

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 691 933**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/62** (2006.01)  
**C08G 18/79** (2006.01)  
**C08G 18/80** (2006.01)  
**C09D 175/04** (2006.01)  
**C08G 18/28** (2006.01)  
**B05D 7/00** (2006.01)  
**C08K 5/09** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2013 PCT/EP2013/061084**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2014 WO14016019**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2013 E 13726193 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 2877515**

54 Título: **Composiciones de agente de recubrimiento de poliuretano, métodos de recubrimiento multietapas**

30 Prioridad:

**25.07.2012 US 201261675358 P**  
**25.07.2012 EP 12177768**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.11.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFFMANN, PETER;**  
**GROENEWOLT, MATTHIJS;**  
**SCHNIER, BENEDIKT y**  
**WESTHOFF, ELKE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 691 933 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

Composiciones de agente de recubrimiento de poliuretano, métodos de recubrimiento multietapas

- 5 La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento que contienen al menos un compuesto que contiene polihidroxi (A), al menos un compuesto que contiene poliisocianato (B) y al menos un catalizador (D) con base en un complejo de zinc-amidina.
- La presente invención se refiere además a procesos de recubrimiento de múltiples etapas que utilizan estas composiciones de recubrimiento y al uso de las composiciones de recubrimiento como pinturas transparentes y/o pigmentadas o el proceso de recubrimiento para el acabado de automóviles y/o para el recubrimiento de piezas adicionales para automóviles, sustratos de plástico y/o vehículos comerciales.
- 10 Las composiciones de recubrimiento de poliuretano generalmente contienen un catalizador, en donde además de los compuestos ácidos, se utilizan en particular aminas terciarias y/o compuestos metálicos, tales como, por ejemplo, diversos compuestos de estaño, en particular dilaurato de dibutilestaño y óxido de dibutilestaño.
- El uso de catalizadores que contienen estaño se debe evitar debido a la gran toxicidad inherente de los compuestos de estaño en los materiales de recubrimiento. El óxido de dibutilestaño (DBTO) y el dilaurato de dibutilestaño (DBTL)
- 15 fueron clasificados en consecuencia por el " Working Group on Classification and Labelling " de la Comisión Europea.
- En el artículo accesible en Internet en [www.wernerblank.com](http://www.wernerblank.com) " Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction by Non-Tin Catalysts" por Werner J. Blank, Z. A. He y Ed T. Hessell de King Industries Inc., se describen alternativas a los catalizadores que contienen estaño con base en varias sales metálicas y complejos metálicos, como quelatos de zirconio, quelatos de aluminio y carboxilato de bismuto.
- 20 Por el documento DE 10 2008 061 329 A1 y WO 09/135600 se conocen composiciones de recubrimiento en las que se debe evitar el uso de catalizadores que contengan metales en la medida de lo posible y que en su lugar contengan 1,3 sales de imidazolio sustituidas como catalizadores para desbloquear los poliisocianatos bloqueados en las composiciones de recubrimiento de poliuretano.
- La WO04/029121 describe composiciones de poliuretano que se estabilizan mediante la adición de ácidos que tienen un rango de pKa entre 2.8 y 4.5 con respecto a la reactividad de la composición, cuyos ácidos pueden usarse simultáneamente como catalizador. Ejemplos de ácidos que tienen un intervalo de pKa entre 2,8 y 4,5 son ácido benzoico, ácido hidroxibenzoico, ácido salicílico, ácido ftálico y similares. Las composiciones preferiblemente no contienen catalizador adicional, pero también es posible usar catalizadores de poliuretano conocidos habituales, tales como aminas terciarias o amidinas o compuestos organometálicos, en particular compuestos de estaño. Cuando se
- 25 utilizan aminas como catalizador, se debe tener mucho cuidado al seleccionar el tipo de amina y su cantidad, ya que los catalizadores de amina pueden eliminar en parte el efecto estabilizador de los ácidos orgánicos añadidos.
- Además, la patente estadounidense n.º 7.485.729 B2 y los equivalentes WO06/022899, US 2006/0247341 A1 y US 2009/0011124 A1 describen compuestos organometálicos y composiciones de recubrimiento que los contienen. Las composiciones de recubrimiento descritas son recubrimientos en polvo a base de poliacrilatos o poliésteres que
- 35 contienen hidroxilo y poliisocianatos que contienen grupos de uretdiona, recubrimientos líquidos a base de poliacrilatos o poliésteres que contienen hidroxilo y poliisocianatos bloqueados, y composiciones de recubrimiento a base de disolventes a base de componentes epoxi/carboxi o epoxi/anhídrido. Los compuestos organometálicos utilizados como catalizador, además de otros complejos de metal-amidina, son complejos de biscarboxilato de biscarboxilato-bis-amidina cíclicos o acíclicos, tales como  $Zn(1,1,3,3\text{-tetrametilguanidina } \alpha(2\text{-etilhexanoato})_2$ .
- 40 Además, los documentos WO 2001/98393, WO08/74491, WO 08/74490, WO 08/74489, WO09/077181 y WO 10/149236 describen composiciones de recubrimiento que contienen al menos un compuesto que contiene un grupo hidroxilo (A), al menos un grupo isocianato y un compuesto que contiene un grupo silano (B) y un catalizador adecuado para reticular los grupos silano. Los catalizadores utilizados son catalizadores que contienen fósforo, en particular catalizadores que contienen fósforo y nitrógeno. Estas composiciones de recubrimiento tienen la ventaja sobre las
- 45 composiciones de recubrimiento de poliuretano convencionales, la ventaja de una resistencia al rayado significativamente mejorada con una buena resistencia a la intemperie.
- Además, el documento EP-A-1 273 640 describe composiciones de recubrimiento 2K que comprenden un componente de poliol y un componente de entrecruzamiento que consiste en poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos o los poliisocianatos derivados de los mismos mediante polimerización, alofanato, biuret o formación de uretano, en donde
- 50 0,1 a 95 % molar de los grupos isocianato originalmente libres presentes se hacen reaccionar con bisalcoxililamina.
- Finalmente, las Solicitudes de Patente PCT PCT/EP2012/052284, PCT/EP2012/051444, PCT/EP2012/051574, PCT/EP2012/054546 y la Solicitud de Patente Europea No. 12152406.0 aún no publicada, describen composiciones de recubrimiento que contienen, además de al menos un compuesto que contiene polihidroxi (A), al menos un compuesto que contiene un grupo poliisocianato (B) y al menos un catalizador (D) con base en un complejo de zinc-amidina, incluso al menos un monómero aromático de ácido carboxílico, opcionalmente sustituido, (S), incluyéndose el grupo carboxilo en la conjugación a un sistema de electrones  $\pi$ .
- 55

Problema

El objeto de la presente invención era, por lo tanto, proporcionar composiciones de recubrimiento, en particular para el acabado de automóviles y el recubrimiento de vehículos comerciales, que aseguren una buena estabilidad en montaje después de un tiempo muy corto, esto es, que deben garantizar un curado rápido, incluso en las condiciones de acabado y pintura de los vehículos comerciales, por lo que deben curarse después de curar durante 30 minutos a 60° C hasta el momento en que el primer montaje funcione o se desenmascare sin dañar el recubrimiento. Al mismo tiempo, sin embargo, las composiciones de recubrimiento deberían tener una buena vida útil ("Vida útil") de al menos 2 horas a temperatura ambiente y después de mezclar el componente aglutinante con el componente de isocianato. Por vida útil se entiende el período de tiempo dentro del cual la composición de recubrimiento ha alcanzado el doble de su viscosidad inicial. Además, las composiciones de recubrimiento deben dar como resultado recubrimientos con buen curado y suficiente dureza final. Además, estas composiciones de recubrimiento no deberían mostrar cambios de color antes y después del curado. Particularmente en el campo de las capas transparentes en la industria automotriz, existen altas exigencias en cuanto al intrínseco de los sistemas. Por lo tanto, el catalizador no debe tener su propio color, ni puede llevar a los componentes de pintura habituales a una decoloración en la mezcla o curado de la pintura.

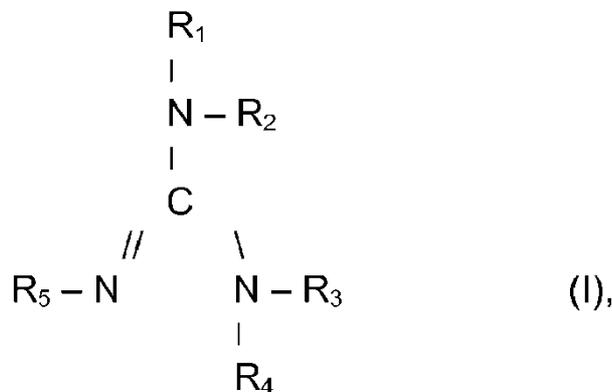
Además, el catalizador debe poder agregarse de antemano al componente aglutinante de la composición de recubrimiento. Sin embargo, esta adición del catalizador al componente aglutinante no debería afectar adversamente su estabilidad de almacenamiento desde el principio. Además, el catalizador debe ser insensible a la hidrólisis, ya que incluso en sistemas disueltos orgánicamente, la concentración generalmente alta de grupos hidroxilo puede conducir a una reducción de la actividad del catalizador a lo largo del tiempo de almacenamiento. Particularmente en el campo del acabado de automóviles, una estabilidad de almacenamiento extremadamente alta también es ventajosa a temperaturas más altas. Además, las composiciones de recubrimiento deben dar como resultado recubrimientos que son altamente resistentes a los arañazos y, en particular, tienen una alta retención de brillo después del rayado y dan como resultado una red altamente resistente a la intemperie a la vez que proporcionan una alta resistencia a los ácidos. Además, los recubrimientos y barnizados, especialmente las capas transparentes, también deben poder producirse en espesores de capa > 40 µm sin que se generen grietas por tensión. Además, debe garantizarse una buena impresión visual general, la llamada buena apariencia.

Finalmente, el nuevo recubrimiento debe ser fácil de producir y muy fácil de reproducir y preparar durante la aplicación de pintura, sin problemas ambientales.

Solución del problema

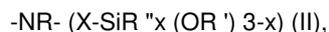
A la luz del problema anterior, se encontraron composiciones de recubrimiento no acuosas que contenían

- (A) al menos un compuesto que contiene un grupo polihidroxilo (A),
- (B) al menos un compuesto que contiene un grupo poliisocianato (B) que tiene grupos isocianato libres o bloqueados y
- (D) al menos un catalizador (D) con base en un complejo de zinc-amidina que puede prepararse haciendo reaccionar uno o más biscarboxilatos de zinc (II) con una amidina de fórmula (I) o con una mezcla de dos o más amidinas de fórmula (I)

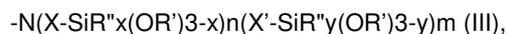


en donde R<sub>5</sub> = hidrógeno y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales iguales o diferentes, en donde R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo y R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son un radical alquilo o un radical arilo, caracterizado porque

el componente (B) al menos una unidad estructural de fórmula (II) contiene



y/o al menos una unidad estructural de fórmula (III)



5 con

R = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, donde la cadena carbonada puede estar interrumpida por grupos de oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, donde R a = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

R ' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, donde la cadena carbonada puede estar interrumpida por grupos de oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, donde R a = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R' = etilo y/o metilo,

10 X, X ' = radical alquileo o cicloalquileo lineal y/o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente X, X' = radical alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R " = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en donde la cadena carbonada puede estar interrumpida por grupos de oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R" = alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de carbono, es

15 n = 0 a 2, m = 0 a 2, m + n = 2 y x, y = 0 a 2,

y que la composición de recubrimiento incluye

(S) al menos un monómero de ácido carboxílico, opcionalmente sustituido, (S),

cuyo grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones  $\pi$ .

20 La presente invención se refiere además a procesos de recubrimiento de múltiples etapas que utilizan estas composiciones de recubrimiento, y al uso de las composiciones de recubrimiento como pinturas transparentes y/o pigmentadas o el proceso de recubrimiento para el acabado OEM automotriz, reparación del acabado automotriz y/o recubrimiento de partes adicionales automotrices, sustratos plásticos y/o vehículos comerciales.

25 Es sorprendente e imprevisible que, incluso en las condiciones para reparación del acabado de automóviles, las composiciones de recubrimiento aseguren una buena estabilidad de montaje después de un tiempo muy corto, esto es, que aseguran un curado rápido incluso en las condiciones del acabado, por lo tanto, después del curado a 60° C lo más pronto posible, no están pegajosos. Al mismo tiempo, sin embargo, las composiciones de recubrimiento exhiben una buena vida útil de al menos 2 horas a temperatura ambiente y después de mezclar el componente aglutinante con el componente de isocianato. Por vida útil se entiende el período de tiempo dentro del cual la composición de recubrimiento ha alcanzado el doble de su viscosidad inicial.

30 Además, la composición de los recubrimientos da como resultado recubrimientos con buenas propiedades de curado y suficiente dureza final. Además, el catalizador no muestra su propio color ni se decolora con los componentes habituales de la pintura durante la mezcla o el endurecimiento de la pintura.

35 Además, el catalizador puede añadirse al componente aglomerante de la composición del recubrimiento desde el principio sin afectar negativamente a la estabilidad de almacenamiento del componente aglomerante de la composición del recubrimiento. Además, el catalizador es insensible a la hidrólisis, de modo que la alta concentración de grupos hidroxilo, por lo general, incluso en sistemas disueltos orgánicamente, no conduce a una reducción de la actividad del catalizador durante el período de almacenamiento, lo que resulta especialmente ventajoso en el campo la reparación de la pintura de automóviles.

40 Las composiciones de recubrimiento también dan como resultado recubrimientos que son altamente resistentes a los arañazos y, en particular, tienen una alta retención de brillo después del rayado.

Además, las composiciones de recubrimiento conducen a una red altamente estable a la intemperie y al mismo tiempo aseguran una alta resistencia de los recubrimientos a los ácidos. Además, los recubrimientos y barnizados, especialmente las capas transparentes, incluso en espesores de capa > 40 micras pueden producirse sin causar grietas por tensión. Además, se garantiza una buena impresión óptica general, la llamada buena apariencia.

45 Principalmente, las nuevas composiciones de recubrimiento se pueden producir de forma fácil y muy reproducible y no causan ningún problema ecológico durante la aplicación de la pintura.

Descripción de la invención.

Las composiciones de recubrimiento de la invención.

En particular, los agentes de recubrimiento inventados son agentes de recubrimiento curables térmicamente, es decir, agentes de recubrimiento que en particular están esencialmente exentos de compuestos insaturados curables por radiación, en particular, completamente exentos de compuestos insaturados curables por radiación.

El compuesto que contiene un grupo polihidroxilo (A)

- 5 Como compuesto que contiene polihidroxilo (A), pueden usarse todos los compuestos conocidos en la técnica que tienen al menos 2 grupos hidroxilo por molécula y son oligoméricos y/o poliméricos. También es posible usar mezclas de diferentes polioles oligoméricos y/o poliméricos como componente (A).

10 Los polioles oligoméricos y/o poliméricos preferidos (A) tienen pesos moleculares promedio en peso  $M_w > 500$  daltons, medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno, preferiblemente entre 800 y 100000 daltons, en particular entre 1000 y 50000 daltons.

Se da particular preferencia a los polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de polisiloxano, polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato y sus copolímeros, denominados en lo que sigue como polioles de poliacrilato.

15 Los polioles tienen preferiblemente un índice de OH de 30 a 400 mg KOH/g, en particular entre 100 y 300 KOH/g. El índice de hidroxilo (número de OH) indica cuántos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético unido por 1 g de sustancia en la acetilación. Para la determinación, la muestra se hierve con anhídrido acético-piridina y el ácido resultante se titula con solución de hidróxido de potasio. (DIN 53240-2). En el caso de poli(met)acrilatos puros, el número de OH también se puede determinar con la suficiente precisión mediante el cálculo con base en los monómeros con función OH utilizados.

20 Las temperaturas de transición vítrea, medidas por medio de mediciones DSC de acuerdo con DIN-EN-ISO 11357-2, de los polioles, están preferiblemente entre  $-150$  y  $100^\circ\text{C}$ , más preferiblemente entre  $-120^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$ .

25 Se describen poliésterpolioles adecuados, por ejemplo, en los documentos EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640. Los polioles de poliuretano se preparan preferiblemente haciendo reaccionar prepolímeros de poliéster polioliol con di o poliisocianatos adecuados y se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-1 273 640. Polioles de polisiloxano adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO-A-01/09260, en donde los polioles de polisiloxano citados en el mismo pueden usarse preferiblemente en combinación con otros polioles, especialmente aquellos que tienen temperaturas de transición vítrea más altas.

30 Más preferiblemente, el componente (A) contiene uno o más polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato. Otros compuestos que contienen polihidroxilos oligoméricos y/o poliméricos, por ejemplo poliéster polioles, poliuretano polioles y polisiloxanos polioles, en particular poliéster polioles, pueden usarse junto con los polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato.

35 Los poli(met)acrilatos polioles muy particularmente preferidos de acuerdo con la invención son generalmente copolímeros y preferiblemente tienen pesos moleculares medios en peso  $M_w$  entre 1000 y 20000 daltons, en particular entre 1500 y 10000 daltons, en cada caso medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno.

La temperatura de transición vítrea de los copolímeros está generalmente entre  $-100$  y  $100^\circ\text{C}$ , en particular entre  $-60$  y  $< 20^\circ\text{C}$  (medida por mediciones por DSC según DIN-EN-ISO 11357-2).

Los poli(met)acrilatos polioles tienen preferiblemente un índice de OH de 60 a 300 mg KOH/g, en particular entre 70 y 200 KOH/g, y un índice de acidez entre 0 y 30 mg KOH/g.

40 El número de hidroxilo (número OH) se determina como se describe anteriormente (DIN 53240-2). El índice de acidez indica el número de mg de hidróxido de potasio utilizado para neutralizar 1 g del compuesto respectivo (DIN EN ISO 2114).

45 Como unidades de monómero que contienen grupos hidroxilo adecuados se emplean acrilatos preferiblemente de hidroxialquilo y/o metacrilatos de hidroxialquilo, tales como, en particular, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo y, en particular acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo.

50 Otras unidades monoméricas utilizadas para los poli(met)acrilatos polioles son preferiblemente acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, tales como preferiblemente acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de tert-butilo, metacrilato de tert-butilo, acrilato de amilo, metacrilato de amilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilo, metacrilato de hexilo, acrilato de 3,3-trimetilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo, acrilatos de cicloalquilo y/o metacrilatos de cicloalquilo, como acrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de acetilo, metacrilato de isobornilo o, en particular, acrilato de acetilo acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo.

Como otras unidades monoméricas para los polioles de poli(meta)acrilato, pueden utilizarse hidrocarburos vinílicos como viniltolueno, alfa-metilestireno o, en particular, estireno, amidas o nitrilos de ácido acrílico o metacrílico, ésteres de vinilo o éteres de vinilo, así como en pequeñas cantidades, en particular, el ácido acrílico y/o el ácido metacrílico.

Compuestos que contienen grupo hidroxilo (C)

5 Las composiciones de recubrimiento según la invención pueden contener opcionalmente, además del componente que contiene polihidroxilo (A), uno o más compuestos monoméricos que contienen hidroxilo (C) distintos del componente (A). Estos compuestos (C) contienen preferiblemente de 0 a 20 % en peso, más preferiblemente de 0 a 10 % en peso, muy preferiblemente de 1 a 5 % en peso, con base en cada caso en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento,

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

Como polioles de bajo peso molecular, se añaden, por ejemplo, dioles, tales como preferiblemente etilenglicol, neopentilglicol, 1,2-propanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1, 5, pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,2-ciclohexanodimetanol, así como polioles, tales como preferentemente trimetiletano, trimetilolpropano, trimetilhexano, 1, 2,4-butanetriol, pentaeritritol y 15 dipentaeritritol. Preferiblemente, tales polioles de bajo peso molecular se añaden en pequeñas proporciones del componente de polioliol (A).

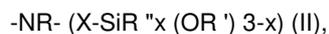
El componente que contiene un grupo poliisocianato (B)

Los di y/o poliisocianatos que sirven como cuerpo base para los compuestos que contienen el grupo isocianato (B) 20 preferiblemente utilizados de acuerdo con la invención son, de por sí, poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos sustituidos o no sustituidos conocidos. Ejemplos de poliisocianatos preferidos son: 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-toluenodiisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, p-fenilendiisocianato, bifenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilendiisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, hexametileno-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, diisocianato de isoforona, detilendiisocianato, 1,12-dodecano diisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, 25 metilciclohexildiisocianato, hexahidrotolueno-2,4-diisocianato, hexahidrotolueno-2,6-diisocianato, hexahidrofenilen-1,3-diisocianato, hexahidrofenilen-1,4-diisocianato, perhidrodifenilmetano-2,4'-diisocianato, 4,4'-dicrolohexilmetano diisocianato (Desmodur ® W de Fa. Bayer AG), tetrametilxilildiisocianatos (por ejemplo TMXDI® de American Cyanamid), y mezclas de los poliisocianatos anteriormente mencionados. Además, poliisocianatos preferidos son los 30 trímeros de isocianurato y/o dímeros de alofanato y/o dímeros de biuret y/o dímeros de uretdiona de los diisocianatos antes mencionados.

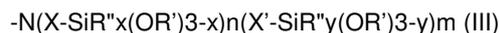
En una realización adicional de la invención, los poliisocianatos son prepolímeros de poliisocianato que tienen unidades estructurales de uretano que se obtienen haciendo reaccionar polioles con un exceso estequiométrico de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Tales prepolímeros de poliisocianato se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 4.598.131.

35 Las bases de poliisocianato particularmente preferidas para el componente (B) son diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo y/o su trímero de isocianurato y/o su dímero de alofanato y/o su dímero de biuret y/o su dímero de uretdiona.

Los poliisocianatos utilizados como componente (B) o sus trímeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato y/o sus dímeros de biuret y/o sus dímeros de uretdiona contienen adicionalmente al menos una unidad estructural de la 40 fórmula (II)



y/o al menos una unidad estructural de fórmula (III)



en donde

45 R = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, donde la cadena carbonada puede estar interrumpida por grupos de oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, donde la cadena carbonada puede estar interrumpida por grupos de oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R' = etilo y/o metilo,

50 X, X' = radical alquileno o cicloalquileno lineal y/o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente X, X' = radical alquileno que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

R" = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en donde la cadena carbonada puede estar interrumpida por grupos de oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R" = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de carbono,

$n = 0$  a 2,  $m = 0$  a 2,  $m + n = 2$  y  $x, y = 0$  a 2.

- 5 Los respectivos radicales alcoxi preferidos (OR') pueden ser idénticos o diferentes, pero es crucial para la estructura de los radicales la forma como influyen en la reactividad de los grupos silano hidrolizables. R' es preferiblemente un radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de carbono. Se prefieren particularmente los radicales R' que aumentan la reactividad de los grupos silano, es decir, representan buenos grupos salientes. A este respecto, se prefiere un radical metoxi sobre un radical etoxi, y este a su vez se prefiere sobre un radical propoxi. Por lo tanto, R' es preferiblemente etilo y/o metilo, en particular metilo.

10 Además, la reactividad de los silanos organofuncionales también puede verse influida significativamente por la longitud de los espaciadores X, X' entre la funcionalidad silano y el grupo funcional orgánico que sirve para reaccionar con el componente que se va a modificar. Ejemplos incluyen los llamados silanos "alfa", que están disponible en Wacker, y en los que está presente un grupo metileno en lugar del propileno presente en los silanos del grupo gamma entre el átomo de Si y el grupo funcional.

15 Los componentes (B) que se usan preferiblemente de acuerdo con la invención y están funcionalizados con las unidades estructurales (II) y/o (III) se preparan en particular haciendo reaccionar poliisocianatos o sus trómeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato y/o sus dímeros de biuret y o sus dímeros de uretdiona con al menos un compuesto de fórmula (IIa)

20  $H-NR-(X-SiR''_x(OR')_{3-x})$  (IIa)

y/o con al menos un compuesto de la fórmula (IIIa)

$HN(X-SiR''_x(OR')_{3-x})_n(X'-SiR''_y(OR')_{3-y})_m$  (IIIa),

obtenido, en el que los sustituyentes tienen el significado mencionado anteriormente.

25 Los componentes (B) que se usan en particular preferiblemente de acuerdo con la invención y que tienen las unidades estructurales (II) y (III) se preparan en particular preferiblemente haciendo reaccionar poliisocianatos o sus trómeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato y/o sus dímeros de biuret y o sus dímeros de uretdiona con al menos un compuesto de fórmula (IIa) y con al menos un compuesto de fórmula (IIIa), en donde los sustituyentes tienen el significado mencionado anteriormente.

30 Compuestos preferidos (IIIa) de acuerdo con la invención son bis(2-etiltrimetoxisilil)amina, bis(3-propiltrimetoxisilil)amina, bis(4-butiltrimetoxisilil)amina, bis(2-etiltriethoxisilil)amina, bis(3-propiltriethoxisilil)amina y o bis(4-butiltriethoxisilil)amina. Se da preferencia muy particular a la bis(3-propiltrimetoxisilil)amina. Dichos aminosilanos están disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial DYNASYLAN® de DEGUSSA o Silquest® de OSI.

35 Compuestos (IIa) preferidos de acuerdo con la invención son N-(2-(trimetoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(trimetoxisilil)propil)alquilaminas, N-(4-(trimetoxisilil)butil)alquilaminas, N-(2-(triethoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(triethoxisilil)propil)alquilaminas y/o N-(4-(triethoxisilil)butil)alquilaminas. Muy particularmente preferida es la N-(3-(trimetoxisilil)propil)butilamina. Dichos aminosilanos están disponibles, por ejemplo, bajo el nombre comercial DYNASYLAN® de DEGUSSA o Silquest® de OSI.

40 Preferiblemente en el componente (B) entre 10 y 90 % molar, preferiblemente entre 20 y 80 % molar, de modo particular preferiblemente más de 30 y menos de 70 % molar y de modo muy particular preferiblemente entre 31 y 50 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes ha reaccionado hasta formar unidades (II) y/o (III) estructurales.

45 El contenido de unidades estructurales (II) en el componente (B) está preferiblemente entre 5 y 70 % molar, en particular preferiblemente entre 8 y 50 % molar, muy en particular preferiblemente entre 9 y 40 % molar en cada caso con base en el total de las unidades estructurales (II) más (III), y el contenido total de unidades estructurales (III) en el componente (B) está preferiblemente entre 95 y 30 % molar, más preferiblemente entre 92 y 50 % molar y lo más preferiblemente entre 91 y 60 % molar, con base en cada caso en la totalidad de las unidades estructurales (II) más (III).

50 Además, se prefiere particularmente que en el componente de poliisocianato (B) estén presentes más de 25 % molar y menos de 36 % molar, preferiblemente entre 26 y 35 % molar, de los grupos isocianato presentes originalmente en las unidades estructurales bis-silano (III).

Las composiciones de recubrimiento muy particularmente preferidas se obtienen cuando en el componente (B)

el contenido total de unidades estructurales (II) está entre 9 y 40 % molar y el contenido total de unidades estructurales (III) está entre 91 y 60 % molar, con base en cada caso en la totalidad de las unidades estructurales (II) más (III)

y

5 entre 31 y 50 % molar de los grupos isocianato iniciales presentes en (B) se han convertido en unidades estructurales (II) y (III)

y

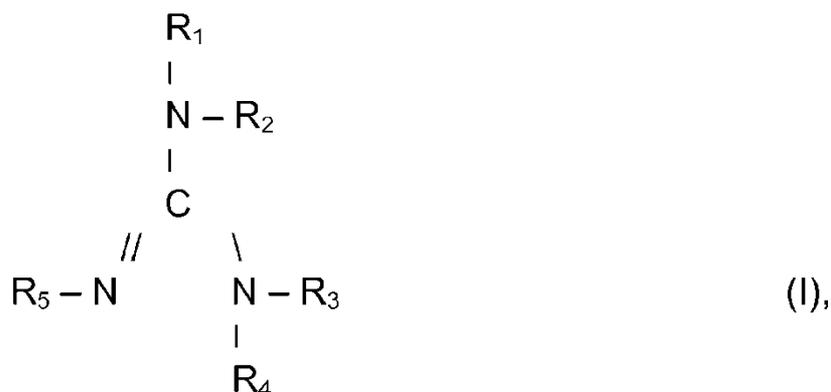
en el componente (B) entre 26 y 35 % molar de los grupos isocianato presentes originalmente se han convertido en unidades estructurales (III).

10 La reacción de los compuestos que contienen grupo isocianato (B) con los compuestos (IIa) y/o (IIIa) se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera de gas inerte a temperaturas de no más de 100°C, preferiblemente de no más de 60°C.

15 Los grupos isocianato libres de los compuestos que contienen isocianato B también se pueden usar en forma bloqueada. Este es preferiblemente el caso cuando las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención se usan como sistemas de un componente. Para el bloqueo, es posible en principio usar cualquier agente de bloqueo que pueda usarse para el bloqueo de poliisocianatos y tenga una temperatura de desbloqueo suficientemente baja. Dichos agentes bloqueadores son bien conocidos por los expertos en la técnica. Se da preferencia a los agentes de bloqueo como se describen en los documentos EP-A-0 626 888 y EP-A-0 692 007.

Catalizador (D)

20 La composición de recubrimiento contiene al menos un catalizador (D) con base en un complejo de zinc-amidina que puede prepararse haciendo reaccionar uno o más biscarboxilatos de zinc (II) con una amidina de fórmula (I) o con una mezcla de dos o más amidinas de la fórmula (I).



en donde R<sub>5</sub> = hidrógeno y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales iguales o diferentes, en donde R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo y R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son un radical alquilo o un radical arilo.

25 Preferiblemente, el complejo de zinc-amidina puede prepararse haciendo reaccionar 1,0 mol de uno o más biscarboxilatos de zinc (II) con al menos 0,1 mol, preferiblemente con 1,0 a 4,0 mol, en particular preferiblemente con 1,5 moles a 3,0 moles y lo más preferiblemente con 2,0 a 3,0 moles, de una amidina de fórmula (I), o puede prepararse haciendo reaccionar 1,0 moles de uno o más biscarboxilatos de zinc (II) que tienen al menos 0,1 mol, preferiblemente con 1,0 a 4,0 moles, más preferiblemente con 1,5 moles a 3,0 moles, y lo más preferiblemente con 2,0 a 3,0 moles, de una mezcla de dos o más amidinas de la fórmula (I).

En particular preferiblemente, el catalizador (D) se puede preparar haciendo reaccionar 1,0 mol de biscarboxilatos de zinc (II) con al menos 0,1 mol, preferiblemente con 1,0 a 4,0 mol, en particular preferiblemente con 1,5 mol. a 3,0 moles y más preferiblemente de 2,0 a 3,0 moles de una amidina de fórmula (I).

35 Los radicales R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son preferiblemente radicales alquilo acíclicos, de cadena lineal o ramificada idénticos o diferentes y/o radicales arilo idénticos o diferentes. Los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> son preferiblemente hidrógeno o radicales alquilo acíclicos, de cadena lineal o ramificada, idénticos o diferentes, y/o radicales arilo idénticos o diferentes. Cada uno de los radicales alquilo puede estar presente opcionalmente como ésteres, éteres, eterésteres y cetonas. Los radicales arilo pueden estar sustituidos con ésteres, éteres, ésteres y cetonas alifáticos, o pueden estar presentes como ésteres, éteres, eterésteres y cetonas aromáticos.

En particular preferiblemente, los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales alifáticos acíclicos idénticos o diferentes, muy en particular preferiblemente, estos radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> tienen de uno a cuatro átomos de carbono. Los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son en particular preferiblemente radicales metilo.

5 Los complejos de zinc-amidina preferidos (D) también son aquellos en los que el radical carboxilato del complejo de zinc-amidina (D) se selecciona del grupo de los radicales carboxilato de alifáticos lineales y/o ramificados, opcionalmente ácidos monocarboxílicos sustituidos que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo y/o de ácidos monocarboxílicos aromáticos, opcionalmente sustituidos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono en el radical arilo. El radical carboxilato determina en gran medida la solubilidad del complejo resultante en los componentes de pintura utilizados. Por lo tanto, es muy particularmente preferible usar complejos de zinc-amidina obtenibles  
10 haciendo reaccionar 1,0 mol de zinc (II) bis(2-etilhexanoato) con 2,0 a 3,0 mol de una amidina (I) en las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención.

Particularmente preferidas son las composiciones de recubrimiento que contienen como componente (D) Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(acetato)<sub>2</sub>, Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(formiato)<sub>2</sub>, Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(benzoato)<sub>2</sub>, Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(2-etilhexanoato)<sub>2</sub>, Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(octoato)<sub>2</sub>, Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(neodecanoato)<sub>2</sub>, Zn(1,3-difenilguanidina)<sub>a</sub>(formiato)<sub>2</sub>, Zn(1,3-difenilguanidina)<sub>a</sub>(acetato)<sub>2</sub>, Zn(1,3-difenilguanidina)<sub>a</sub>(benzoato)<sub>2</sub>, Zn(1,3-difenilguanidina)<sub>a</sub>(2-etilhexanoato)<sub>2</sub>, Zn(1,3-difenilguanidina)<sub>a</sub>(octoato)<sub>2</sub>, y/o Zn(1,3-difenilguanidina)<sub>a</sub>(neodecanoato)<sub>2</sub>, preferiblemente Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> y/o Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(octoato)<sub>2</sub> y/o Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(neodecanoato)<sub>2</sub>, y/o Zn(1,3-difenilguanidina)<sub>a</sub>(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> y/o Zn(1,3-difenilguanidina)<sub>a</sub>(octoato)<sub>2</sub>, en donde en cada caso de manera particularmente preferible a = 1,0 a 4,0 y muy particularmente de preferencia a = 2,0 a 3,0. Muy particularmente preferidas son las composiciones de recubrimiento que contienen como componente (D) Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(2-etilhexanoato)<sub>2</sub> y/o Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(octoato)<sub>2</sub> y/o Zn(1,1,3,3-tetrametilguanidina)<sub>a</sub>(neodecanoato)<sub>2</sub>, en donde en todos los casos es particularmente preferible a = 1,0 a 4,0, y muy en particular preferiblemente a = 2,0 a 3,0 es.

25 La reacción de los biscarboxilatos de zinc (II) con las amidinas (I) se lleva a cabo generalmente en un disolvente aprótico. Los disolventes adecuados aquí son, en particular, aquellos disolventes que permiten una solubilidad suficiente de los biscarboxilatos de zinc (II) y las amidinas de zinc y que son químicamente inertes en la composición de recubrimiento en comparación con los compuestos (A), (B), (D), (S). y, si corresponde, (C) y que tampoco reaccionan con (A), si es apropiado (C), (B), (D) y (S) durante el curado de la composición de recubrimiento. Ejemplos  
30 de dichos disolventes son hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, como tolueno, xileno, disolvente nafta, Solvesso 100 o Hydrosol® (ARAL), cetonas como acetona, metil etil cetona o metil amil cetona, ésteres como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de pentilo o etil etoxipropionato de etileno, o mezclas de los disolventes mencionados anteriormente. Los disolventes o mezclas de disolventes apróticos tienen preferiblemente un contenido de agua de no más de 1 % en peso, más preferiblemente no más de 0,5 % en peso, con base en el disolvente.

35 La reacción de los biscarboxilatos de zinc (II) con las (s) amidinas también se puede llevar a cabo en el componente que contiene polihidroxilo (A) y/o tener lugar en los alcoholes de bajo peso molecular enumerados como componente (C), si corresponde en una mezcla con otros disolventes, en particular con los disolventes (L) recién enumerados.

También es posible hacer reaccionar los biscarboxilatos de zinc (II) con las amidinas en la mezcla total del componente de recubrimiento (K-I) (el llamado "componente aglutinante") que contiene los compuestos que contienen hidroxilo (A),  
40 y opcionalmente (C), si es necesario, el solvente, y opcionalmente utilizar uno o más de los aditivos de pintura listados a continuación (F).

La reacción de, por ejemplo, los biscarboxilatos de zinc o (II) con, por ejemplo, la amidina (I) se realiza generalmente a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada de hasta 100° C. Como regla general, el biscarboxilato de zinc (II) se presenta en el solvente o en el compuesto que contiene hidroxilo (A) y/o (C), como se acaba de describir,  
45 y el compuesto de amidina, opcionalmente disuelto en uno de los solventes mencionados, se agregó lentamente gota a gota. La generación de calor resultante se deja enfriar y luego la mezcla se agita durante 2 horas más a por lo menos 60° C.

Además, particularmente cuando las composiciones de recubrimiento son composiciones de recubrimiento de 2 componentes, es posible preparar el compuesto catalítico activo (D) in situ. Para este propósito, una cantidad apropiada de amidina o amidinas en el aglutinante que contiene hidroxilo (A) y opcionalmente (C) contiene componente de pintura (KI) y una cantidad correspondiente de biscarboxilatos de zinc (II) en el compuesto que contiene poliiisocianato (B) que contiene el componente de pintura (K-II) disuelto. Cuando se mezclan los dos componentes de pintura antes de la aplicación, el complejo de zinc-amidina se forma in situ en la composición de recubrimiento.

Ácido carboxílico aromático monomérico (S)

55 Además es esencial para la invención que la composición de recubrimiento contenga al menos un ácido carboxílico monomérico aromático, opcionalmente sustituido (S), cuyo grupo carboxilo está en conjugación con un sistema electrones π. En este caso, el número de grupos carboxilo puede variar, los ácidos carboxílicos tienen preferiblemente un grupo carboxilo. Los ácidos aromáticos monoméricos, carboxílicos opcionalmente sustituidos tienen

preferiblemente un peso molecular <500 g/mol, más preferiblemente <300 g/mol. Se da preferencia al uso de ácidos carboxílicos monoméricos, opcionalmente sustituidos que tienen un valor pKa de 2 a 5. El valor de pKa corresponde al pH en el punto medio equivalente, siendo el medio de disolución preferentemente agua. Si la indicación de un valor de pKa en agua no es posible para un ácido, es preferible usar DMSO como medio u otro medio adecuado en el que el ácido sea soluble.

Monómeros adecuados son los ácidos mono- y policarboxílicos aromáticos monómeros, los correspondientes ácidos mono y policarboxílicos aromáticos sustituidos con alquilo y arilo y los correspondientes ácidos mono y policarboxílicos aromáticos que contienen hidroxilo tales como ácido ftálico y ácido tereftálico, ácido alquil o aril ftálico y ácido tereftálico, y ácido benzoico sustituido con alquilo o arilo, ácidos carboxílicos aromáticos que tienen otros grupos funcionales, tales como ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, ácido salicílico sustituido con alquilo o arilo o sus isómeros, ácidos carboxílicos aromáticos polinucleares, tales como los isómeros de ácido naftalencarboxílico y sus derivados.

Preferiblemente, la composición de recubrimiento contiene como ácido carboxílico monomérico aromático el ácido (S) benzoico, ácido tert-butylbenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y/o ácido acetilsalicílico, más preferiblemente ácido benzoico.

Combinación de los componentes (A), (B), opcionalmente (C), (D) y (S) y otros componentes de las composiciones de recubrimiento.

Si se trata de composiciones de recubrimiento de un componente, se seleccionan los compuestos que contienen poliisocianato (B) cuyos grupos isocianato libres se bloquean con agentes bloqueadores. Por ejemplo, los grupos isocianato pueden estar sustituidos con pirazoles, especialmente, entre otros, bloqueados con pirazoles sustituidos con alquilo, tales como 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol, 4-bromo-3,5-dimetilpirazol y similares. Más preferiblemente, los grupos isocianato del componente (B) se bloquean con 3,5-dimetilpirazol.

En el caso de las composiciones de recubrimiento de 2 componentes (2K) particularmente preferidas de acuerdo con la invención, poco antes de la aplicación de la composición de recubrimiento, un componente de recubrimiento que comprende el compuesto que contiene polihidroxilo (A) y otros componentes descritos a continuación, con un componente de recubrimiento adicional que contiene el compuesto que contiene poliisocianato (B) y, si corresponde, otros componentes descritos a continuación, se mezclan de una manera conocida per se, ya que el componente de pintura que contiene el compuesto (A) generalmente contiene el catalizador (D) y una parte del disolvente.

El componente polihidroxi (A) puede estar presente en un disolvente adecuado. Los disolventes adecuados son aquellos que permiten una solubilidad suficiente del componente polihidroxi. Ejemplos de tales disolventes son los disolventes (L) ya mencionados anteriormente.

Las proporciones en peso del poliol (A) y opcionalmente (C) y el poliisocianato (B) se seleccionan preferiblemente de manera tal que la proporción molar equivalente de los grupos hidroxilo del compuesto que contiene polihidroxilo (A) más, si es apropiado, (C), con respecto a los grupos isocianato del componente (B), está entre 1:0.9 y 1:1,5, preferiblemente entre 1:0.9 y 1:1.1, más preferiblemente entre 1:0.95 y 1:1,05.

Según la invención, se prefiere usar composiciones de recubrimiento que contengan de 20 a 80 % en peso, preferiblemente de 30 a 70 % en peso, con base en cada caso en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento, que incluye al menos un compuesto que contiene polihidroxilo (A), en particular al menos un poliacrilato que contiene polihidroxilo (A) y/o al menos un polimetacrilato que contiene polihidroxilo (A).

De forma similar, según la invención, se prefieren composiciones de recubrimiento que contengan de 5 a 79 % en peso, preferiblemente de 25 a 69 % en peso, con base en cada caso en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento, del compuesto que contiene un grupo poliisocianato (B).

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención preferiblemente comprenden adicionalmente al menos un complejo de zinc-amidina (D) en una cantidad tal que el contenido de metal del complejo de zinc-amidina, con base en cada caso en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento, esté entre 35 y 2000 ppm, preferiblemente entre 35 y 1000 ppm. ppm y más preferiblemente entre 100 y 1000 ppm.

Las composiciones de recubrimiento según la invención también contienen preferiblemente de 0,2 a 15,0 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 8,0 % en peso y más preferiblemente de 0,5 a 5,0 % en peso, de al menos un ácido carboxílico aromático (S), en donde el % en peso se basará en cada caso en el contenido de aglutinante de la composición del recubrimiento.

Debe entenderse que el contenido de aglomerante significa en cada caso la fracción de la composición de recubrimiento que es soluble en tetrahidrofurano (THF) antes del entrecruzamiento. Para este propósito, una pequeña muestra (P) se pesa, se disuelve en 50 a 100 veces la cantidad de THF, los constituyentes insolubles se filtran, el THF se evapora y luego se determinan los sólidos de los componentes previamente disueltos en THF por secado a 130° C durante 60 minutos, se enfría en un desecador y luego se pesa nuevamente. El residuo corresponde al contenido de aglomerante de la muestra (P).

Las composiciones de recubrimiento de la invención son preferiblemente agentes de recubrimiento no acuosos y pueden contener disolventes o pueden formularse como sistemas sin disolventes. Ejemplos de disolventes adecuados son los disolventes (L) ya mencionados anteriormente. El disolvente o disolventes se usan preferiblemente en las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención en una cantidad tal que el contenido de sólidos de la composición de recubrimiento sea al menos 50 % en peso, en particular preferiblemente al menos 60 % en peso.

Además, las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención incluyen del 0 al 30 % en peso, preferiblemente del 0 al 15 % en peso, de una o más resinas aminoplásticas y/o una o más tris(alcoxicarbonilamino)triazinas, cada una con base en el contenido de aglutinante de la composición de recubrimiento, (E).

10 Ejemplos de tris(alcoxicarbonilamino)triazinas adecuadas se mencionan en los documentos US-A-4.939.213, US-A-5.084.541 y EP-A-0,624,577.

15 Ejemplos de resinas aminoplásticas (E) adecuadas son todas las resinas amínicas usadas comúnmente en la industria de la pintura, en las que las propiedades de las composiciones de recubrimiento resultantes pueden controlarse a través de la reactividad de la resina aminoplástica. Estos son productos de condensación de aldehídos, en particular formaldehído, y por ejemplo urea, melamina, guanamina y benzoguanamina. Las resinas aminoplásticas contienen alcohol, preferiblemente metilol, grupos que usualmente están parcial o preferiblemente completamente eterificados con alcoholes. En particular, las resinas amino eterificadas se utilizan con alcoholes inferiores. Se prefiere usar resinas aminoplásticas eterificadas con metanol y/o etanol y/o butanol, por ejemplo, productos disponibles comercialmente con los nombres Cymel®, Resimene®, Maprenal® y Luwipal®.

20 Las resinas aminoplásticas (E) son compuestos bien conocidos y están descritas, por ejemplo, en detalle en la solicitud de patente estadounidense US 2005/0182189 A1, página 1, párrafo [0014], a página 4, párrafo [0028].

25 Además, la mezcla aglutinante o la composición de recubrimiento de la invención puede contener al menos un aditivo de recubrimiento (F) convencional y bien conocido, en cantidades efectivas, esto es, en cantidades preferiblemente de hasta 30 % en peso, más preferiblemente de hasta 25 % en peso y en particular de hasta 20 % en peso, en cada caso con base en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento.

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

- en particular un absorbente de UV;
- en particular, estabilizantes ante la luz tales como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
- captadores de radicales;
- 30 • aditivos de deslizamiento;
- inhibidores de la polimerización;
- antiespumantes;
- diluyentes reactivos distintos de los componentes (A) y (C), en particular diluyentes reactivos, que se hacen reactivos solo por reacción con otros constituyentes o agua, por ejemplo Incozol® o ésteres de ácido aspártico
- 35 • agentes humectantes distintos de los componentes (A) y (C), tales como siloxanos, compuestos que contienen flúor, monoésteres de ácido carboxílico, ésteres fosfóricos, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- agentes<sup>o</sup> adhesivos;
- agentes de nivelación;
- auxiliares formadores de películas, tales como derivados de celulosa;
- 40 • agentes de carga tales como nanopartículas a base de sílice, alúmina o zirconia; Además, se hace referencia a la Römpf Lexikon »Lacke und Druckfarben« Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, , páginas 250 a 252;
- aditivos para el control de la reología distintos de los componentes (A) y (C), como los aditivos conocidos de las patentes WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas reticuladas como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A-0081227; filosilicatos inorgánicos tales como silicatos de aluminio-magnesio, fluorosilicatos de sodio-magnesio y sodio-magnesio-flúor-litio del tipo montmorillonita; sílices tales como Aerosile®; o polímeros sintéticos que tienen grupos iónicos y/o asociativos tales como poli(met)acrilamida, poliácido(met)acrílico, polivinilpirrolidona, estireno-anhídrido maleico o copolímero de etileno anhídrido maleico y sus derivados o uretanos o poliacrilatos etoxilados modificados hidrofóticamente;
- 45 • retardantes de llama.

Particularmente preferidas son las composiciones de recubrimiento que contienen 30 a 70 % en peso, con base en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento, de al menos un poliacrilato que contiene polihidroxilo (A) y/o al menos un polimetacrilato que contiene polihidroxilo (A), 25 a 69 % en peso %, con base en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento, del compuesto que contiene un grupo poliisocianato (B),

5 0 a 10 % en peso, con base en el contenido de aglutinante de la composición de recubrimiento, del componente que contiene hidroxilo (C),

de 0,5 a 5,0 % en peso, con base en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento, de al menos un ácido carboxílico aromático (S),

10 de 0 al 15 % en peso, con base en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento, de una o más resinas aminoplásticas y/o una o más tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (E),

de 0 a 20 % en peso, con base en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento, de al menos un aditivo para pintura habitual y conocido (F)

y

15 contiene al menos un complejo de zinc-amidina (D) en una cantidad tal que el contenido de metal del complejo de zinc-amidina, en cada caso con base en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento, esté entre 100 y 1000 ppm.

20 En una realización adicional de la invención, la mezcla de aglomerante de acuerdo con la invención o la composición de recubrimiento de la invención puede contener pigmentos y/o cargas adicionales y para la producción de capas superiores pigmentadas o capas inferiores o cargas pigmentadas, en particular capas superiores pigmentadas. Los pigmentos y/o rellenos utilizados para este fin son conocidos por el experto en la materia. Los pigmentos se emplean generalmente en una cantidad tal que la relación de pigmento a aglutinante está entre 0,05:1 y 1,5:1, en cada caso con base en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento.

25 Dado que los recubrimientos según la invención preparados a partir de las composiciones de recubrimiento según la invención también se adhieren bien a los recubrimientos de electrodeposición ya curados, a los acabados de superficies, a las capas de base o a las capas transparentes habituales y conocidas, son excelentes para el acabado de automóviles y/o para el uso en pintura de series automotrices (OEM). el recubrimiento de componentes de automoción y/o el recubrimiento de vehículos comerciales.

30 La aplicación de las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo mediante todos los métodos de aplicación habituales, tales como, por ejemplo, , recubrimiento por pulverización, cuchilla, cepillado, vertido, inmersión, riego, goteo o laminado. En este caso, el sustrato que se va a recubrir puede permanecer inmóvil como tal, moviendo el dispositivo o el sistema de aplicación. Sin embargo, el sustrato que se va a recubrir, en particular una bobina, también se puede mover, con el sistema de aplicación apoyado en relación con el sustrato o moviéndose de una manera adecuada.

35 Preferiblemente, se utilizan métodos de aplicación por pulverización, como pulverización con aire comprimido, pulverización sin aire, alta rotación, aplicación de pulverización electrostática (ESTA), opcionalmente combinada con aplicación por pulverización en caliente, como pulverización en caliente por aire caliente.

40 El curado de las composiciones de recubrimiento aplicado de acuerdo con la invención puede tener lugar después de un cierto período de reposo. El período de reposo sirve, por ejemplo, para el desarrollo y la desgasificación de las capas de pintura o para la evaporación de componentes volátiles, como los disolventes. El período de reposo puede mejorarse y/o reducirse mediante la aplicación de temperaturas elevadas y/o una humedad del aire reducida, siempre que no se produzcan daños o cambios en las capas de laca, como el entrecruzamiento completo prematuro.

45 El curado térmico de las composiciones de recubrimiento no tiene características especiales, pero se lleva a cabo mediante los métodos habituales y conocidos, como el calentamiento en un horno de convección o la irradiación con lámparas IR. Aquí, el curado térmico también se puede hacer de forma gradual. Otro método de curado preferido es el curado con infrarrojo cercano (NIR).

Ventajosamente, el curado térmico se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 200° C durante un tiempo de 1 min a 10 h, con tiempos de curado más prolongados a bajas temperaturas. Para el acabado de automóviles y para el recubrimiento de piezas de plástico y la pintura de vehículos comerciales, se utilizan temperaturas generalmente más bajas, que están preferiblemente entre 20 y 80° C, en particular entre 20 y 60° C.

50 Las composiciones de recubrimiento de la invención son muy útiles como sistemas decorativos, de protección y/o de efecto pigmentario, recubrimientos y recubrimiento sobre carrocerías de medios de transporte (especialmente vehículos de motor, tales como bicicletas, motocicletas, autobuses, camiones o coches), o de partes de los mismos; de edificios en el interior y exterior; de muebles, ventanas y puertas; de molduras de plástico, en particular CD y ventanas; de pequeñas piezas industriales, de bobinas, contenedores y embalajes; de productos de línea blanca; de

películas; de componentes ópticos, electrotécnicos y mecánicos, así como de carrocerías huecos de vidrio y objetos cotidianos.

5 Por lo tanto, las composiciones de recubrimiento según la invención pueden aplicarse, por ejemplo, a un sustrato opcionalmente precubierto, siendo posible que las composiciones de recubrimiento según la invención estén tanto pigmentadas como no pigmentadas. En particular, las composiciones de recubrimiento y los recubrimientos de acuerdo con la invención, en particular los recubrimientos transparentes, en el campo tecnológicamente y estéticamente particularmente exigente del OEM para automóviles (OEM) y para el recubrimiento de piezas de plástico adicionales para carrocerías de automóviles, especialmente para carrocerías de automóviles de la clase superior, por ejemplo. Para la fabricación de techos, compuertas, capuchas, guardabarros, parachoques, deflectores, soleras, 10 barandas, paneles laterales y similares, así como el acabado y pintura de automóviles comerciales, tales como camiones, vehículos de construcción impulsados por cadenas, por ejemplo, vehículos de grúa, cargadores de ruedas y hormigoneras, autobuses, vehículos ferroviarios, embarcaciones, aeronaves y equipos agrícolas, como tractores y cosechadoras, y sus partes utilizadas.

15 Las piezas de plástico consisten generalmente en ASA, policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, polimetacrilatos de metilo o polimetacrilatos modificados al impacto, en particular mezclas de ASA y policarbonatos, preferiblemente utilizando un policarbonato > 40 %, en particular > 50 %.

20 Por ASA se entiende generalmente polímeros de estireno/acrilonitrilo modificados por impacto en los cuales los copolímeros de injerto de compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y de cianuros de vinilo, en particular acrilonitrilo, están presentes sobre gomas de acrilato de polialquilo en una matriz de copolímero de, en particular, estireno y acrilonitrilo.

25 Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención se usan en particular preferiblemente en procesos de recubrimiento de múltiples etapas, en particular en procesos en los que se aplica una película de capa base pigmentada a un sustrato opcionalmente recubierto, seguido de un recubrimiento con la composición de recubrimiento de la invención. Por lo tanto, la invención también proporciona efectos y/o pigmentaciones en sistemas de pintura multicapa que comprenden al menos una película de capa base pigmentada y al menos una película de capa transparente dispuesta sobre la misma, que se caracterizan porque la película de capa transparente se ha preparado a partir de la composición de recubrimiento de la invención.

30 Se pueden usar tanto capas de base de agua como de base en solventes orgánicos. Las capas de base adecuadas se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0 692 007 y en las de la columna 3, líneas 50 y subsiguientes de los documentos descritos. Preferiblemente, la capa base aplicada se seca primero, es decir, de la película de capa base se elimina, en una fase de evaporación, al menos una porción del disolvente orgánico o del agua. El secado se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80°C. Después del secado, se aplica la composición de recubrimiento de la invención. Posteriormente, el recubrimiento de dos capas se hornea preferiblemente en las condiciones utilizadas en el acabado OEM automotriz a temperaturas de 20 a 200° C durante un período de 1 min a 10 h, en donde a las temperaturas aplicadas para el acabado del automóvil, generalmente entre 35 20 y 80° C, especialmente entre 20 y 60° C, se pueden utilizar tiempos de curado incluso más largos.

40 En una realización preferida adicional de la invención, la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención se usa como una capa transparente traslúcida para recubrir sustratos de plástico, en particular partes de unión de plástico. Las piezas de unión de plástico también se recubren preferiblemente en un proceso de recubrimiento de múltiples etapas, en el que se recubren o se tratan previamente opcionalmente para una mejor adhesión del subsiguiente recubrimiento de sustratos (por ejemplo, tratamiento con flameado, corona o plasma del sustrato), se aplica primero una capa base pigmentada y luego una capa de composiciones de recubrimiento según la invención.

### Ejemplos

#### Cromatografía de permeación en gel (GPC)

45 La cromatografía de permeación en gel se realizó a 40° C con una bomba de cromatografía líquida de alta presión y un detector de índice de refracción. Como eluyente, se usó tetrahidrofurano a una tasa de elución de 1 ml/min. La calibración se realizó utilizando patrones de poliestireno. Se determinó el peso molecular promedio en número Mn, el peso molecular promedio en peso Mw y Mp, y el índice de polimolecularidad Mp se calculó a partir de  $M_p = M_w/M_n$ .

#### Índice de hidroxilo

50 El índice de hidroxilo se calcula sobre la proporción de componentes funcionales OH utilizados y se informa en mg de KOH por gramo de resina sólida.

#### Determinación de sólidos

55 Se pesa aproximadamente 1 g de muestra en una placa de hojalata. Después de agregar aproximadamente 3 ml de acetato de butilo, la muestra se seca en un horno de secado durante 60 minutos a 130° C, se enfría en un desecador y luego se pesa nuevamente. El residuo corresponde al contenido de sólidos.

## Determinación del contenido de aglomerante

- Debe entenderse que el contenido de aglomerante significa en cada caso la fracción de la composición de recubrimiento que es soluble en tetrahidrofurano (THF) antes del entrecruzamiento. Para este propósito, se pesa una pequeña muestra (P), se disuelve en 50 a 100 veces la cantidad de THF, se filtran los constituyentes insolubles, el THF se evapora y luego se determinan los sólidos a partir de los componentes previamente disueltos en THF, se seca por 60 minutos a 130° C, se enfría en un desecador y luego se pesa nuevamente. El residuo corresponde al contenido de aglomerante de la muestra (P).

## Ausencia de pegajosidad con la prueba Zapon-Tack (ZTT):

- Una tira de aluminio con un grosor de aproximadamente 0,5 mm, una anchura de 2,5 cm y una longitud de aproximadamente 11 cm se dobla en un ángulo de 110°, de modo que se genera un área de 2,5 x 2,5 cm. El lado largo de la lámina se dobla después de otros 2,5 cm en aproximadamente 15°, de modo que la hoja se mantiene en equilibrio centrándose en el peso de la superficie cuadrada de 5 g. Para medir la ausencia de pegajosidad después de ZTT, la chapa metálica doblada se coloca sobre la película de pintura y se pesa durante 30 s con un peso de 100 g. Después de la eliminación, el peso de la pintura se considera libre de pegajosidad, si el ángulo de la lámina metálica cae dentro de 5 s. La prueba se repite cada 15 minutos. Antes de utilizar la prueba, la adherencia de la película de pintura se evalúa cualitativamente mediante el tacto. Para las pruebas de temperatura elevada, los paneles de prueba se almacenan a temperatura ambiente durante 10 minutos antes de la prueba de enfriamiento. La medición de ausencia de pegajosidad con la prueba de Zapon-Tack se llevó a cabo después de curar el recubrimiento durante 30 minutos a 60° C y comenzar la prueba después de almacenar las láminas durante 10 minutos a temperatura ambiente y medir la ausencia de pegajosidad con la prueba de Zapon-Tack cuando se almacenó el recubrimiento a temperatura ambiente.

## Prueba de impresión:

- La película de pintura se aplica por medio de una cuchilla Doctor de 100 µm sobre una lámina de vidrio. Después de secar durante 15 minutos a 60° C o durante 30 min a 60° C, la lámina de vidrio se coloca en una balanza de laboratorio estándar dentro de los 10 minutos posteriores a la extracción del horno. Por medio de la presión del pulgar, la película se carga durante 20 s con un peso de 2 kg. Esta prueba se repite cada 10 minutos. En una película de pintura aparentemente aún suave o pegajosa, se espera por primera vez hasta que la película de pintura alcance una ausencia suficiente de pegajosidad y dureza. La evaluación de las pruebas se realiza después de un tiempo de almacenamiento de 24 horas. Para este propósito, la superficie de la pintura se lava con una solución acuosa de surfactante (líquido de lavado disponible comercialmente) y un paño suave para eliminar las marcas de grasa. Siempre se mide contra un estándar. La pintura se considera aceptable si no se ve ninguna huella en la película de pintura. Esta prueba es una medida de la resistencia al montaje de los acabados, esto es, cuanto antes la película de pintura haya alcanzado su resistencia al montaje después del secado forzado, se puede iniciar el trabajo de montaje (o el trabajo de desmontaje de la carrocería reparada).
- En cada caso se indica el tiempo en minutos, después del cual ya no es visible la impresión en la prueba de impresión después del secado durante 15 minutos a 60° C o el secado durante 30 minutos a 60° C y el posterior almacenamiento de los paneles durante 10 minutos a temperatura ambiente.

## Registrador de secado:

- En paneles de vidrio de 280 mm x 25 mm de dimensión, la pintura se aplica con una raqueta de 100 micrones. Con la ayuda del registrador Byk-Dry-Time, a temperatura ambiente (20-23° C) y una humedad relativa del 40 al 60 %, las raquetas se colocan sobre la película a una velocidad definida. Aquí, se evalúan 3 fases diferentes, así como la longitud total (= suma de la fase 1 + fase 2 + fase 3) de la huella.

Fase 1: La trayectoria de la raqueta comienza a cerrarse de nuevo.

Fase 2: El recorrido de la raqueta conduce a un surco profundo en la película de pintura.

- Fase 3: La raqueta solo daña la película superficialmente.

La valoración siempre se hace contra un estándar.

La longitud total de la huella de rascado en cm y la longitud de la huella de rascado en cm se dan respectivamente en cada caso según las fases 1, 2 y 3.

## Vida útil de la mezcla:

- Para este propósito, la viscosidad se mide a temperatura ambiente de una muestra de pintura en la copa de flujo DIN4. De antemano, la muestra se ajusta a una viscosidad de salida de 19-20 segundos en la copa DIN4. A partir de entonces, el aumento de la viscosidad se determina a intervalos adecuados. Una vez que la muestra ha duplicado su viscosidad inicial, se ha alcanzado el límite de vida útil. En cada caso, la viscosidad de la composición de recubrimiento

## ES 2 691 933 T3

medida en la copa de flujo DIN4 a temperatura ambiente se indica directamente después de su preparación y después de una, dos, tres y cuatro horas después de su preparación.

Dureza al péndulo:

- 5 La dureza de las películas de pintura se determina mediante la amortiguación de péndulo Koenig según DIN 53157. Se indican los trazos de péndulo. Se midió la dureza al péndulo después del almacenamiento del recubrimiento 1 o 3 o 7 días a temperatura ambiente y se midió la dureza al péndulo después del curado del recubrimiento durante 30 min a 60° C y el posterior almacenamiento del recubrimiento 1 o 3 o 7 días a temperatura ambiente.

Pintura maestra:

- 10 86,4 g de un poliacrilato que contiene estireno (62 % en Solventnaphta®/propoxato de etoxietilo/metil isobutil cetona (20/46/34)) con un peso molecular de 1600-2200 (Mn) y 4000-5000 (Mw), un número de ácido medido de 12-16 mg KOH/g, un número de OH calculado (OHN) de aproximadamente 130 mg KOH/g (resina sólida) y una viscosidad de la solución al 60 % en acetato de butilo de 200-400 mPa.s, medida con un viscosímetro rotacional ( Brookfield CAP 2000, husillo 3, 1000 RPM) se agitan con 6,4 g de metil isobutil cetona, 2,2 g de una mezcla comercial de estabilizador ligero que consiste en estabilizador a la luz UV y HALS y 0,15 g de un agente de nivelación comercial con base en un poliacrilato, para formar una mezcla homogénea. A esta mezcla, si está indicado, se agrega el catalizador correspondiente con agitación. Cuando se usa ácido benzoico, se disuelve con agitación como un sólido en la mezcla del lote maestro. Para ajustar la viscosidad, se agregan otras 1,0 partes de metilsobutil cetona y 2.80 partes de acetato de butilo.
- 15

Solución de endurecedor:

- 20 De acuerdo con el documento WO 2009/077180, se prepara un endurecedor con un grado de conversión de los grupos NCO de aproximadamente 32 % a 35 % de acuerdo con la siguiente formulación:

- 25 En un matraz de tres bocas de 250 ml con imán agitador, termómetro interno y embudo de goteo, se agregó una mezcla de 51.6 g de un isocianurato trimerizado con base en hexametil-1,6-diisocianato (FK 100 %) [Desmodur® N 3600, Bayer, Leverkusen], 13,6 g de acetato de butilo y 2,4 g de ortoformiato de trietilo. Bajo atmósfera de nitrógeno, se agrega una mezcla de 26.4 g de bis-[3-trimetoxisilil-propil]amina (Dynasytan® 1124, EVONIK, Rheinfelden) y 2,0 g de N-[3-(trimetoxisilil)-propil]butilamina a través del embudo de extracción. Se añadió Dynasytan® 1189, compañía EVONIK, Rheinfelden) lentamente gota a gota. La reacción es exotérmica. La velocidad de alimentación se selecciona para que la temperatura interna no exceda un valor máximo de 60° C. Se añaden aproximadamente 4 g de acetato de butilo a través del embudo de goteo. Se mantiene a 60° C durante otras cuatro horas hasta que la determinación del contenido de isocianato (según DIN EN ISO 11909) arroje un valor constante de 8.3-8.8 % de NCO, con base en materia sólida).
- 30

La relación molar de Dynasytan® 1124 a Dynasytan® 1189 es 10:1.

Preparación de los catalizadores de la invención.

- 35 El 2-etilhexanoato de zinc se carga inicialmente en la cantidad indicada de 1,1,3,3-tetrametilguanidina. Luego se agrega lentamente gota a gota 1,1,3,3-tetrametilguanidina. Una vez que la reacción exotérmica ha disminuido, se continúa la agitación durante 20 minutos más a temperatura ambiente.

	Catalizador K1	Catalizador K2	Catalizador K3	Catalizador K4
2-etilhexanoato de zinc	60,27g (0,171 mol)	48,34g (0,137 mol)	40,36 g (0,115 mol)	34,64 g (0,1 mol)
1,1,3,3-tetrametilguanidina	19,73g (0,171 mol)	31,656g (0,275 mol)	39,64 g (0,344 mol)	45,36 g (0,4 mol)
1,1,3,3-tetrametilguanidina	20g	20g	20g	20g

Catalizador comparativo (VK1):

De acuerdo con el documento WO 2009/077180, se preparó un catalizador con base en DABCO como sigue:

- 40 Porción 1 1:11.78 g (0,105 moles) de 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano

Porción 2: 32.24 (0,100 moles) de bis(2-etilhexil) fosfato

Porción 3: 10.00 g de metil isobutil cetona

Porción 4: 20.00 g de acetato de etilo.

5 En un matraz de tres bocas de 100 ml equipado con condensador de reflujo y agitador, las porciones 1.3 y 4 se introducen bajo una atmósfera de nitrógeno en exceso. La porción 4 A se agrega lentamente gota a gota a aproximadamente 45° C, mientras que la temperatura se mantiene a un máximo de 50°C. Después de mantener la agitación durante 3 horas a 40° C, la mezcla de disolventes se elimina en un evaporador rotatorio. El residuo se recoge en isopropanol. Esto da una solución al 50 % del catalizador VK1.

A esta mezcla se le añade el catalizador adecuado mientras se agita. Cuando se utiliza ácido benzoico, se disuelve como un sólido en la mezcla de pintura maestra mientras se agita. Para ajustar la viscosidad, se añaden 1,0 partes de metil isobutil cetona y 2,80 partes de acetato de butilo.

10 Procedimiento experimental:

Los componentes adicionales tales como ácido benzoico y soluciones de catalizador se disuelven en la pintura maestra. Después de agitar suavemente se obtienen soluciones claras. Para llevar a cabo el experimento, la pintura original se carga inicialmente y se agrega el endurecedor. La solución se homogeneiza por agitación.

15 Para las mediciones de viscosidad se ajusta la viscosidad especificada agregando una mezcla de metil isobutil cetona/acetato de butilo en la proporción 1:3. Para los elevadores de vidrio no es necesario ajustar la viscosidad.

20 Para la prueba de secado, la película de pintura se aplica a los paneles de vidrio por medio de una racleta de 100 micrones, de modo que se logra un espesor de película de 30-35 micrones. Para la prueba de dureza del péndulo, la película se vierte sobre placas de vidrio, antes de determinar la dureza de la película según Koenig, se determina el espesor de la capa de la película recubierta en la huella (DIN 50933). Para las pruebas por medio del registrador de secado, las muestras también se montan con una racleta de 100 µm en tiras de vidrio adecuadas de aproximadamente 300 mm de longitud y aproximadamente 25 mm de ancho; Los espesores de capa resultantes son 30-35 µm.

### Ejemplos comparativos V1 y V2

25 Primero, las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos comparativos V1 y V2 se prepararon con, en cada caso, la misma cantidad de catalizador con base en fósforo según el documento WO09/077180, pero con ácido benzoico en el Ejemplo comparativo C1 y sin ácido benzoico en el Ejemplo comparativo V2. La composición de estos agentes de recubrimiento de los Ejemplos comparativos C1 y C2 y los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de los agentes de recubrimiento de los Ejemplos comparativos C1 y C2 en partes en peso y los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes

	V1	V2
Pintura maestra	50	50
Ácido benzoico	0,84	
Catalizador VK1	0,14	0,14
Endurecedor silanizado	33,8	33,8
Amortiguación de péndulo		
1 día RT	34	7
1 día 15' 60°C	20	8
1 día 30' 60°C	47	10

## ES 2 691 933 T3

	V1	V2
3 días RT	113	51
3 días 15' 60°C	111	53
3 días 30' 60°C	109	53
7 días RT	134	86
7 días 30' 60°C	118	88
Prueba de impresión 15 min 60°C	320	>360
Prueba de impresión 30 min 60°C	40	>360

### Ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos V3 y V4

5 Primero, se prepararon las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 1 y 2, cada una con la misma cantidad de complejo de zinc-amidina, pero se prepararon diferentes catalizadores de la invención K1 en el Ejemplo 1 y K2 en el Ejemplo 2. Además, se prepararon las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos comparativos V3 y V4, que difieren de los Ejemplos B1 y B2 según la invención solo en que no contienen ácido benzoico. La composición de estos agentes de recubrimiento de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos V3 y V4 y los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes se muestran en la Tabla 2.

10 Tabla 2: Composición de los agentes de recubrimiento de los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos comparativos V3 y V4 en partes en peso y los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes

Formulación	B1	V3	B2	V4
Pintura maestra	50	50	50	50
Ácido benzoico	1,36		1,36	
Catalizador K1	0,101	0,101		
Catalizador K2			0,126	0,126
Endurecedor silanizado	33,8	33,8	33,8	33,8
Contenido de metales <sup>1)</sup> [ppm]	158	162	257	263
Resultados:				
Vida útil DIN 4 (s)				
directo	20	20	20	20

## ES 2 691 933 T3

Formulación	B1	V3	B2	V4
durante 1h	23	21	22	21
durante 2h	30	23	26	24
durante 3h	n.m.	29	n.m.	28
durante 4h		33		33
ZAPON-Tack				
30 min 60°C [min]	0	270	0	180
RT [min]	2 h	>360	15 min	>360
Amortiguación de péndulo				
1 día RT	79	27	88	30
1 día durante Secado 30'/60°C	110	37	103	41
3 día RT	85	67	112	62
3 día durante Secado 30'/60°C	132	68	130	79
7 día RT	92	76	120	80
7 día durante Secado 30'/60°C	142	83	139	92
Registrador de secado				
Longitud total de la huella	18,3	20,7	16,1	23
Fase 1	4	7	5,1	9
Fase 2	13,8	12	8,6	10,7
Fase 3	2,8	3,1	2,8	4,6
Prueba de impresión 15min 60°C [min]	200	> 360	40	> 360
1) cantidad de Catalizador K1 o K2 en ppm de contenido de metal, según el contenido de aglutinante de la composición de recubrimiento				

### Ejemplos 3 a 5

5 Se prepararon las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 3 a 5, cada una con la misma cantidad de complejo de zinc-amidina, pero diferentes cantidades de ácido benzoico. La composición de estos agentes de recubrimiento de los Ejemplos 3 a 5 y los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes se muestran en la Tabla 3.

## ES 2 691 933 T3

Tabla 3: Composición de los agentes de recubrimiento de los Ejemplos 3 a 5 en partes en peso y los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes

	B3	B4	B5
Pintura maestra	50	50	50
Ácido benzoico	0,419	0,838	1,257
Catalizador K2	0,106	0,106	0,106
Endurecedor silanizado	33,8	33,8	33,8
Contenido de metal <sup>1)</sup> [ppm]	220	220	220
Resultados:			
Vida útil DIN 4 (s)			
directo	31	29	30
durante 1h	43	36	34
durante 2h	60	48	45
durante 3h	n.m.	n.m.	65
durante 4h			n.m.
ZAPON-Tack			
30min 60°C [min]	90	45	15
RT [min]	210	165	240
Amortiguación de péndulo			
1 día RT	59	69	75
1 día durante Secado 30'/60°C	104	89	115
3 día RT	74	100	93
3 día durante Secado 30'/60°C	117	111	126
7 día RT	121	120	111
7 día durante Secado 30'/60°C	140	142	142

## ES 2 691 933 T3

	B3	B4	B5
Registrador de secado			
Longitud total de la huella	15,9	14,8	16,7
Fase 1	4,9	3,5	4,8
Fase 2	7,5	6,9	7,4
Fase 3	4	2,1	3,8
Prueba de impresión 15min 60°C [min]	220	180	20
1) Catalizador K2 en ppm de contenido de metal, según el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento			

### Ejemplos 6 y 7 y ejemplos comparativos V5 y V6

5 Se prepararon primeramente las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 6 y 7, cada una con la misma cantidad de complejo de zinc-amidina, pero diferentes catalizadores de la invención, K3 en el Ejemplo 6 y K4 en el Ejemplo 7. Además, se prepararon las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos comparativos V5 y V6, que difieren de los Ejemplos B6 y B7 de acuerdo con la invención solo en que no contienen ácido benzoico. La composición de estos agentes de recubrimiento de los ejemplos 6 y 7 y los ejemplos comparativos V5 y V6 y los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes se muestran en la Tabla 4.

10 Tabla 4: Composición de los agentes de recubrimiento de los Ejemplos 6 y 7 y los Ejemplos comparativos V5 y V6 en partes en peso y los resultados de las pruebas de los recubrimientos resultantes

	B6	B7	V5	V6
Pintura maestra	50	50	50	50
Ácido benzoico	1,36	1,36		
Catalizador K3	0,152		0,152	
Catalizador K4		0,177		0,177
Endurecedor silanizado	33,8	33,8	33,8	33,8
Contenido de metales <sup>1)</sup> [ppm]	200	206	200	206
Resultados:				
Vida útil DIN 4 (s)				
directo	26	27	24	25
durante 1h	31	34	30	31

ES 2 691 933 T3

	B6	B7	V5	V6
durante 2h	39	40	35	39
durante 3h	56	67	50	54
durante 4h	---	---	---	---
ZAPON-Tack				
30min 60°C [min]	15	45	>360	>360
RT [min]	210	225	>360	>360
Amortiguación de péndulo				
1 día RT	85	79	66	53
1 día durante Secado 30'/60°C	130	115	89	94
3 días RT	100	95	87	103
3 días durante Secado 30'/60°C	120	113	122	115
7 días RT	121	113	123	114
7 días durante Secado 30'/60°C	139	117	137	122
Registrador de secado				
Longitud total de la huella	11	20	13	12,5
Fase 1	4,2	5	5	4,3
Fase 2	4,1	4,6	2,7	2,5
Fase 3	9,5	9,2	5	5,5
Prueba de impresión 15min 60°C [min]	0	20	>360	>360
1) cantidad de Catalizador K3 o K4 en ppm de Contenido de metales, con base en el contenido de aglomerante de la composición de recubrimiento				

Discusión de los resultados de la prueba.

5 Los resultados de la prueba muestran que los complejos de zinc con amidinas aceleran efectivamente el entrecruzamiento de los acrilatos de OH con dichos endurecedores híbridos. Particularmente efectivos son estos complejos de zinc-amidina en combinación con ácidos carboxílicos cuyo grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones  $\pi$ , como el ácido benzoico.

**REIVINDICACIONES**

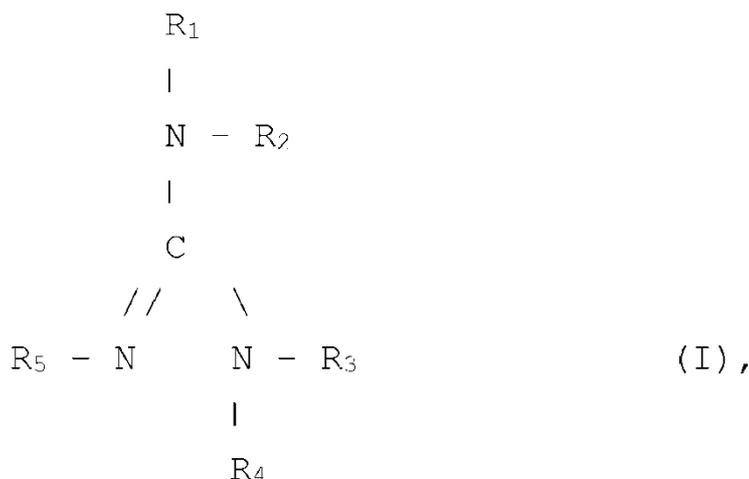
1. Composición de material de recubrimiento no acuoso que comprende

(A) al menos un compuesto que contiene grupo polihidroxilo (A),

(B) al menos un compuesto que contiene grupo poliisocianato (B) que tiene grupos isocianato libres o bloqueados

5 y

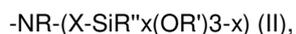
(D) al menos un catalizador (D) con base en un complejo de zinc-amidina que se puede preparar haciendo reaccionar uno o más biscoxilatos de zinc (II) con una amidina de fórmula (I) o con una mezcla de dos o más amidinas del fórmula (I)



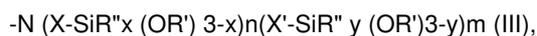
10 donde R<sub>5</sub> = hidrógeno y R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales idénticos o diferentes, siendo R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> hidrógeno o un radical alquilo o un radical arilo, y R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son un radical alquilo o un radical arilo,

caracterizado en que

el componente (B) tiene al menos una unidad estructural de fórmula (II)



15 y/o al menos una unidad estructural de fórmula (III)



dónde

R = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, siendo posible que la cadena carbonada se interrumpa por grupos de oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

20 R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, pudiendo ser interrumpida la cadena carbonada por grupos de oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R' = etilo y/o metilo,

X, X' = radical alquilenos o cicloalquilenos lineal y/o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente X, X' = radical alquilenos que tiene de 1 a 4 átomos de carbono,

25 R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, siendo posible que la cadena de carbono esté interrumpida por grupos de oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, donde Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R'' = radical alquilo, más particularmente teniendo 1 a 6 átomos de C,

n = 0 a 2, m = 0 a 2, m + n = 2 y x, y = 0 a 2,

y porque la composición del material de recubrimiento comprende

30 (S) al menos un ácido carboxílico (S) aromático monomérico opcionalmente sustituido cuyo grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones π.

2. Composición de material de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque los radicales R<sub>2</sub> y R<sub>4</sub> son radicales alquilo acíclicos, de cadena lineal o ramificada idénticos o diferentes y/o radicales arilo idénticos o

diferentes, y los radicales R<sub>1</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o radicales alquilo acíclicos, de cadena lineal o ramificada idénticos o diferentes y/o radicales arilo idénticos o diferentes, preferiblemente porque los radicales R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son radicales alquilo alifáticos acíclicos, más preferiblemente radicales alquilo alifáticos acíclicos que tienen uno a cuatro átomos de carbono, y muy preferiblemente los radicales metilo.

5 3. Composición de material de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el complejo de zinc-amidina se puede preparar haciendo reaccionar 1,0 mol de uno o más biscalboxilatos de zinc (II) con al menos 0,1 mol, preferiblemente con 1,0 a 4,0 mol, más preferiblemente con 1,5 a 3,0, y muy preferiblemente con 2,0 a 3,0 moles, de una o más amidinas de fórmula (I).

10 4. Composición de material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el radical carboxilato del complejo de zinc-amidina (D) se selecciona del grupo de los radicales carboxilato de ácidos monocarboxílicos alifáticos lineales y/o ramificados, opcionalmente sustituidos, que tienen de 1 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo y/o de ácidos monocarboxílicos aromáticos, opcionalmente sustituidos que tienen de 6 a 12 átomos de carbono en el radical arilo.

15 5. Composición del material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la composición del material de recubrimiento comprende al menos un complejo de zinc-amidina (D) en una cantidad tal que el contenido de metal del complejo de zinc-amidina, con base en cada caso en la fracción aglutinante de la composición del material de recubrimiento es entre 35 y 2000 ppm, preferiblemente entre 35 y 1000 ppm, y más preferiblemente entre 100 y 1000 ppm, y/o la composición del material de recubrimiento comprende 0,2 % a 15,0 % en peso, preferiblemente de 0,5 % a 8,0 % en peso, y más preferiblemente de 0,5 % a 5,0 % en peso, de al menos un ácido carboxílico aromático (S), basándose a su vez los porcentajes en peso en cada caso en la fracción aglomerante de la composición de material de recubrimiento.

20 6. Composición de material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque entre 10 y 90 % molar, preferiblemente entre 20 y 80 % molar, más preferiblemente más de 30 y menos de 70 % molar y muy preferiblemente entre 31 y 50 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el componente (B) se convirtieron en unidades estructurales (II) y/o (III).

30 7. Composición del material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque la cantidad total de unidades estructurales (II) en el componente (B) está entre 5 y 70 % molar, preferiblemente entre 8 y 50 % molar, más preferiblemente entre 9 y 40 % molar, con base en cada caso en la totalidad de las unidades estructurales (II) más (III), y la cantidad total de unidades estructurales (III) en el componente (B) está entre 95 y 30 % molar, preferiblemente entre 92 y 50 % molar y más preferiblemente entre 91 y 60 % molar, con base en cada caso en la totalidad de las unidades estructurales (II) más (III).

35 8. Composición del material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la estructura parental de poliisocianato del componente (B) es diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo y/o trímero de isocianurato del mismo y/o dímero de alofanato del mismo y/o el dímero de biuret del mismo y/o dímero de la uretdiona del mismo.

9. Composición del material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el componente (B) se preparó haciendo reaccionar los poliisocianatos y/o los trímeros de isocianato y/o los dímeros de alofanato y/o los dímeros de biuret y/o los dímeros de uretdiona de los mismos con al menos un compuesto de fórmula (IIa)

40  $H-NR-(X-SiR''x(OR')_3-x)$  (IIa)

y/o con al menos un compuesto de la fórmula (IIIa)

$HN(X-SiR''x(OR')_3-x)n(X'-SiR''y(OR')_3-y)m$  (IIIa),

donde los sustituyentes tienen la definición dada en la Reivindicación 1.

45 10. Composición del material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque en el componente (B) la cantidad total de unidades estructurales (II) está entre 9 y 40 % molar y la cantidad total de unidades estructurales (III) está entre 91 y 60 % molar, con base en cada caso en la totalidad de las unidades estructurales (II) más (III),

y

50 entre 31 y 50 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el componente (B) se convirtieron en unidades estructurales (II) y (III),

y

en el componente (B) entre 26 y 35 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes se convirtieron en unidades estructurales (III).

- 5 11. Composición del material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la composición del material de recubrimiento comprende de 20 % a 80 % en peso, preferiblemente de 30 % a 70 % en peso, con base en cada caso en la fracción de aglomerante del material de recubrimiento, de al menos un poliacrilato que contiene hidroxilo (A) y/o al menos un polimetacrilato que contiene hidroxilo (A), y/o la composición del material de recubrimiento comprende de 5 % a 79 % en peso, preferiblemente de 25 % hasta un 69 % en peso, con base en cada caso en el contenido de aglomerante de la composición del material de recubrimiento, del compuesto (B) que contiene grupos poliisocianato.
- 10 12. Método de recubrimiento en varias etapas caracterizado porque un sustrato recubierto opcionalmente ha recibido la aplicación de una película de capa base pigmentada y luego una película de la composición del material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 15 13. Método de recubrimiento en varias etapas según la reivindicación 12, caracterizado porque la aplicación de la película de capa base pigmentada es seguida primero por secado del material de capa de base aplicado a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80° C, y la aplicación de la composición del material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, es seguida por el curado a temperaturas entre 20 y 80° C, más particularmente entre 20 y 60° C.
14. Uso de la composición del material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11 como material de capa transparente o el método de acuerdo con la Reivindicación 12 o 13 para el acabado OEM automotriz, el acabado de partes para instalación en automóviles y/o vehículos utilitarios, y para la reparación de la pintura de automóviles.
- 20 15. Sistema de pintura de color y/o efecto de capa múltiple compuesto por al menos una película de capa base pigmentada y al menos una película de capa transparente dispuesta sobre la misma, caracterizado porque la película de capa transparente se produce a partir de una composición de material de recubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.