2% en peso con respecto al peso total de los componentes (a) más (c), entonces el efecto según la invención es generalmente bajo. Si la fracción del componente de diéster de glicerina (c) se encuentra por encima de 20% con respecto al peso total de los componentes (a) más (c), entonces de esto con frecuencia resultan películas insuficientemente reticuladas que poseen resistencias deficientes.

Además de los componentes (a), (b) y (c), que están contenidos obligatoriamente en el material de recubrimiento, como ya se indicado antes, en los materiales de recubrimiento pueden estar contenidos otros reticulantes, aglutinantes, diluyentes reactivos o disolventes típicos de pinturas, diferentes de estos.

Además, los materiales de recubrimiento también pueden contener otros aditivos típicos para pinturas, diferentes de los componentes (a), (b) y (c), tales como, por ejemplo, los catalizadores que catalizan la(s) reacción(es) de reticulación, estabilizantes de luz, preservantes, aditivos de control de flujo, agentes anti-escurrimiento (por ejemplo, los llamados "Sag Control Agents"), humectantes, agentes para opacificar, colorantes, pigmentos o materiales de relleno.

La composición de material de recubrimiento según la invención es preferentemente una película transparente, es decir que está libre o esencialmente libre de pigmentos no transparentes y materiales de relleno. La composición del material de recubrimiento según la invención también puede emplearse, no obstante, como material de relleno o pintura de base.

- 5 De modo particularmente preferido, la composición de material de recubrimiento según la invención puede emplearse en una pintura de varias capas como la capa de pintura más superior. De modo muy particularmente preferido se aplica en la pintura para carrocería de automóviles como la capa de pintura transparente.

- 10 Las composiciones de la invención pueden curar químicamente ya a bajas temperaturas (por lo regular por debajo de 100 °C, por ejemplo, a 60 °C), si estas contienen al menos un reticulador (b) reactivo a estas temperaturas frente a los componentes (a) y/o (c), tal como un poliisocianato no bloqueados. Tales composiciones pueden emplearse de modo muy particularmente preferido en la pintura para reparación de automóviles.

El empleo de poliisocianatos bloqueados, reticuladores de aminoplasto y/o TACT o sus derivados se efectúa, por el contrario, habitualmente en la pintura en serie de automóviles, donde prevalecen temperaturas de curado ostensiblemente más altas como, por ejemplo, 120 a 180 °C, de preferencia 140 a 160 °C.

- 15 La composición de materiales de recubrimiento según la invención, al emplearse poliisocianatos libres en calidad de reticulador (b), se prepara de preferencia sólo brevemente antes de su aplicación mezclando los componentes, puesto que ya a temperatura ambiente puede efectuarse una reacción de reticulación entre los grupos isocianato libres del poliisocianato alifático (b) y los grupos hidroxilo presentes en el polioliol polimérico (a) y en el diéster de glicerina (c). En términos generales no es problemática una mezcla previa de los polioles poliméricos (a) con el o los diésteres de glicerina (c). En cada caso, los componentes reactivos entre sí de la composición de material de recubrimiento deben mezclarse brevemente antes de la aplicación del material de recubrimiento para garantizar una capacidad de tratamiento tan larga como sea posible. En tal caso se habla de un material de recubrimiento de 2 componentes (pintura 2C).
- 20

- 25 En la pintura en serie de automóviles las composiciones de material de recubrimiento según la invención se proporcionan como materiales de recubrimiento de 1 componente (pintura 1C). Esto significa que los componentes no reaccionan de modo prematuro entre sí gracias al bloqueo de los grupos isocianato, por ejemplo.

- Otro objeto de la presente invención es una pintura de varias capas que comprende al menos dos capas, preferentemente al menos tres capas. Las capas se encuentran dispuestas sobre un sustrato imprimado o no imprimado, en cuyo caso la capa más superior de las capas se forma a partir de una composición de material de recubrimiento según la invención. Si el sustrato es imprimado, entonces la imprimación es preferentemente una imprimación de pintura por electro-deposición, principalmente una pintura por electro-deposición catódica. La imprimación puede ser precedida por un tratamiento previo adicional, principalmente una fosfatación.
- 30

- Sobre el sustrato imprimado o no imprimado puede estar aplicado un material llenador de recubrimiento convencional. Sobre este material llenador de recubrimiento, si está presente, pueden aplicarse una o varias pinturas de base. En el caso de la pintura para reparación de automóviles puede tratarse puramente de pinturas de base que secan físicamente o pinturas de base que curan térmicamente por medio de un reticulador, o aquellas que curan térmicamente y actínicamente o solo actínicamente y, en las pinturas en serie de automóviles se trata principalmente de composiciones que se reticulan térmicamente. También existe la posibilidad de dotar a un material de recubrimiento con las propiedades de una pintura de base o, a la inversa, a una pintura de base con las propiedades de un material llenador de modo que puede ser suficiente aplicar una capa de material llenador solamente o una capa de pintura de base solamente. Habitualmente se aplica un material llenador de recubrimiento como capa de material llenador y al menos una composición de pintura de base como capa de pintura de base. Como material de recubrimiento llenador y como composición de pintura de base son adecuados todos los materiales llenadores o pinturas de base que son habituales en el comercio, principalmente aquellos como los que se emplean en la pintura en serie de automóviles o en la reparación de automóviles. Finalmente, como última capa se aplica una composición de recubrimiento según la invención como pintura de cubierta, preferentemente como pintura de cubierta transparente (pintura clara).
- 35
- 40
- 45

Otro objeto de la invención también es, por consiguiente, un procedimiento para la preparación de una pintura de varias capas según la invención, el cual comprende los pasos:

- 50 (i) aplicar un material de recubrimiento llenador sobre un sustrato no tratado o previamente tratado y/o
- (ii) aplicar al menos una composición de pintura de base sobre este y, a continuación,
- (iii) aplicar al menos una composición de material de recubrimiento según la invención, principalmente como composición de pintura de cubierta, de preferencia pintura transparente, seguida por un

(iv) curado de la pintura de varias capas a una temperatura máxima de 180 °C, de preferencia a una temperatura de

(1) máximo hasta 100 °C, si el agente de reticulación (b) es un poliisocianato no bloqueado, o

(2) de 120 °C a 180 °C, si el agente de reticulación (b) contienen al menos un poliisocianato bloqueado, un reticulador de aminoplasto blockiertes poliisocianat, o TACT.

5 En una forma preferida de realización, el sustrato en el paso (i) es un sustrato metálico tratado previamente y el pretratamiento comprende una fosfatación y/o una pintura por electro-deposición catódica. En otra forma particular de realización, el sustrato en el paso (i) es un sustrato plástico.

10 En otra forma de realización del procedimiento según la invención para la preparación de una pintura de varias capas, en el paso (iii) se emplea una composición de recubrimiento según la invención que como componente (a) contiene al menos un poliol de poli(met)acrilato o un poliol de poliéster.

En otra forma de realización del procedimiento de la invención para la preparación de una pintura de varias capas, en el paso (iii) se emplea una composición de recubrimiento la cual es una pintura transparente.

15 Como material de recubrimiento llenador pueden emplearse materiales de relleno y pinturas convencionales, es decir habituales en el comercio. Principalmente son adecuados aquellos como los que se emplean en la pintura en serie de automóviles o para reparación de automóviles.

La aplicación de las capas individuales se efectúa según los procedimientos habituales, corrientes para el experto medio en la materia. De preferencia, las composiciones y el material de recubrimiento de los pasos (i), (ii) y (iii) se aplican rociando con spray de manera neumática y/o electrostática.

20 Los pasos (i), (ii) y (iii) se efectúan preferentemente mojado sobre mojado. Antes de la aplicación de la composición de pintura de base o de las aplicaciones de pintura de base, el material de relleno puede ventilarse para que se seque solamente a temperatura ambiente, aunque también pueden secarse a temperatura elevada, preferentemente de máximo 100 °C, de modo particularmente preferido 30 a 80 °C y de modo muy particularmente preferido 40 a 60 °C. También pueden secarse por medio de irradiación IR.

25 Lo que concierne a la ventilación y/o el secado para la pintura con llenador, y a las temperaturas de secado correspondientes, se aplica de igual manera para la capa de pintura de base o las capas de pintura de base.

En lugar de una aplicación mojado sobre mojado, también es posible un curado de la o de las capas de pintura con llenador y/o pintura de base antes de la aplicación de la capa del paso (iii). Las pinturas convencionales con llenador y/o de base pueden curar habitualmente de manera térmica, con radiación actínica o de manera combinada de manera térmica o con radiación actínica.

30 El curado de la composición de material de recubrimiento según la invención, aplicada en el paso (iii) se efectúa a temperaturas máximas de 180 °C, de modo particularmente preferido a temperaturas desde temperatura ambiente hasta máximo 160 °C y de modo muy particularmente preferido a temperaturas de 140 °C a 160°C para la pintura en serie de automóviles. Para la pintura en la reparación de automóviles, el curado se realiza habitualmente a temperatura ambiente (25°C) hasta 80 °C, de preferencia máximo hasta 60 °C. El curado también puede ser precedido por un secado al aire.

35 Otro objeto de la presente invención es un sustrato sobre el cual se ha aplicado una pintura de varias capas según la invención.

40 Como material de sustrato son adecuados principalmente sustratos metálicos como, por ejemplo, carrocerías de automóviles o partes de carrocerías de automóviles, pero también sustratos plásticos como se emplean principalmente en la pintura en serie de 2-componentes de partes plásticas.

A continuación de la invención se ilustrará por medio de ejemplos.

Ejemplos

45 Para la realización de los siguientes experimentos se emplearon reactivos y disolventes con pureza industrial de diferentes proveedores. Cardura ® E10 y ácido versático fueron adquiridos en la compañía (Louvain-la-Neuve, Bélgica). Para la realización de GPC por exclusión de tamaños fue empleada la "Isocratic Mode Pump Waters 515" y las columnas HR5E (lineales) y HR2 (500) en serie (compañía Waters, Eschborn, Alemania y PSS Polymer Standard Services Mainz, Alemania). Como estándar de poliestireno sirvió "Calibration polistirene PS2" de la compañía Polymer Laboratories (Darmstadt, Alemania) (580 a 377400 Da). La viscosidad según Gardner fue determinada con tubos Gardner estándar (compañía Byk Gardner, Geretsried, Alemania) y la viscosidad Brookfield fue determinada

con el instrumento CAP 2000 (Brookfield E.L.V. GmbH, Lorch, Alemania). Las mediciones de DOI fueron realizadas con el instrumento Wave-Scan DOI 4816 de la compañía Byk Gardner (Geretsried, Alemania).

Ejemplo 1: Preparación de un diéster de glicerina que puede emplearse según la invención

5 A un recipiente de reacción de 5 l, equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo se adicionaron 1241,1 g (7,25 mol) de ácido versático y 1758,9 g (7,10 mol) de Cardura ® E10. A una velocidad de agitación de 150 revoluciones por minuto se calentó a 150 °C. El progreso de la reacción fue monitoreado determinando el índice ácido. Después de aproximadamente una hora, la reacción fue concluida completamente. Se obtuvieron 3000 g de un líquido transparente, ligeramente amarillento. La viscosidad según Gardner fue de I-K. La viscosidad según Brookfield (Cone Plate 3, 200 revoluciones por minuto, 23 °C) fue de aproximadamente 325 mPas. El índice ácido fue de aproximadamente 5 mg de KOH/g. El número de color (APHA) fue de 40. El peso molecular promedio de número y promedio de peso fue determinado mediante GPC frente a un estándar de poliestireno utilizando un detector de índice de refracción y fue: M_w : 450 daltons y M_n : 430 daltons. La proporción de grupos OH primarios a grupos OH secundarios en el producto objetivo fue de 1:1,27 (determinada por medio de RMN ¹H). Es decir que se presentó una mezcla de dos diésteres de glicerina (según la definición anterior, la fracción de compuestos con R¹ = H fue de 44 % y la fracción de compuestos con R² = H fue de 56 %).

Ejemplo 2: Preparación (in-situ) de un diéster de glicerina que pueden emplearse según la invención

Primero, en el recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro interno, dos embudos de goteo y suministro de gas inerte se puso una mezcla de Cardura ® E10 [CAS 26761-45-5], ácido versático [CAS 26896-20-8] y nafta disolvente y agitando se calentó a 156 °C.

20 A continuación, a 156 °C, simultáneamente durante un lapso de tiempo de 4 horas, se dosificó una solución de peróxido de ter-butilo en nafta disolvente, así como una mezcla de acrilato de metilo, estireno, ácido acrílico y metacrilato de hidroxietilo. Después, durante un lapso de tiempo de otros 30 minutos a 156 °C, se adicionó otra solución de peróxido de di-ter-butilo en nafta disolvente para garantizar una reacción completa de los monómeros. La mezcla de reacción fue enfriada y diluida con nafta disolvente y acetato de butilo hasta un contenido de sólidos de 54,8 % (1 g fue secado durante 1 hora a 110 °C). El poli(met)acrilato hidroxifuncional obtenido posee un índice ácido de 10,8 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo calculado de 140 mg de KOH/g, un peso molecular promedio de número M_n de 3701 g/mol (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno) y un peso molecular promedio de peso M_w de 6916 g/mol (determinado por medio de GPC frente un estándar de poliestireno).

30 Ejemplo 3: Preparación de un poli(met)acrilato hidroxifuncional

Se procedió tal como en el ejemplo 2, sólo que se prescindió del paso de la reacción de Cardura ® E10 [CAS 26761-45-5] con ácido versático [CAS 26896-20-8] en nafta disolvente, sin reemplazo.

35 La mezcla de reacción fue enfriada y diluida con nafta disolvente a un contenido de sólidos de 53,8 % (1 g fue secado durante 1 hora a 110 °C). El poli(met)acrilato hidroxifuncional obtenido posee un índice ácido de 10,1 mg de KOH/g, un índice de hidroxilo de 138 mg de KOH/g, un peso molecular promedio de peso M_n de 4277 g/mol (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno) y un peso molecular promedio de peso M_w de 7018 g/mol (determinado por medio de GPC frente a un estándar de poliestireno).

Ejemplos de aplicación 1 (comparativo) y 1A (según la invención)

40 Tabla 1

	Ejemplo de aplicación 1 (partes en peso)	Anwendungsbeispiel 1A (partes en peso)
Composición del ejemplo 3	38,72	
Composición del ejemplo 2		40,72
Agentes auxiliares de reología a base de poli(acrilato (al 60% en nafta disolvente/acetato de butilo)	15,49	15,49
Mezcla de agentes de curado a base de melamina (al 75% en butanol)	10,0	10,0
Agente protector de UV	0,18	0,18
Solución de aditivos a base de polisiloxanos modificados	5,93	5,93
Agente tensioactivo	0,3	0,3
Metilamilcetona	0,85	0,85

ES 2 684 145 T3

	Ejemplo de aplicación 1 (partes en peso)	Anwendungsbeispiel 1A (partes en peso)
Xileno	13,15	16,03
Alcohol butílico	3,31	3,31
Acetato de butilglicol	acetato de butilo di glicol que pasó 2,0	2,0
Acetato de butildiglicol	4,5	4,5
Viscosidad DIN 4-vasos, 23°C en segundo	27"	27"
Sólidos (2g, 90 min a 165°C) en %	43,2	44,5

Preparación y ensayo de los recubrimientos

5 La evaluación de la impresión visual general (apariencia) se efectuó según la aplicación ESTA BOL electrostática de los materiales de recubrimiento sobre una pintura de base de agua (color negro sólido) usual en el comercio de la compañía BASF Coatings GmbH o sobre una pintura de base de agua, metálica de plata, habitual en el comercio de la compañía BASF Coatings GmbH. Después, el recubrimiento respectivamente resultante fue ventilado al aire durante 5 minutos a temperatura ambiente y, a continuación, fue horneado a 140 °C durante 22 minutos. Las películas de pintura horneada as fueron investigadas por medio del instrumento "Wave Scan" de la compañía Byk - Gardner, en cuyo caso se registraron 1250 puntos de medición en una distancia de 10 cm. El reflejo es dividido por 10 el instrumento de medición en un componente de onda larga ("Long Wave" = valor de LW), es decir la varianza de la intensidad de la luz para estructuras en el intervalo de 0,6 mm a 10 mm y en un componente de onda corta ("Short Wave" = valor de SW), es decir la varianza de la intensidad de la luz para estructuras en el intervalo de 0,1 mm a 0,6 mm.

Tabla 2

15

	Exp.	Espesor (μm)	Long Wave (onda larga)	Short Wave (onda corta)	Distintividad de imagen (DOI)
Ejemplo de aplicación 1	I	42	3	6	84,5
Ejemplo de aplicación 1A	II	32	4	5	84,4
Ejemplo de aplicación 1	III	32	8	7	83,7

20 Los datos de aplicación industrial representados en la tabla 2 muestran que la composición de material de recubrimiento según la invención, de acuerdo con el ejemplo de aplicación 1A, a un espesor de recubrimiento más bajo en aproximadamente 20% (32 micrómetros) (de modo correspondiente al experimento II) respecto de la apariencia visual ("appearance") proporciona valores aproximadamente igual de buenos (Long Wave, Short Wave y "Distinctiveness of Image" (DOI)) que una composición de material de recubrimiento que no contiene diésteres de glicerina (ejemplo de aplicación 2; según el experimento I). El experimento III representa una repetición del experimento I, aunque con un espesor de capa de 32 micrómetros. La apariencia visual es ostensiblemente peor que en el ejemplo según la invención (experimento II).

25

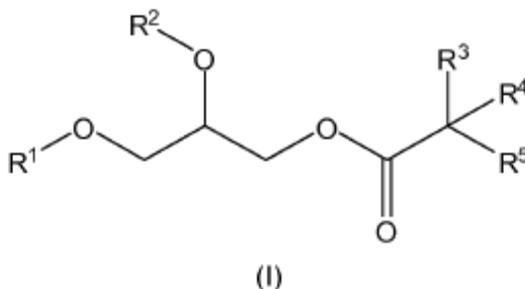
REIVINDICACIONES

1. Composición de material de recubrimiento que comprende

(a) al menos un poliol polimérico seleccionados del grupo compuesto por polioles de poli(met)acrilato, polioles de poliéster, polioles de poliuretano y polioles de polisiloxano,

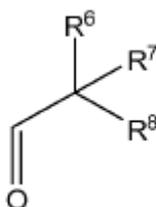
5 (b) al menos un agente de reticulación seleccionado del grupo compuesto por poliisocianatos bloqueados y no bloqueados, reticuladores de aminoplasto y TACT y

(c) al menos un diéster de glicerina de la fórmula general (I)



en la cual

10 uno de los dos residuos R¹ o R² representa hidrógeno y el residuo, de los dos residuos R¹ y R² que no representan hidrógeno, representa un residuo



y

15 los residuos R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸, independientemente entre sí, representan hidrógeno o un residuo alifático saturado, con 1 a 20 átomos de carbono, con la condición de que los residuos R³, R⁴ y R⁵ contienen conjuntamente al menos 5 átomos de carbono y los residuos R⁶, R⁷ y R⁸ contienen conjuntamente al menos 5 átomos de carbono,

2. Composición de material de recubrimiento según la reivindicación 1, en la cual R¹ representa hidrógeno.

3. Composición de material de recubrimiento según la reivindicación 1, en la cual R² representa hidrógeno.

20 4. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la cual los residuos R³, R⁴ y R⁵ contienen conjuntamente 5 a 11 átomos de carbono y los residuos R⁶, R⁷ y R⁸ contienen conjuntamente 5 a 11 átomos de carbono.

5. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la cual el componente (a) contiene al menos un poliol de poli(met)acrilato o un poliol de poliéster.

25 6. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la cual el componente (b) contiene al menos un poliisocianato bloqueado o no bloqueado.

7. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en cuyo caso la composición de material de recubrimiento es una pintura transparente.

30 8. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la cual el índice de hidroxilo del componente (a) difiere del índice de hidroxilo del componente de diéster de glicerina (c) empleado en la composición de material de recubrimiento en no más de 50% y/o la fracción del componente de diéster de glicerina (c) es de 2 a 20% en peso con respecto al peso total de los componentes (a) más (c).

9. Pintura de varias capas que comprende al menos dos capas que se encuentran dispuestas sobre un sustrato y que se caracteriza porque la capa más superior de las capas se compone de una composición de material de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Procedimiento para la preparación de una pintura de varias capas, que comprende los pasos de:
- 5 (i) Aplicar un material de recubrimiento llenador sobre un sustrato no tratado o pretratado y/o
- (ii) Aplicar al menos una composición de pintura de base sobre el mismo y, a continuación
- (iii) Aplicar al menos una composición de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, seguido por un
- (iv) curado de la pintura de varias capas a una temperatura de
- 10 (1) máximo hasta 100 °C, si el agente de reticulación (b) es un poliisocianato no bloqueado, o
- (2) de 120 °C a 180 °C, si el agente de reticulación (b) contiene al menos un poliisocianato bloqueado, un reticulador de aminoplasto o TACT.
11. Procedimiento para la preparación de una pintura de varias capas según la reivindicación 10, en el cual el sustrato en el paso (i) es un sustrato metálico pretratado y el pretratamiento comprende una fosfatación y/o una pintura por electro-deposición catódica o el sustrato en el paso (i) es un sustrato plástico.
- 15
12. Procedimiento para la preparación de una pintura de varias capas según una de las reivindicaciones 10 o 11, en el cual, en el paso (iii), se emplea una composición de recubrimiento según la reivindicación 5.
13. Procedimiento para la preparación de una pintura de varias capas según una de las reivindicaciones 10 a 12, en el cual, en el paso (iii), se emplea una composición de recubrimiento según la reivindicación 7.
- 20
14. Procedimiento para la preparación de una pintura de varias capas según una de las reivindicaciones 10 a 13, en el cual el sustrato del paso (i) es una carrocería de automóvil o una parte de una carrocería de automóvil.
15. Sustrato caracterizado porque sobre este se aplica una pintura de varias capas según la reivindicación 9 o según un procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14.