

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 837**

51 Int. Cl.:

C08G 71/04 (2006.01)

C09D 175/12 (2006.01)

C07C 269/06 (2006.01)

C07C 269/00 (2006.01)

C08F 220/36 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.04.2015 PCT/EP2015/058077**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15169550**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2015 E 15720614 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.08.2018 EP 3140341**

54 Título: **Método que utiliza un catalizador de zirconio para la producción de materiales funcionales de carbamato**

30 Prioridad:

08.05.2014 US 201414272593

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

13.02.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JADHAV, ABHIJIT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 699 837 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

Método que utiliza un catalizador de zirconio para la producción de materiales funcionales de carbamato

Campo de la invención

5 La invención se refiere a métodos para fabricar materiales que tienen funcionalidad de carbamato, particularmente para uso en recubrimientos termoestables.

Antecedentes

Esta sección proporciona información útil para comprender la invención, pero no es necesariamente técnica anterior.

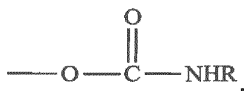
10 Los materiales aglutinantes que tienen grupos carbamato se han utilizado en composiciones de recubrimiento termoendurecibles, por ejemplo, composiciones de recubrimiento transparente para automóviles. Dichos materiales aglutinantes pueden curarse con resinas aminoplásticas de viscosidad relativamente baja, que permiten que las formulaciones de recubrimiento tengan mayor contenido de sólidos para formar un recubrimiento curado con excelente durabilidad, incluida la resistencia al rayado, deterioro y degradación por intemperie. Los grupos carbamato pueden introducirse en un material aglutinante por reacción de un material con función hidroxilo con un carbamato de alquilo, por ejemplo carbamato de metilo o carbamato de butilo, a través de lo que se denomina "transcarbamación" o "transcarbamoilación".

15 Los catalizadores a base de estaño han sido los catalizadores preferidos para realizar la transcarbamación debido a los altos rendimientos. Sin embargo, la regulación de los catalizadores de estaño, particularmente en Europa, hace que sea deseable no utilizar catalizadores de estaño. Además, el uso de catalizadores de estaño tiende a dar como resultado un aumento no deseado en el peso molecular de las resinas de catálisis de reacciones secundarias. Finalmente, se ha observado un aumento en el amarillamiento cuando se usan catalizadores de estaño.

20 El documento WO 01/00689 A1 divulga un método para preparar un polímero con función carbamato que comprende las etapas de proporcionar un polímero con función hidroxilo y hacer reaccionar un compuesto de carbamato con el polímero con función hidroxilo en presencia de un catalizador de transcarbamación. El documento WO 2004/052843 A1 se refiere a un proceso para producir carbamoiloxi (met)acrilatos que comprende una transesterificación de carbamatos de hidroxialquilo con un (met)acrilato en presencia de un organotitanato, un catalizador de organozirconato o un catalizador de organoestaño. El documento US 2007/197820 A1 se refiere a (met)acrilatos de uretano y a un procedimiento para su producción que comprende la transesterificación de carbamatos de hidroxialquilo con un (met)acrilato. El documento US 2001/0005761 A1 divulga diuretanos y/o poliuretanos orgánicos preparados mediante reacción de diaminas y/o poliaminas orgánicas (a) con urea y/o carbamatos de alquilo (b) y alcoholes (c) en presencia de compuestos de zirconio solubles como catalizador (d).

Sumario de la divulgación

35 Un material con la función carbamato se prepara haciendo reaccionar un compuesto de carbamato con un material con función hidroxilo usando acetilacetato de zirconio como catalizador de acuerdo con el método de la reivindicación 1. El material con función hidroxilo puede ser un compuesto monomérico, una resina o un polímero y puede tener uno o una pluralidad de grupos hidroxilo. Los grupos carbamato están representados por la estructura



en la que R es H o alquilo, preferiblemente H o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Preferiblemente, R es H o metilo, y más preferiblemente R es H. El compuesto de carbamato tiene un grupo carbamato.

40 Los materiales con función carbamato producidos utilizando el catalizador de acetilacetato de zirconio se pueden usar en composiciones de recubrimiento, particularmente para una capa de recubrimiento transparente o recubrimiento superior en monocapa de acabados y repintados de OEM automotrices, que conducen a recubrimientos que tienen una combinación de alta resistencia al rayado y buena resistencia a los ácidos y buena estabilidad a la intemperie que están libres de compuestos de estaño.

45 "Un", "uno, una", "el, la", "al menos uno" y "uno o más" se usan indistintamente para indicar que al menos uno de los elementos está presente; una pluralidad de tales artículos puede estar presente a menos que el contexto indique claramente lo contrario. Todos los valores numéricos de los parámetros (por ejemplo, de cantidades o condiciones) en esta memoria descriptiva, incluidas las reivindicaciones adjuntas, deben entenderse como modificados en todos

los casos por el término "aproximadamente" sin importar si "aproximadamente" aparece realmente antes del valor numérico. "Aproximadamente" indica que el valor numérico establecido permite una leve imprecisión (con cierto acercamiento a la exactitud en el valor; aproximadamente o razonablemente cerca del valor; casi). Si la imprecisión proporcionada por "aproximadamente" no se entiende de otro modo en la técnica con este significado ordinario, entonces "aproximadamente" como se usa en este documento indica al menos las variaciones que pueden surgir de los métodos ordinarios de medición y uso de tales parámetros. Además, la divulgación de intervalos incluye la divulgación de todos los valores e intervalos más divididos dentro de todo el intervalo. Cada valor dentro de un intervalo y los puntos finales de un intervalo se divulgan aquí como una realización separada. Los términos "comprende", "que comprende", "que incluye" y "que tiene" son inclusivos y, por lo tanto, especifican la presencia de los elementos indicados, pero no excluyen la presencia de otros elementos. Tal como se utiliza en esta memoria descriptiva, el uso del término "o" incluye todas y cada una de las combinaciones de uno o más de los elementos enumerados.

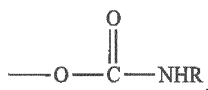
Descripción detallada

A continuación se proporciona una descripción detallada de ejemplos de realizaciones no limitativas.

15 Se prepara un material con la función carbamato haciendo reaccionar un compuesto de carbamato con un material con función hidroxilo en presencia de acetilacetato de zirconio de acuerdo con el método de la reivindicación 1.

Compuesto de carbamato

El compuesto de carbamato es un carbamato de alquilo en el que el grupo carbamato tiene una estructura



20 en la que R es H o alquilo, preferiblemente H o alquilo de 1 a 4 átomos de carbono. Preferiblemente R es H o metilo, y más preferiblemente R es H. Los ejemplos no limitantes de compuestos de carbamato adecuados incluyen carbamato de metilo, carbamato de etilo, carbamato de n-propilo, carbamato de isopropilo, carbamato de n-butilo, carbamato de isobutilo, carbamato de terc-butilo, carbamato de n-hexilo, carbamato de 2-etilhexilo, carbamato de ciclohexilo, carbamato de fenilo, carbamato de hidroxipropilo, carbamato de hidroxietilo y combinaciones de estos. En diversas realizaciones, se puede preferir usar carbamato de metilo.

Material con la función hidroxilo

El material con la función hidroxilo puede ser un compuesto monomérico (es decir, un compuesto sin una cadena principal compuesta por unidades que se repiten regularmente), una resina o un polímero y puede tener uno o una pluralidad de grupos hidroxilo. Los oligómeros son polímeros que tienen relativamente pocas unidades monoméricas; en general, "oligómero" se refiere a polímeros con solo unas pocas unidades monoméricas, quizás hasta diez; el término "polímeros" se utiliza para abarcar oligómeros, así como polímeros con un mayor número de unidades monoméricas. Las resinas pueden ser oligómeros o compuestos que no tienen una cadena principal de unidades monoméricas que se repiten regularmente, por ejemplo, compuestos de mayor peso molecular con uno o más grupos enlazadores que contienen heteroátomos además del grupo o grupos hidroxilo. Las resinas pueden ser dendrímeros, hiperramificadas o resinas "en estrella" que se preparan a partir de un compuesto central polifuncional en una o más generaciones sucesivas de reactivos de ramificación que tienen un grupo reactivo con la funcionalidad del núcleo o de la última generación que se agregará al núcleo y uno o una pluralidad de grupos disponibles para reacción con la próxima generación de reactante de ramificación.

En diversas realizaciones, el material con función hidroxilo que se hace reaccionar con un compuesto de carbamato usando acetilacetato de zirconio como catalizador puede ser un compuesto monomérico u oligomérico que tiene al menos un grupo hidroxilo. Tales compuestos monoméricos incluyen monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos y polioles que pueden tener generalmente de 1 a 160 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 60 átomos de carbono. Los compuestos monoméricos y oligoméricos pueden contener solo grupos hidroxilo o pueden contener heteroátomos tales como O, S, Si, N, P en otros grupos tales como grupos éster, grupos éter, grupos amino o sitios insaturados. Los ejemplos no limitantes de compuestos hidroxilo monoméricos adecuados incluyen monoalcoholes lineales y ramificados que tienen 1-60 átomos de carbono y, opcionalmente, incluyen heteroátomos, por ejemplo butanol, decanol, ácido 12-hidroxiesteárico, (met)acrilatos de hidroxialquilo, incluyendo (met)acrilato de hidroxipropilo e (met)acrilato de hidroxietilo, monoalquil éteres de alquilenglicol, incluyendo monobutil éter y monometil éter de propilenglicol, polioles tales como 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, dimetilolpropano, 2-propil-2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, 2,2-dietil-1,3-propanodiol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, trimetilhexano-1,6-diol, 2-metil-1,3-propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, etilpropil-1,5-pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 2,4,7,9-tetrametil-5-decino-4,7-

5 diol, 2-buten-1,4-diol, pantotenol, tartrato de dimetilo, 3-[(hidroximetilo)(dimetil)silil]-1-propanol, 2,2'-tiodietanol, trimetiletoleano, trimetilolpropano, trimetilolbutano 1,2,6-hexanotriol, glicerol, pentaeritritol y dipentaeritritol; dioles cicloalifáticos tales como ciclohexano dimetanol y formales cíclicos de pentaeritritol tales como, por ejemplo, 1,3-dioxano-5,5-dimetanol; polioles aromáticos, por ejemplo, 1,4-xililenglicol y 1-fenil-1,2-etanodiol, bisfenol A, hidroquinona y resorcinol; y monoéteres y monoésteres de polioles.

En ciertas realizaciones, el poliol puede incluir de 12 a 72 átomos de carbono, preferiblemente de 18 a 54 átomos de carbono y más preferiblemente de 36 a 54 átomos de carbono, y al menos dos grupos hidroxilo. El radical polivalente que porta los grupos hidroxilo puede estar sustancialmente libre de heteroátomos. El término "heteroátomos" se refiere a átomos distintos del carbono o hidrógeno; la frase "sustancialmente libre de heteroátomos" significa que el radical polivalente generalmente no tendrá más de dos átomos, preferiblemente no más de un átomo, y más preferiblemente ningún átomo que no sea carbono o hidrógeno, por ejemplo, átomos como N, O y Si. El radical polivalente puede ser una estructura o, preferiblemente, una mezcla de dos o más estructuras saturadas o insaturadas seleccionadas del grupo que consiste en estructuras no cíclicas, estructuras que contienen anillos aromáticos, estructuras cicloalifáticas. Se prefieren las estructuras saturadas, especialmente cuando hay problemas de durabilidad. Mezclas particularmente ventajosas son aquellas que tienen de 3 a 25% en peso que tienen una estructura alifática, de 3 a 25% en peso que tienen una estructura que contiene un anillo aromático, y 50 a 94% en peso que tienen estructuras cicloalifáticas, preferiblemente de 3 a 18% en peso que tiene una estructura alifática, de 5 a 23% en peso del componente reactivo (a) que tiene una estructura que contiene compuestos aromáticos, y 55 a 85% en peso del componente reactivo (a) que tiene una estructura que contiene un compuesto cicloalifático. Las mezclas más preferidas de componente reactivo (a) comprenderán de 5 a 10% en peso del componente reactivo (a) que tiene una estructura alifática, de 10 a 20% en peso del componente reactivo (a) que tiene una estructura que contiene aromáticos, y 60 a 70% en peso del componente reactivo (a) que tiene una estructura que contiene cicloalifáticos. Dichos materiales de poliol pueden obtenerse por reducción de los grupos de ácido carboxílico de productos de adición de oligómeros dimerizados, trimerizados, tetramerizados o superiores de ácidos grasos insaturados, particularmente aquellos con 12 a 18 átomos de carbono. Un poliol particularmente preferido es un diol de 36 carbonos. Dichos materiales están disponibles comercialmente a través de Croda International Plc. bajo el nombre comercial Pripol^{IMR}.

El material con función hidroxilo puede ser una resina de poliol hiperramificada. Un ejemplo no limitativo de una resina con función hidroxilo dendrítica hiperramificada adecuada es un poliéster con función hidroxilo dendrítico hiperramificado preparado por etapas de reacción sucesivas usando reactivos que son monofuncionales hacia un núcleo polifuncional pero que a su vez ofrecen una pluralidad de grupos funcionales que pueden reaccionar con un reactivo diferente para formar otra generación de ramificación. Las resinas dendríticas hiperramificadas pueden describirse generalmente como moléculas altamente ramificadas. Los dendrímeros son muy simétricos, mientras que las macromoléculas similares a las que se hace referencia como hiperramificadas y/o dendríticas pueden ser asimétricas en cierta medida y, sin embargo, tienen una estructura arbórea muy ramificada. Las resinas hiperramificadas y dendríticas pueden prepararse típicamente a partir de un iniciador o compuesto central que tiene uno o más sitios reactivos y que se acumulan a partir de varias capas de ramificación ("generaciones") y, si corresponde, una capa de moléculas que terminan en una cadena (enfoque de síntesis divergente). Una replicación continua de capas de ramificación normalmente produce un mayor grado de ramificación, y si es apropiado o si se desea, un mayor número de grupos terminales.

En una realización, se puede preparar un poliol dendrítico o hiperramificado mediante la síntesis de un poliol polimérico dendrítico (poliol de poliéster) donde el poliol polimérico posee n ramas dendríticas que se originan a partir de una molécula iniciadora monomérica o polimérica que tiene n grupos reactivos (A1), comprendiendo cada rama g generaciones de ramificaciones, cada generación comprende al menos un extensor de cadena de ramificación polimérica o monomérica que tiene tres grupos funcionales, de los cuales al menos dos son grupos hidroxilo reactivos (A2) y uno es un grupo carboxilo (A3) que es reactivo con el grupo reactivo (A1) y/o con los grupos hidroxilo (A2) y, si se desea, al menos una generación espaciadora que comprende al menos un extensor de cadena espaciadora que tiene dos grupos funcionales, uno de los cuales es un grupo hidroxilo protegido (A2") y uno es un grupo (A4) que es reactivo con un grupo hidroxilo, siendo n y g números enteros y al menos 1, donde (i) los dos grupos hidroxilo (A2) del extensor de ramificación de cadena monomérica o polimérica utilizado son grupos hidroxilo protegidos con acetal (A2'), la protección por acetal se obtiene a través de una reacción entre los dos grupos hidroxilo (A2) y un compuesto carbonilo formador de acetal; y (ii) cuando se agrega una primera generación de ramificación a la molécula iniciadora a través de la reacción entre el grupo reactivo (A1) y el grupo carboxilo (A3), en una relación molar de los grupos reactivos (A1) a los grupos carboxilo (A3) de al menos 1, para producir un poliol polimérico que tiene grupos hidroxilo protegidos con acetal (A2') y n ramas dendríticas que comprenden una generación, los grupos hidroxilo protegidos con acetal (A2') se desprotegen, si se desea, por medio de escisión del acetal, para producir un poliol polimérico que tiene grupos hidroxilo reactivos (A2); y (iii) donde se agregan generaciones adicionales de ramificación en g-1 etapas repetidas, a través de la reacción entre grupos hidroxilo reactivos (A2), obtenidos por desprotección por medio de escisión del acetal, y grupos carboxilo (A3), en una relación molar de grupos hidroxilo (A2) a grupos carboxilo (A3) de al menos 1, para obtener un poliol polimérico que tenga grupos hidroxilo protegidos con acetal (A2') y n ramas dendríticas que comprenden dos o más generaciones, desprotegiendo los grupos hidroxilo protegidos con acetal (A2'), si se desea, por medio de la escisión del acetal,

para obtener un poliol hiperramificado que tiene grupos hidroxilo reactivos (A2) y, si se desea, (iv) la etapa (ii) y/o cada repetición de la etapa (iii) individualmente es seguida por (a) una protección parcial, tal como la protección como un acetal, cetal y/o éster, por ejemplo, de los grupos hidroxilo reactivos disponibles (A2), produciendo un poliol hiperramificado que tiene al menos un grupo hidroxilo reactivo (A2) para usar en la etapa (iii) o en una etapa repetida (ii), y/o (b) la adición del extensor de la cadena espaciadora opcional, cuya adición, después de la desprotección del grupo hidroxilo protegido (A2"), produce un poliol hiperramificado que tiene grupos hidroxilo reactivos (A2) para uso en la etapa (iii) o en una etapa repetida (iii) y n ramas dendríticas que comprenden una o más generaciones ramificadas, y al menos una generación espaciadora es al menos una subgeneración. Uno o más pero menos de la totalidad de todos los grupos hidroxilo pueden esterificarse por reacción con un ácido monocarboxílico C8-C9, y el número de hidroxilo puede ser de al menos 180 mg de KOH/g, preferiblemente 185-240 mg de KOH/g, determinado de acuerdo con la norma DIN 53240. El poliol poliésterico, además, preferiblemente posee un peso molecular promedio en número de 1.500-4.000 g/mol, preferiblemente 2.000-3.500 g/mol, determinado por GPC con un estándar de poliestireno en THF con 0,1 mol/L de ácido acético. El poliol poliésterico puede tener una distribución de bajo peso molecular, particularmente una polidispersidad Mw/Mn < 4 o < 2 o, particularmente preferiblemente, el poliol poliésterico es monodisperso o sustancialmente monodisperso.

En diversas realizaciones, el material con la función hidroxilo puede ser un poliol hiperramificado preparado haciendo reaccionar un poliol iniciador con una pluralidad de grupos hidroxilo con un primer reactivo de extensión de cadena que es un compuesto que comprende un grupo carboxilo y una pluralidad de grupos hidroxilo; haciendo reaccionar luego el producto de la primera etapa de extensión de la cadena con un segundo reactivo de extensión de la cadena que es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en anhídridos de ácido carboxílico y ácidos carboxílicos polifuncionales o sus derivados que pueden ser esterificados; haciendo reaccionar luego el producto con la función ácido de la segunda etapa de extensión de la cadena con un tercer reactivo de extensión de la cadena que tiene un solo grupo epóxido. El tercer reactivo de extensión de la cadena puede tener un radical hidrocarbilo flexible.

En la primera etapa de extensión de la cadena, los polioles de partida preferidos son aquellos que tienen dos o más grupos hidroxilo reactivos. El compuesto poliol de partida puede ser adecuadamente un diol, triol o tetrol o poliol superior, alifático, cicloalifático o aromático. Los ejemplos adecuados incluyen todos los polioles mencionados anteriormente. Trioles tales como glicerol, trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolbutano, 3,5,5-trimetil-2,2-dihidroximetilhexano-1-ol son ejemplos de este tipo de trioles. Otros trioles adecuados son aquellos que tienen dos tipos de grupos hidroxilo, grupos hidroxilo primarios y secundarios, como por ejemplo glicerol y 1,2,6-hexanetriol y compuestos que tienen cuatro o más grupos hidroxilo, tales como pentaeritritol, di(trimetilolpropano), y el dipentaeritritol son polioles de partida preferidos. También son adecuados como polioles de partida los alcoholes de azúcar tales como sorbitol y manitol, α -alquilglucósidos tales como α -metilglucósido, polímeros de alcoxilato que tienen pesos moleculares promedio en número de 8.000 como máximo producidos por reacción de un óxido de alquileo o un derivado del mismo y uno o más grupos hidroxilo de cualquiera de los alcoholes mencionados anteriormente, y polioles de poliéster que tienen pesos moleculares promedio en número de a lo sumo 8.000 producidos por reacción de una lactona, especialmente épsilon-caprolactona, y uno o más grupos hidroxilo de cualquiera de los alcoholes mencionados anteriormente. Las mezclas de estos también se pueden usar como el primer compuesto.

El primer reactivo de extensión de cadena tiene un grupo ácido carboxílico y dos o más grupos hidroxilo. Los ejemplos no limitantes de primeros reactivos adecuados de extensión de cadena incluyen ácido dimetilolpropiónico, ácido α,α -bis (hidroximetil)butírico, ácido α,α,α -tris(hidroximetil)acético, ácido α,α -bis(hidroximetil)valérico, ácido α,α -bis(hidroxietil) propiónico, ácido glicérico, ácido ertrónico, ácido treónico, ácido ribónico, ácido glucónico y ácido manónico. Los polioles hiperramificados se pueden preparar haciendo reaccionar el primer compuesto y el segundo compuesto en condiciones de esterificación. La temperatura de reacción es generalmente de 0 a 300°C, preferiblemente de 50 a 280°C, y más preferiblemente de 100 a 250°C.

Opcionalmente, este núcleo ramificado de primera generación puede reaccionar adicionalmente con el primer reactivo de extensión de cadena una o más veces, según se desee, para provocar una ramificación adicional. Dicha extensión adicional del núcleo ramificado de primera generación, cuando se usa, forma un núcleo ramificado de segunda, tercera, cuarta o mayor generación, según se desee.

El producto del primer reactivo de extensión se hace reaccionar con un segundo reactivo de extensión de cadena que es un compuesto seleccionado del grupo que consiste en anhídridos de ácido carboxílico y ácidos carboxílicos polifuncionales o sus derivados esterificables para proporcionar un producto con función de grupo carboxílico en esta etapa. Los ejemplos no limitantes de segundos reactivos de extensión de cadena adecuados incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, anhídrido ftálico del ácido tereftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido succínico, etc.

El producto con función ácido de la segunda etapa de extensión de cadena se hace reaccionar a continuación con un tercer reactivo de extensión de cadena que tiene un solo grupo epóxido para formar una macromolécula de poliol hiperramificada. El tercer reactivo de extensión de cadena puede tener un radical hidrocarbilo flexible que tiene un

grupo epóxido terminal o no terminal. Los ejemplos no limitantes de terceros reactivos adecuados de extensión de cadena incluyen ésteres de glicidilo, éteres de glicidilo, hidrocarburos monoepóxidos, ácidos monoepoxidados y alcoholes monoepoxidados tales como óxido de ciclohexano, cis-2,3-epoxibutano, 1,2-epoxibutano, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano, cis-7,8-epoxi-2-metiloctadecano, y los ésteres glicidílicos de los neoácidos, en particular el éster glicidílico del ácido neodecanoico. Se prepara un compuesto intermedio de primera generación haciendo reaccionar el primer compuesto y el segundo compuesto en una relación molar equivalente de hidroxilos en el primer compuesto con grupos carboxilo en el segundo compuesto de entre 1:2 y 2:1. Preferiblemente, la relación equivalente será de 1:1,5 a 1,5:1, y aún más preferiblemente de 1:1,2 a 1,2:1.

Como ejemplos adicionales, los materiales con función hidroxilo que se hacen reaccionar con un compuesto de carbamato usando acetilacetato de zirconio como catalizador pueden ser monoalcoholes y polioles tales como los compuestos de beta-hidroxí éster que resultan de la apertura de anillo del anillo de oxirano que comprende al menos un grupo epóxido por ácidos carboxílicos, tal como el producto de reacción del éster glicidílico del ácido neodecanoico con ácidos carboxílicos que tienen de uno a 20 átomos de carbono y ácidos policarboxílicos que tienen de dos a 54 átomos de carbono. Como otro ejemplo, el material con función hidroxilo puede ser el producto de reacción de: (a) un compuesto que comprende al menos un grupo epóxido y (b) un compuesto seleccionado de hidroxilácidos que comprende al menos un grupo de ácido orgánico y al menos un grupo hidroxilo, poliácidos que comprenden una pluralidad de grupos de ácidos orgánicos y mezclas de estos. El compuesto que comprende al menos un grupo epóxido puede ser un monoepóxido o un poliepóxido. Por ejemplo, en general, se puede preparar un monoepóxido haciendo reaccionar un monoalcohol o monoácido con una epihalohidrina o un compuesto monoin saturado con peróxido o ácido peracético, y se puede preparar un poliepóxido haciendo reaccionar un poliol (incluidos dioles, trioles y polioles de funcionalidad superior) con una epihalohidrina o un compuesto poliinsaturado con peróxido o ácido peracético. También se pueden usar poliglicidiléteres oligoméricos o poliméricos terminados en epoxi, tales como el éter diglicidílico de bisfenol A. Específicamente con respecto a los ésteres glicidílicos, los ésteres glicidílicos monofuncionales pueden prepararse haciendo reaccionar un ácido carboxílico monofuncional (por ejemplo, ácido octanoico, ácido benzoico, ácido bencílico, ácido ciclohexanocarboxílico y ácido neodecanoico) con una epihalohidrina (por ejemplo, epiclorohidrina) en condiciones bien conocidas en la técnica. También pueden usarse poliglicidil ésteres, y pueden prepararse haciendo reaccionar un ácido carboxílico polifuncional (por ejemplo, ácido ftálico, ácido tioglicólico, ácido adípico) con una epihalohidrina. Otra clase útil de monoepóxidos son los glicidil éteres. Los glicidil éteres pueden prepararse mediante la reacción de alcoholes monofuncionales (por ejemplo, n-butanol, n-propanol, 2-etilhexanol, dodecanol, fenol, cresol, ciclohexanol, alcohol bencílico, trimetilolpropano) con una epihalohidrina (por ejemplo, epiclorohidrina). Los glicidil éteres útiles incluyen el glicidil éter de 2-etanolhexanol, el glicidil éter de dodecanol, el glicidil éter de fenol y similares. Ejemplos no limitantes de poliglicidil éteres adecuados son los poliglicidil éteres resultantes de la reacción de cualquiera de los polioles ya mencionados (por ejemplo, 1,6-hexanodiol, trimetilolpropano, dioles grasos dímeros) con una epihalohidrina. Los epóxidos también se pueden preparar haciendo reaccionar un compuesto que contiene uno o más enlaces dobles con peróxido o ácido peracético en condiciones bien conocidas en la técnica. El epóxido también puede ser un polímero u oligómero que contiene acrílico, que deriva preferiblemente sus grupos epoxi a partir del monómero de metacrilato de glicidilo, el acrilato de glicidilo, el alil glicidil éter, el metacrilato de ciclohexil monoepóxido, el epóxido del dímero de metacrilato de ciclopentadieno, o el butadieno epoxidado, más preferiblemente metacrilato de glicidilo. Los compuestos epoxídicos también se pueden preparar haciendo reaccionar un componente terminado en isocianato tal como un poliisocianato (incluyendo isocianuratos, por ejemplo, el isocianurato de diisocianato de isofozona) con glicidol. También se pueden usar otros poliepóxidos conocidos, por ejemplo, epoxi-novolacas.

El grupo o grupos epóxido se hacen reaccionar con un compuesto que comprende un grupo ácido orgánico seleccionado de hidroxilácidos que tienen al menos un grupo ácido orgánico y al menos un grupo hidroxilo y, particularmente cuando se usan monoepóxidos, poliácidos que comprenden una pluralidad de grupos de ácido orgánico y que pueden o no incluir grupos hidroxilo y cualquier combinación de estos. El uso de un hidroxilácido o poliácido proporcionará una pluralidad de grupos hidroxilo. Los hidroxilácidos útiles incluyen ácido dimetilolpropiónico, ácido hidroxipiválico, ácido málico, ácido tartárico y ácido cítrico. Los poliácidos útiles incluyen ácido tricarbálico, ácido adípico, ácido azelaico, anhídrido trimelítico, bisfenol F y bisfenol A. La reacción que utiliza un hidroxilácido se realiza preferiblemente sin catalizador, de modo que se minimiza la reacción no deseada de los grupos hidroxilo con los grupos epoxi. La apertura de anillo del anillo de oxirano de un compuesto epóxido por un ácido carboxílico da como resultado una estructura de hidroxí éster.

En varias realizaciones, el poliol puede ser el producto de reacción de (a) un compuesto con un peso molecular de hasta 1.000 que tiene al menos dos grupos glicidilo y (b) un compuesto con un peso molecular de hasta 1.000, que tiene un grupo hidroxilo o carboxilo, o que tiene un grupo carboxilo y uno o más grupos hidroxilo. De 0,95 a 1,05 moles de compuesto (b) se hacen reaccionar por cada equivalente de grupos glicidilo del compuesto (a).

El compuesto de poliglicidilo es preferiblemente alifático, más preferiblemente cicloalifático. El compuesto de poliglicidilo tiene preferiblemente de 2 a 4 grupos glicidilo, y más preferiblemente 2 grupos glicidilo. Los compuestos de poliglicidilo son ésteres de glicidilo, particularmente ésteres de diglicidilo. En particular, el compuesto de poliglicidilo se puede seleccionar entre éster diglicidílico del ácido hexahidroftálico, éster diglicidílico del ácido succínico y combinaciones de estos. El compuesto de poliglicidilo tiene preferiblemente un peso molecular de 200 a

500, más preferiblemente de 300 a 400. El compuesto de poliglicidilo se hace reaccionar con un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y/o ácido carboxílico. El grupo hidroxilo y/o ácido carboxílico está unido preferiblemente a un átomo de carbono alifático. Particularmente preferiblemente, el compuesto que tiene el grupo hidroxilo y/o ácido carboxílico es alifático. Cuando el compuesto tiene un grupo ácido carboxílico, el compuesto puede tener de uno a aproximadamente cuatro grupos hidroxilo. Es posible en ese caso evitar la polimerización porque el grupo ácido reacciona a una velocidad mayor que el grupo o grupos hidroxilo. Los ejemplos particulares de compuestos adecuados que se hacen reaccionar con el compuesto de poliglicidilo incluyen, sin limitación, monoalcoholes tales como octanol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol y ciclohexanol; ácidos monocarboxílicos tales como ácido octanoico, ácido nonanoico, ácido esteárico y ácido ciclohexanoico; y ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido dimetilolpropiónico; así como combinaciones de estos compuestos. El compuesto con función hidroxilo y/o carboxilo tiene un peso molecular de hasta 1.000, preferiblemente de 60 a 500, y más preferiblemente de 100 a 300.

La reacción se puede llevar a cabo con una relación de 0,95 a 1,05 moles del compuesto con función hidroxilo y/o carboxilo por cada equivalente de grupos glicidilo del compuesto de poliglicidilo. Así, en promedio, solo un grupo carboxilo o hidroxilo de cada compuesto reacciona con un grupo glicidilo. Se puede emplear un catalizador para la reacción, por ejemplo aminas terciarias tales como trietilamina. Se pueden usar condiciones de reacción típicas para tales reacciones y reacciones de esterificación. El polioli formado tiene preferiblemente un peso molecular de 200 a 1000, más preferiblemente de 300 a 900, e incluso más preferiblemente de 400 a 800.

En otras realizaciones, el material con función hidroxilo que es transcarbamado o transcarbamoilado puede ser un polímero, tal como un polioli poliésterico, un poliéter polioli, un polihidroxi policarbonato, un poliuretano polioli, un polivinilo polioli, particularmente un polioli polimérico acrílico (poliacrilato), polihidroxi poliesteramidas, un polioli de polisiloxano, o un polihidroxi politioéter. Los polímeros acrílicos o los polímeros de poliácrilato pueden ser copolímeros tanto de monómeros acrílicos como metacrílicos, así como otros monómeros de vinilo copolimerizables. El término "(met)acrilato" se usa por conveniencia para designar uno o ambos acrilato y metacrilato, y el término "(met)acrílico" se usa por conveniencia para designar uno o ambos entre acrílico y metacrílico.

Se pueden usar éteres oligoméricos y polímeros, que incluyen dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, pentaetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilenglicoles lineales y ramificados, polipropilenglicoles y copolímeros de bloque de óxido de polietileno-co-óxido de propileno). Se pueden obtener otros polioles poliméricos haciendo reaccionar un iniciador de polioli, por ejemplo, un diol como el 1,3-propanodiol o etileno o propilenglicol o un polioli como el trimetilolpropano o pentaeritritol, con un reactivo de extensión de cadena de lactona u óxido de alquileo. Las lactonas cuya cadena puede ser abierta por un hidrógeno activo son bien conocidas en la técnica. Los ejemplos de lactonas adecuadas incluyen, sin limitación, ϵ -caprolactona, γ -caprolactona, β -butirolactona, β -propiolactona, γ -butirolactona, α -metil- γ -butirolactona, β -metil- γ -butirolactona, γ -valerolactona, δ -valerolactona, γ -decanolactona, δ -decanolactona, γ -lactona nonanoica, γ -lactona octanoica, y combinaciones de estos. En una realización preferida, la lactona es ϵ -caprolactona. Catalizadores útiles incluyen los mencionados anteriormente para la síntesis de poliéster. Alternativamente, la reacción puede iniciarse formando una sal de sodio del grupo hidroxilo en las moléculas que reaccionarán con el anillo de lactona. Pueden obtenerse polioles poliéstericos similares haciendo reaccionar moléculas iniciadoras de polioli con hidroxiaácidos, tales como ácido 12-hidroxisteárico.

En otras realizaciones, un compuesto iniciador de polioli se puede hacer reaccionar con un compuesto que contiene oxirano para producir un diol de poliéter para usar en la polimerización de elastómero de poliuretano. Los segmentos del polímero de óxido de alquileo incluyen, sin limitación, los productos de polimerización de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de 1,2-ciclohexeno, óxido de 1-buteno, óxido de 2-buteno, óxido de 1-hexeno, óxido de terc-butiletileno, fenil glicidil éter, óxido de 1-deceno, óxido de isobutileno, óxido de ciclopenteno, óxido de 1-penteno y combinaciones de estos. El compuesto que contiene oxirano se selecciona preferiblemente de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, tetrahidrofurano y combinaciones de estos. La polimerización de óxido de alquileo es típicamente catalizada por bases. La polimerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, cargando el compuesto iniciador con la función hidroxilo y una cantidad catalítica de compuesto cáustico, tal como hidróxido de potasio, metóxido de sodio o terc-butóxido de potasio, y agregando el óxido de alquileo a una velocidad suficiente para mantener el monómero disponible para la reacción. Dos o más monómeros de óxido de alquileo diferentes pueden copolimerizarse aleatoriamente por adición coincidente o polimerizarse en bloques por adición secuencial. Se prefieren los homopolímeros o copolímeros de óxido de etileno u óxido de propileno. El tetrahidrofurano se puede polimerizar mediante una reacción catiónica de apertura de anillo utilizando contraiones tales como SbF_6^- , AsF_6^- , PF_6^- , SbCl_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , FSO_3^- , y ClO_4^- . La iniciación es por formación de un ión oxonio terciario. El segmento de politetrahidrofurano puede prepararse como un "polímero viviente" y terminarse por reacción con el grupo hidroxilo de un diol tal como cualquiera de los mencionados anteriormente. El politetrahidrofurano también se conoce como politetrametilen éter glicol (PTMEG). Cualquiera de los polioles mencionados anteriormente puede emplearse como iniciador de polioli y extenderse de esta manera.

Los ejemplos no limitativos de polioles de policarbonato adecuados que podrían usarse incluyen los preparados por la reacción de polioles con carbonatos de dialquilo (tales como carbonato de dietilo), carbonato de difenilo o dioxolanonas (tales como carbonatos cíclicos que tienen anillos de cinco y seis miembros) en presencia de catalizadores como metales alcalinos, catalizadores de estaño o compuestos de titanio. Los polioles útiles incluyen,

sin limitación, cualquiera de los ya mencionados. Los policarbonatos aromáticos se preparan generalmente a partir de la reacción de bisfenoles, por ejemplo, bisfenol A, con fosgeno o carbonato de difenilo. Los policarbonatos alifáticos pueden ser preferidos por una mayor resistencia al amarillamiento, particularmente cuando el material con la función carbamato se usa en un OEM automotriz o una capa superior de repintado.

- 5 Los polioles poliéstericos que se pueden usar como el material con función hidroxilo que es transcarbamado se pueden preparar haciendo reaccionar: (a) ácidos policarboxílicos o sus derivados esterificables, junto si se desea, con ácidos monocarboxílicos, (b) polioles, juntos si se desea, con monooles, y (c) si se desea, otros componentes de modificación. Los ejemplos no limitantes de ácidos policarboxílicos y sus derivados esterificables incluyen ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácidos haloftálicos tales como ácido tetracloroftálico o tetrabromoftálico, ácido adipico, ácido glutárico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido cíclico, ácido piromelítico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclohexano-dicarboxílico, ácido 1,4-ciclohexano-dicarboxílico, ácido 4-metilhexahidroftálico, ácido endometilentetrahidroftálico, ácido triciclodecano-dicarboxílico, ácido endoetilenhexahidroftálico, ácido canfórico, ácido ciclohexanotetracarboxílico y ácido ciclobutanotetracarboxílico. Los ácidos policarboxílicos cicloalifáticos pueden emplearse en su forma *cis* o en su forma *trans* o como una mezcla de las dos formas. Los derivados esterificables de estos ácidos policarboxílicos incluyen sus ésteres simples o múltiples con alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o hidroxialcoholes que tienen hasta 4 átomos de carbono, preferiblemente el metil y etil éster, así como los anhídridos de estos ácidos policarboxílicos, donde ellos existan. Los ejemplos no limitantes de ácidos monocarboxílicos adecuados que pueden usarse junto con los ácidos policarboxílicos incluyen ácido benzoico, ácido terc-butilbenzoico, ácido láurico, ácido isonanoico y ácidos grasos de aceites naturales. Los ejemplos no limitantes de polioles adecuados incluyen cualquiera de los ya mencionados anteriormente, como etilenglicol, butilenglicol, neopentilglicol, propanodiol, butanodiol, hexanodiol, dietilenglicol, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilpentanodiol, etilbutilpropanodiol ditrimetilopropano, trimetiloletano, trimetilopropano, glicerol, pentaeritrol, dipentaeritrol, isocianato de tris-hidroxietilo, polietilenglicol, polipropilenglicol. Los ejemplos no limitantes de monoalcoholes que pueden usarse junto con los polioles incluyen butanol, octanol, alcohol laurílico y fenoles etoxilados y propoxilados. Los ejemplos no limitantes de componentes modificadores adecuados incluyen compuestos que contienen un grupo que es reactivo con respecto a los grupos funcionales del poliéster, incluyendo poliisocianatos y/o compuestos diepóxido, y también, si se desea, compuestos de monoisocianatos y/o monoepóxido. La polimerización del poliéster puede llevarse a cabo por métodos estándar conocidos. Esta reacción se lleva a cabo convencionalmente a temperaturas de entre 180 y 280°C, en presencia, si se desea, de un catalizador de esterificación apropiado. Los catalizadores típicos para la polimerización de esterificación son ácidos protónicos, ácidos de Lewis, alcóxidos de titanio y óxidos de dialquilestaño, por ejemplo octanoato de litio, óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, ácido p-toluenosulfónico a reflujo con pequeñas cantidades de un disolvente adecuado como agente de arrastre tal como un hidrocarburo aromático, por ejemplo xileno, o un hidrocarburo (ciclo)alifático, por ejemplo ciclohexano.
- 35 Los poliuretanos que tienen grupos funcionales hidroxilo también son bien conocidos en la técnica. Ejemplos de polioles de poliuretano adecuados incluyen poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos y policarbonato-poliuretanos, que incluyen, sin limitación, poliuretanos polimerizados usando como reactivos diol poliméricos, poliéteres y poliésteres incluyendo poliésteres de policaprolactona o dioles de policarbonato. Estos poliuretanos basados en dioles poliméricos se preparan por reacción del diol polimérico (diol de poliéster, diol de poliéter, diol de policaprolactona, diol de politetrahidrofurano o diol de policarbonato), uno o más poliisocianatos y, opcionalmente, uno o más compuestos de extensión de cadena. Los compuestos de extensión de cadena, como se está utilizando el término, son compuestos que tienen dos o más grupos funcionales, preferiblemente dos grupos funcionales, reactivos con grupos isocianato, tales como los dioles, aminoalcoholes y diaminas. Preferiblemente, el poliuretano a base de diol polimérico es sustancialmente lineal (es decir, sustancialmente todos los reactivos son difuncionales).
- 45 Los diisocianatos utilizados en la fabricación de polioles de poliuretano pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Los compuestos de diisocianato útiles incluyen, sin limitación, diisocianato de isofozona (IPDI), isocianato de metilen-bis-4-ciclohexilo (H12MDI), diisocianato de ciclohexilo (CHDI), diisocianato de m-tetrametil xileno (m-TMXDI), diisocianato de p-tetrametil xileno (p-TMXDI), diisocianato de 4,4'-metilen difenilo (MDI, también conocido como diisocianato de 4,4'-difenilmetano), diisocianato de 2,4-tolueno o 2,6-tolueno (TDI), diisocianato de etileno, 1,2-diisocianatopropano, 1,3-diisocianatopropano, 1,6-diisocianatohexano (diisocianato de hexametileno o HDI), diisocianato de 1,4-butileno, diisocianato de lisina, diisocianato de meta-xilileno y diisocianato de parixilileno, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de 4-cloro-1,3-fenileno, diisocianato de 1,5-tetrahidro-naftaleno, diisocianato de 4,4'-dibencilo y diisocianato de xilileno (XDI), y combinaciones de estos. Entre los ejemplos no limitativos de poliisocianatos de una función superior que pueden usarse en cantidades limitadas para producir poliuretanos termoplásticos ramificados (opcionalmente junto con alcoholes monofuncionales o isocianatos monofuncionales) se incluyen triisocianato de 1,2,4-benceno, triisocianato de 1,3,6-hexametileno, triisocianato de 1,6,11-undecano, triisocianato de bicicloheptano, trifenilmetano-4,4',4''-triisocianato, isocianuratos de diisocianatos, biurets de diisocianatos, alofanatos de diisocianatos y similares.

60 En varias realizaciones, el diol polimérico tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de al menos 500, más preferiblemente al menos 1.000, e incluso más preferiblemente al menos 1.800 y un peso molecular promedio en peso de hasta 10.000, pero los dioles poliméricos que tienen pesos moleculares promedio en peso de

hasta 5.000, especialmente hasta 4.000, también pueden ser los preferidos. El diol polimérico tiene ventajosamente un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 500 a 10.000, preferiblemente de 1.000 a 5.000, y más preferiblemente de 1.500 a 4.000. Los pesos moleculares promedio en peso pueden determinarse mediante la norma ASTM D-4274.

5 La reacción del poliisocianato, diol polimérico y diol u otro agente de extensión de cadena se lleva a cabo típicamente a una temperatura elevada en presencia de un catalizador adecuado, por ejemplo aminas terciarias, sales de zinc y sales de manganeso. La relación de diol polimérico, tal como diol de poliéster, con respecto al
10 extendedor puede variar dentro de un intervalo relativamente amplio dependiendo en gran medida de la dureza o flexibilidad deseada del elastómero de poliuretano final. Por ejemplo, la proporción equivalente de diol de poliéster a extendedor puede estar dentro del intervalo de 1:0 a 1:12 y, más preferiblemente, de 1:1 a 1:8. Preferiblemente, el o los diisocianatos empleados se dosifican de manera tal que la relación global de equivalentes de isocianato a equivalentes de materiales que contienen hidrógeno activo está dentro del intervalo de 1:1 a 1:1,05, y más preferiblemente, de 1:1 a 1:1,02. Los segmentos de diol polimérico típicamente son de 35% a 65% en peso del polímero de poliuretano, y preferiblemente de 35% a 50% en peso del polímero de poliuretano.

15 Polivinil polioles, tales como polímeros acrílicos de polioliol (poliacrilato) que se pueden usar como material con función hidroxilo que es transcarbamado, se pueden preparar polimerizando uno o más monómeros con función hidroxilo, etilénicamente insaturados con uno o más de otros monómeros etilénicamente insaturados. Ejemplos adecuados de mo etilénicamente insaturado con la función hidroxilo

20 Los monómeros que contienen hidroxilo incluyen hidroxialquil ésteres de ácido acrílico o metacrílico. Los ejemplos no limitantes de monómeros con función hidroxilo incluyen (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilatos de hidroxipropilo, (met)acrilatos de hidroxibutilo, (met)acrilatos de hidroxihexilo, mono(met)acrilato de propilenglicol, (met)acrilato de 2,3-dihidroxipropilo, mono(met)acrilato de pentaeritritol, mono(met)acrilatos de polipropilenglicol, mono(met)acrilatos de polietilenglicol, productos de reacción de éstos con épsilon-caprolactona, y otros
25 (met)acrilatos de hidroxialquilo que tienen grupos alquilo lineales o ramificados de hasta 10 carbonos, y mezclas de estos, donde el término "(met)acrilato" indica uno o ambos de los ésteres de metacrilato y acrilato. En general, se incluye en el polímero al menos 5% en peso de monómero con función hidroxilo. Los ejemplos de realizaciones incluyen hasta un 15% en peso de monómero con función hidroxilo en el polímero. La persona experta en la técnica apreciará que los grupos hidroxilo en un polímero de vinilo tal como un polímero acrílico pueden generarse por otros medios, tales como, por ejemplo, la apertura del anillo de un grupo glicídilo, por ejemplo a partir de metacrilato de glicídilo copolimerizado, por un ácido orgánico o una amina. La función hidroxilo también se puede introducir a través
30 de compuestos de tio-alcohol, que incluyen, sin limitación, 3-mercapto-1-propanol, 3-mercapto-2-butanol, 11-mercapto-1-undecanol, 1-mercapto-2-propanol, 2-mercaptoetanol, 6-mercapto-1-hexanol, alcohol 2-mercaptobencílico, 3-mercapto-1,2-propanodiol, 4-mercapto-1-butanol, y combinaciones de estos. Cualquiera de estos métodos puede usarse para preparar un polímero acrílico útil con función hidroxilo.

35 Los ejemplos de comonómeros adecuados que pueden usarse incluyen, sin limitación, ácidos monocarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados que contienen de 3 a 5 átomos de carbono tales como ácidos acrílico, metacrílico y crotonico y los ésteres de alquilo y cicloalquilo, nitrilos y amidas de ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotonico; ácidos dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados que contienen de 4 a 6 átomos de carbono y los anhídridos, monoésteres y diésteres de esos ácidos; ésteres vinílicos, éteres vinílicos, vinil cetonas y compuestos vinílicos
40 alifáticos aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos representativos de ésteres adecuados de ácidos acrílico, metacrílico y crotonico incluyen, sin limitación, aquellos ésteres de reacción con alcoholes alifáticos saturados que contienen de 1 a 20 átomos de carbono, tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, hexilo, 2-etilhexilo, dodecilo, 3,3,5-trimetilhexilo, estearilo, laurilo, ciclohexilo, ciclohexilo sustituido con alquilo, ciclohexilo sustituido con alcanol, tal como 2-terc-butilo y 4-terc-butil ciclohexilo, 4-ciclohexil-1-butilo, 2-terc-butilciclohexilo, 4-terc-butil ciclohexilo, 3,3,5,5-tetrametil ciclohexilo, tetrahidrofurfurilo, y acrilatos de isobornilo, metacrilatos y crotonatos; ácidos dialcanoicos insaturados y anhídridos tales como los ácidos y anhídridos tales como fumárico, maleico, ácidos itacónico y anhídridos y sus mono y diésteres con alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, isobutanol y terc-butanol, como anhídrido maleico, dimetil éster de ácido maleico y monohexil éster del ácido maleico; acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinil etil éter y vinil etil cetona; estireno, α -
45 metilestireno, vinil tolueno, 2-vinil pirrolidona y p-terc-butilestireno.

El polímero acrílico se puede preparar usando técnicas convencionales, tales como calentando los monómeros en presencia de un agente iniciador de la polimerización y opcionalmente un agente de transferencia de cadena. La polimerización se puede llevar a cabo en solución, por ejemplo.

55 Los iniciadores típicos son peróxidos orgánicos tales como peróxidos de dialquilo tales como peróxido de di-t-butilo, peroxiésteres tales como terc-butil peroxi 2-etilhexanoato de t-butilo y peracetato de t-butilo, peroxidicarbonatos, peróxidos de diacilo, hidroperóxidos tales como hidroperóxido de t-butilo, y peroxicetales; compuestos azo tales como 2,2'-azobis(2-metilbutanonitrilo) y 1,1'-azo-bis(ciclohexanocarbonitrilo); y combinaciones de estos. Los agentes típicos de transferencia de cadena son mercaptanos tales como octil mercaptano, n o terc-dodecil mercaptano;

compuestos halogenados, ácido tiosalicílico, ácido mercaptoacético, mercaptoetanol y los otros alcoholes tiol ya mencionados, y alfa metil estireno dimérico.

La reacción se lleva a cabo normalmente a temperaturas de 20°C a 200°C. La reacción se puede realizar convenientemente a la temperatura a la que el disolvente o la mezcla de disolventes entra en reflujo, aunque con un control adecuado se puede mantener una temperatura por debajo del reflujo. El iniciador debe elegirse para que coincida con la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, de modo que la semivida del iniciador a esa temperatura preferiblemente no sea más de aproximadamente treinta minutos. Detalles adicionales de la polimerización por adición en general y de la polimerización de mezclas que incluyen monómeros de (met)acrilato están fácilmente disponibles en la técnica de polímeros. El disolvente o la mezcla de disolventes generalmente se calienta a la temperatura de reacción y los monómeros y el o los iniciadores se agregan a una velocidad controlada durante un período de tiempo, generalmente entre 2 y 6 horas. Un agente de transferencia de cadena o un disolvente adicional puede ser alimentado también a una velocidad controlada durante este tiempo. La temperatura de la mezcla se mantiene durante un período de tiempo para completar la reacción. Opcionalmente, se puede agregar un iniciador adicional para asegurar la conversión completa.

Un polioli de polisiloxano puede prepararse hidrosililando un polisiloxano que contiene hidruros de silicio con un alcohol de alqueniil polioxialquileno que contiene dos o tres grupos hidroxilo primario terminales, por ejemplo, alcoholes de polioxialquileno alílicos tales como monoalil éter de trimetilopropano y monoalquil éter de pentaeritritol.

Transcarbamación

El acetilacetato de zirconio se usa en una cantidad de al menos 0,25% en peso. La cantidad de acetilacetato de zirconio dependerá, al menos en parte, de que el material hidroxilo sea transcarbamado y las concentraciones de los grupos hidroxilo y los grupos carbamato del compuesto de carbamato en el medio de reacción y se pueden optimizar para reactivos específicos y condiciones de reacción mediante experimentación directa. Por ejemplo, en la transcarbamación de un diol C36 (basado en un ácido graso dimérico), el acetilacetato de zirconio se puede usar en una cantidad de 0,25% en peso a 0,59% en peso; una cantidad útil típica para esta reacción es del 0,29% en peso. En la transcarbamación de un copolímero acrílico con función hidroxilo, el acetilacetato de zirconio se puede usar en una cantidad de 0,9% en peso a 1,4% en peso; una cantidad útil típica para esta reacción es 1,1% en peso. Los porcentajes en peso de acetilacetato de zirconio utilizados se basan en cada caso en el peso total del material con función hidroxilo y el compuesto de carbamato.

La transcarbamación se lleva a cabo preferiblemente en ausencia de oxígeno, por ejemplo, bajo una atmósfera de nitrógeno. La capa de nitrógeno puede eliminarse a medida que la temperatura comienza a aproximarse al reflujo, siempre que el nitrógeno se reanude una vez que se pierda el reflejo. El recipiente de reacción debe estar equipado con equipos adecuados de agitación, calentamiento y enfriamiento, así como con un condensador de reflujo que condense los constituyentes volátiles, por ejemplo, el disolvente y el producto derivado del alcohol de la reacción de transcarbamación. También se puede incluir una trampa o algún otro dispositivo para eliminar el producto derivado del alcohol. La reacción de transcarbamación puede usar tolueno para ayudar a eliminar el subproducto y puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de 125°C a 136°C, preferiblemente al menos 129°C o al menos 131°C y hasta 134°C. La temperatura óptima para la reacción de transcarbamación se puede determinar mediante una experimentación directa y depende de factores, como debe esperarse, tales como la temperatura, las concentraciones de reactivos y la solubilidad en el sistema disolvente particular. Se deben evitar los ácidos minerales como el ácido fosfórico. Como puede esperarse, puede ser necesario alcanzar una cierta temperatura mínima para que la reacción progrese a la velocidad deseada.

El progreso de la reacción de transcarbamación se puede llevar a cabo controlando el número de hidroxilo del material con función hidroxilo o controlando la cantidad del alcohol como subproducto (por ejemplo, metanol de metil carbamato) recolectado. A diferencia de los catalizadores de estaño, que promueven las reacciones secundarias, la catálisis con acetilacetato de zirconio es específica de la reacción de transcarbamación, y la cantidad de alcohol como subproducto (por ejemplo, metanol cuando se usa metil carbamato) coincide con la cantidad esperada a partir de la titulación del número de hidroxilo del material transcarbamado. De manera similar, es posible realizar etapas térmicas adicionales, por ejemplo, extracción por vacío para eliminar los compuestos volátiles orgánicos del producto con función carbamato, sin el acetilacetato de zirconio que cataliza las reacciones secundarias no deseadas, en contraste con la prevalencia de dichas reacciones secundarias cuando se utilizan catalizadores de estaño para catalizar la transcarbamación. La reacción de transcarbamación catalizada con acetilacetato de zirconio proporciona una conversión de al menos el 80% del reemplazo teórico total de grupos hidroxilo con grupos carbamato cuando el alcohol como subproducto (por ejemplo, metanol) se elimina a medida que se forma, dependiendo de la temperatura de la reacción, el tiempo de la reacción, y las concentraciones de los grupos hidroxilo, del compuesto de carbamato y del acetilacetato de zirconio.

Es posible hacer reaccionar los grupos hidroxilo del compuesto de carbamato en presencia de acetilacetato de zirconio durante la preparación de una resina o durante una reacción de polimerización, en particular cuando la etapa de preparación o polimerización no depende de una reacción del grupo hidroxilo. Por ejemplo, en una última

etapa de preparación de una resina dendrítica o hiperramificada en la que se utiliza la escisión del acetal o una reacción final de un compuesto con función epóxido con grupos carboxilo para generar grupos hidroxilo, los compuestos de carbamato y el acetilacetato de zirconio podrían cargarse al reactor durante tal etapa final para introducir el grupo carbamato tras la formación del grupo hidroxilo. También en el caso de la polimerización de un copolímero de adición, en el que un monómero que porta grupos hidroxilo, el compuesto de carbamato y el acetilacetato de zirconio se pueden introducir en el reactor antes o con el monómero hidroxilo. Esto permite que parte o toda la transcarbamación se complete en el momento en que finaliza la conversión inicial del monómero. Los compuestos de carbamato y el acetilacetato de zirconio también podrían introducirse en un punto de tiempo en que la mezcla de monómeros se introduce en el reactor o después de que todos los monómeros se hayan introducido en el reactor.

Las reacciones de polimerización y transcarbamación se llevan a cabo en un disolvente orgánico o mezcla de disolventes orgánicos que es inerte hacia los monómeros utilizados. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno, xileno, mesitileno, 2, 3 o 4-etiltolueno, naftas, así como hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos de alto punto de ebullición, por ejemplo, varias bencinas minerales, trementina mineral, tetralina y decalina, y también cetonas, individualmente o como mezclas.

Composiciones de recubrimiento

Los materiales con función carbamato del producto pueden formularse en una composición de recubrimiento curable. Una composición de este tipo puede curarse mediante una reacción del material o materiales con función carbamato con un agente de curado que es un compuesto que tiene una pluralidad de grupos funcionales que son reactivos con los grupos carbamato en el polímero. Dichos grupos reactivos incluyen grupos activos metilol, metilalcoxi o butilalcoxi en agentes de reticulación de aminoplastos. Los aminoplastos, o resinas amino, se divulgan en la Encyclopedia of Polymer Science and Technology vol. 1, páginas 752-789 (1985). Se obtiene un aminoplasto por reacción de un nitrógeno activado con un aldehído de peso molecular más bajo, opcionalmente con una reacción adicional con un alcohol (preferiblemente un monoalcohol con uno a cuatro átomos de carbono tal como metanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, etc.) para formar un grupo éter. Los ejemplos preferidos de nitrógenos activados son aminas activadas tales como melamina, benzoguanamina, ciclohexilcarboguanamina y acetoguanamina; ureas, incluyendo la urea misma, tiourea, etilenurea, dihidroxi-etilenurea y guanilurea; glicolurilo; amidas, tales como dicianidamida; y compuestos funcionales carbamato que tienen al menos un grupo carbamato primario o al menos dos grupos carbamato secundarios. El nitrógeno activado reacciona con un aldehído de menor peso molecular. El aldehído se puede seleccionar entre formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído, benzaldehído u otros aldehídos usados para fabricar resinas aminoplásticas, aunque se prefieren formaldehído y acetaldehído, especialmente formaldehído. Los grupos de nitrógeno activado están al menos parcialmente alquilolados con el aldehído, y pueden estar completamente alquilolados; preferiblemente, los grupos de nitrógeno activados están completamente alquilolados. La reacción puede ser catalizada por un ácido, por ejemplo, como se enseña en la patente de Estados Unidos No. 3.082.180.

Los grupos alquilol opcionales formados por la reacción del nitrógeno activado con aldehído se pueden eterificar parcial o totalmente con uno o más alcoholes monofuncionales. Los ejemplos adecuados de los alcoholes monofuncionales incluyen, sin limitación, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, alcohol terc-butílico, alcohol bencílico, y así sucesivamente. Se prefieren los alcoholes monofuncionales que tienen de uno a cuatro átomos de carbono y mezclas de estos. La eterificación se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante los procedimientos divulgados en las patentes de Estados Unidos Nos 4.105.708 y 4.293.692. El aminoplasto puede estar al menos parcialmente eterificado, y en diversas realizaciones, el aminoplasto está completamente eterificado. Por ejemplo, los compuestos aminoplastos pueden tener una pluralidad de grupos metilol y/o metilol, butilol o alquilol eterificados, que pueden estar presentes en cualquier combinación y junto con hidrógenos nitrogenados no sustituidos. Ejemplos de compuestos de agentes de curado adecuados incluyen, sin limitación, resinas de melamina formaldehído, que incluyen resinas de melamina monoméricas o poliméricas y resinas de melamina parcial o totalmente alquiladas, y resinas de urea (por ejemplo, metilol ureas tales como resina de urea formaldehído y alcoxi ureas tales como resina de urea formaldehído butilada). Un ejemplo no limitante de una resina de melamina-formaldehído completamente eterificada es la hexametoximetil melamina.

Los grupos alquilol son capaces de reaccionar consigo mismos para formar materiales oligoméricos y poliméricos. Los materiales útiles se caracterizan por un grado de polimerización. Para resinas de melamina formaldehído, se prefiere usar resinas que tengan un peso molecular promedio en número menor que 2.000, más preferiblemente menor que 1.500, e incluso más preferiblemente menor que 1.000.

Una composición de recubrimiento que incluye los materiales con función carbamato del producto y los agentes de reticulación de aminoplastos puede incluir además un catalizador ácido fuerte para mejorar la reacción de curado. Tales catalizadores son bien conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, ácido p-toluensulfónico, ácido dinonilnaftaleno disulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, fosfato de ácido fenílico, maleato de monobutilo, fosfato de butilo y éster de hidroxifosfato. Los catalizadores ácidos fuertes a menudo se bloquean, por ejemplo, con una amina.

La cantidad de los materiales con función carbamato del producto y el reticulante de aminoplasto en la composición de recubrimiento puede variar ampliamente y es típicamente del 8% al 20% en peso, preferiblemente del 10% al 16% en peso, del material o materiales con función carbamato del producto con base en el peso total de los materiales con función carbamato del producto y reticulante de aminoplasto.

5 Se puede utilizar opcionalmente un disolvente en las composiciones de recubrimiento. Aunque la composición de recubrimiento puede formularse, por ejemplo, en forma de polvo, a menudo es deseable que la composición esté en un estado sustancialmente líquido, lo que se puede lograr con el uso de un disolvente para disolver o dispersar el material o materiales con función carbamato del producto y el reticulante de aminoplasto. En general, dependiendo de las características de solubilidad de los componentes, el disolvente puede ser cualquier disolvente orgánico y/o
10 agua. En una realización preferida, el disolvente es un disolvente orgánico polar. Más preferiblemente, el disolvente es un disolvente alifático polar o un disolvente aromático polar. Aún más preferiblemente, el disolvente es una cetona, éster, acetato, amida aprótica, sulfóxido aprótico o amina aprótica. Los ejemplos de disolventes útiles incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de n-amilo, acetato de etilenglicol butil éter, acetato de propilenglicol monometil éter, xileno, N-metilpirrolidona, o mezclas de hidrocarburos aromáticos. En otra realización preferida, los materiales con función carbamato del producto y el reticulante de aminoplasto se dispersan en agua o una mezcla de agua con pequeñas cantidades de co-disolventes orgánicos solubles en agua o miscibles. El disolvente presente en la composición de recubrimiento está preferiblemente en una cantidad de 0,01 por ciento en peso a 99 por ciento en peso, preferiblemente de 10 por ciento en peso a 60 por ciento en peso, y más preferiblemente de 30 por ciento en peso a 50 por ciento en peso. El disolvente o mezcla de disolventes puede estar compuesto de hidrocarburos aromáticos tales como 1,2,4-trimetilbenceno, mesitileno, xileno, propilbenceno e isopropilbenceno. Un ejemplo de una mezcla de disolvente adecuada que comprende hidrocarburos aromáticos es la nafta disolvente. El disolvente también puede estar compuesto de hidrocarburos alifáticos, cetonas tales como acetona, metil etil cetona o metil amil cetona, ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de pentilo o etil etoxi propionato, éteres o mezclas de los disolventes mencionados anteriormente. Ejemplos de tales disolventes son hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, tales como tolueno, xileno, disolvente nafta y alcoholes minerales, cetonas, tales como acetona, metil etil cetona o metil amil cetona, ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de pentilo o etoxipropionato de etilo, éteres tales como glicol éteres tales como propilenglicol monometil éter, alcoholes tales como etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol y terc-butanol, compuestos que contienen nitrógeno tales como N-metilpirrolidona y N-etilpirrolidona, y combinaciones de estos.
30

Quando las composiciones de recubrimiento se formulan como capas superiores de recubrimiento base, capas superiores monocapa o imprimadores, contienen pigmentos y rellenos, incluidos los pigmentos de efecto especial. Los ejemplos no limitativos de pigmentos de efecto especial que pueden utilizarse en las capas de recubrimiento de base y de recubrimiento de capa superior monocapa incluyen pigmentos en escamas de efecto metálico, nacarado y de color variable. Los colores de la capa de acabado metálico (incluidos los nacarados y los colores variables) se producen utilizando uno o más pigmentos en escamas especiales. Los colores metálicos se definen generalmente como colores que tienen efectos gonio aparentes. Por ejemplo, el documento F284 de la American Society of Testing Methods (ASTM) define al metal como "perteneiente a la apariencia de un material gonio aparente que contiene escamas metálicas". Los colores de la capa de base metálica se pueden producir usando pigmentos en escamas metálicas como pigmentos en escamas de aluminio, pigmentos de escamas de aluminio recubiertas, pigmentos de escamas de cobre, pigmentos en escamas de zinc, pigmentos en escamas de acero inoxidable y pigmentos en escamas de bronce y/o usando pigmentos en escamas nacaradas, incluyendo micas tratadas como pigmentos de mica recubiertas con dióxido de titanio y pigmentos de mica recubiertas de óxido de hierro para producir los recubrimientos con apariencia diferente (grado de reflectancia o color) cuando se observan desde diferentes ángulos. Las escamas metálicas pueden ser de tipo hojuelas de maíz, lenticulares o resistentes a la circulación; las micas pueden ser de tipo natural, sintético o de óxido de aluminio. Los pigmentos en escama no se aglomeran y no se muelen bajo cizallamiento alto porque la cizalla alta rompería o doblaría las escamas o su morfología cristalina, disminuyendo o destruyendo los efectos gonio aparentes. Los pigmentos en escamas se dispersan satisfactoriamente en un componente aglutinante agitando bajo cizallamiento bajo. El pigmento o pigmentos en escamas se pueden incluir en la composición de recubrimiento con alto contenido de sólidos en una cantidad de 0,01% en peso a 0,3% en peso o 0,1% en peso a 0,2% en peso, en cada caso basado en el peso total de aglomerante. Los ejemplos no limitativos de pigmentos comerciales en escamas incluyen los pigmentos PALIOCROME®, disponibles a través de BASF Corporation.
50

Los ejemplos no limitantes de otros pigmentos y rellenos adecuados que pueden utilizarse en composiciones de recubrimiento de capa base y capa superior monocapa incluyen pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, sulfato de bario, negro de carbón, ocre, siena, madera, hematita, limonita, óxido de hierro rojo, óxido de hierro rojo transparente, óxido de hierro negro, óxido de hierro marrón, verde de óxido de cromo, cromato de estroncio, fosfato de zinc, sílices tales como sílice pirógena, carbonato de calcio, talco, baritas, ferrocianuro de amonio férrico (azul de Prusia), y pigmentos ultramarino y orgánicos tales como azo rojos metalizados y no metalizados, rojos de quinacridona y violetas, rojos de perileno, azules y verdes de ftalocianina de cobre, violeta de carbazol, monoarilida y amarillos de diarilida, amarillos de benzimidazolona, naranja de toliolo, naranja de naftol, nanopartículas con base en dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de zirconio, y así sucesivamente. El pigmento o pigmentos se dispersan
60

preferiblemente en una resina o polímero o con un dispersante de pigmento, tal como resinas aglutinantes del tipo ya descrito, de acuerdo con métodos conocidos. En general, el pigmento y resina, polímero o dispersante en dispersión se ponen en contacto bajo un esfuerzo de corte lo suficientemente alto como para romper los aglomerados de pigmento hasta partículas primarias de pigmento y para humedecer la superficie de las partículas de pigmento con la resina, polímero o dispersante en dispersión. La ruptura de los aglomerados y la humectación de las partículas de pigmento primario son importantes para la estabilidad del pigmento y el desarrollo del color. Los pigmentos y rellenos se pueden utilizar en cantidades típicas de hasta el 60% en peso, en función del peso total de la composición de recubrimiento. La cantidad de pigmento utilizado depende de la naturaleza del pigmento y de la profundidad del color y/o la intensidad del efecto que se pretende producir, y también por la dispersabilidad de los pigmentos en la composición de recubrimiento pigmentada. El contenido de pigmento, basado en cada caso en el peso total de la composición de recubrimiento pigmentada, es preferiblemente del 0,5% al 50%, más preferiblemente del 1% al 30%, muy preferiblemente del 2% al 20%, y más particularmente del 2,5% al 10% en peso.

Las composiciones de recubrimiento de capa transparente típicamente no incluyen pigmento, pero pueden incluir una pequeña cantidad de colorantes o rellenos que no afectan indebidamente a la transparencia o claridad deseada de la capa de recubrimiento de capa transparente producida a partir de la composición.

Se pueden incluir agentes aditivos de recubrimiento habituales, deseados adicionales, por ejemplo, tensioactivos, estabilizantes, agentes humectantes, agentes dispersantes, promotores de la adhesión, absorbentes de UV, estabilizadores de luz de aminas impedidas tales como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas; eliminadores de radicales libres; aditivos deslizantes; antiespumantes diluyentes reactivos, del tipo que son de conocimiento común de la técnica anterior; agentes humectantes tales como siloxanos, compuestos de flúor, monoésteres carboxílicos, ésteres fosfóricos, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros, por ejemplo, acrilato de polibutilo o poliuretanos; promotores de adhesión tales como triciclodecanedimetanol; agentes de control de flujo; ayudantes de formación de película tales como derivados de celulosa; aditivos para el control de la reología, tales como los aditivos conocidos a partir de las patentes WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas reticuladas, como se divulga, por ejemplo, en el documento EP-A-0 008 127; filosilicatos inorgánicos tales como silicatos de aluminio-magnesio, filosilicatos de sodio-magnesio y sodio-magnesio-flúor-litio del tipo montmorillonita; sílices tales como Aerosils®; o polímeros sintéticos que contienen grupos iónicos y/o asociativos tales como alcohol polivinílico, poli (met) acrilamida, ácido poli(met) acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido maleico y sus derivados, uretanos o poliacrilatos etoxilados modificados hidrofóbicamente; retardante de llama; etc. La composición de recubrimiento típica incluye uno o una combinación de dichos aditivos.

Las composiciones de recubrimiento pueden recubrirse por cualquiera de una serie de técnicas bien conocidas en el arte. Estas incluyen, por ejemplo, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por cortina. Para paneles de carrocería de automóviles, se prefiere el recubrimiento por pulverización. Las composiciones de recubrimiento de la invención pueden aplicarse mediante cualquiera de los métodos de aplicación típicos, tales como pulverización, recubrimiento con cuchilla, extensión, vertido, inmersión, impregnación, goteo o laminado, por ejemplo. En el curso de dicha aplicación, el sustrato a recubrir puede estar en reposo, con el equipo de aplicación o la unidad moviéndose. Alternativamente, el sustrato a recubrir, en particular una bobina, se puede mover, con la unidad de aplicación en reposo con respecto al sustrato o moviéndose de manera apropiada. Se da preferencia al empleo de métodos de aplicación de pulverización, como la pulverización con aire comprimido, la pulverización sin aire, la rotación a alta velocidad, la aplicación de pulverización electrostática, solo o en combinación con la pulverización en caliente, como la pulverización con aire caliente, por ejemplo.

Las composiciones de recubrimiento y los sistemas de recubrimiento de la invención, especialmente los sistemas de recubrimiento transparente, se emplean en particular en el campo tecnológicamente y estéticamente particularmente exigente del acabado de OEM automotriz y también del repintado de automóviles. Con particular preferencia, las composiciones de recubrimiento de la invención se usan en métodos de recubrimiento de múltiples etapas, particularmente en métodos en los que una película de capa base pigmentada se aplica primero a un sustrato no recubierto o recubierto previamente y después se aplica una película con las composiciones de recubrimiento de la invención. La invención, en consecuencia, también proporciona un efecto de recubrimiento múltiple y/o sistemas de recubrimiento de color que comprenden al menos una capa base pigmentada y al menos una capa transparente dispuesta sobre la misma, en la que la capa transparente se ha producido a partir de la composición de recubrimiento que contiene los materiales con función carbamato del producto como se divulga en la presente memoria.

Cuando la composición de recubrimiento se utiliza como capa transparente de un recubrimiento compuesto de color más transparente, la composición de capa base pigmentada puede ser una composición de recubrimiento que contiene los materiales con función carbamato del producto descrito o puede ser cualquiera de una serie de tipos bien conocidos en la técnica, y no requiere explicación en detalle en el presente documento. Los polímeros conocidos en la técnica que son útiles en composiciones de capa base incluyen acrílicos, vinilos, poliuretanos, policarbonatos, poliésteres, alquidos y polisiloxanos. Los polímeros preferidos incluyen acrílicos y poliuretanos. En

una realización preferida de la invención, la composición de la capa base también utiliza un polímero acrílico con función carbamato. Los polímeros de capa base pueden ser termoplásticos, pero son preferiblemente reticulables y comprenden uno o más tipos de grupos funcionales reticulables. Tales grupos incluyen, por ejemplo, grupos hidroxilo, isocianato, amina, epoxi, acrilato, vinilo, silano y acetoacetato. Estos grupos pueden enmascarse o bloquearse de tal manera que se desbloqueen y estén disponibles para la reacción de reticulación en las condiciones de curado deseadas, generalmente a temperaturas elevadas. Los polímeros de capa base pueden ser autorreticulables o pueden requerir un agente de reticulación separado que sea reactivo con los grupos funcionales del polímero. Cuando el polímero comprende grupos funcionales hidroxilo, por ejemplo, el agente de reticulación puede ser una resina de aminoplasto, isocianato e isocianatos bloqueados (incluidos los isocianuratos), y agentes de reticulación con función ácido o anhídrido.

No solo se pueden usar materiales de capa base que se diluyen en agua, sino también materiales de capa base a base de disolventes orgánicos. Los materiales de capa base adecuados se divulgan, por ejemplo, en el documento EP-A-0 692 007 y en los documentos citados en la columna 3, líneas 50 y siguientes. El material de capa base aplicado se seca primero con preferencia, es decir, al menos parte del disolvente orgánico y/o el agua se elimina de la película de capa base en una fase de evaporación. El secado se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80°C. El secado es seguido por la aplicación de la composición de recubrimiento de la invención. Posteriormente, el sistema de dos capas se hornea, preferiblemente en las condiciones empleadas para el acabado de OEM automotriz, a temperaturas de 30 a 200°C, más preferiblemente de 40 a 190°C, y en particular de 50 a 180°C, durante un tiempo de 1 min a 10 h, más preferiblemente de 2 min a 5 h, y en particular de 3 min a 3 h, aunque también pueden emplearse tiempos de curado más largos a las temperaturas empleadas para el acabado del automóvil, que están preferiblemente entre 30 y 90°C.

Las composiciones de recubrimiento se someten preferiblemente a condiciones para curar las capas de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento aplicadas pueden curarse después de un cierto tiempo de descanso o período de "ultrarrápido". El tiempo de descanso sirve, por ejemplo, para la nivelación y desvolatilización de las películas de recubrimiento o para la evaporación de constituyentes volátiles tales como disolventes. El tiempo de descanso puede ser asistido o acortado por la aplicación de temperaturas elevadas o por una humedad reducida, siempre que esto no suponga ningún daño o alteración de las películas de recubrimiento, como la reticulación completa prematura, por ejemplo. El curado térmico de las composiciones de recubrimiento no tiene peculiaridades en términos de método, sino que tiene lugar de acuerdo con los métodos típicos conocidos, tales como el calentamiento en un horno de aire forzado o la irradiación con lámparas IR. La curación térmica también puede tener lugar en etapas. Otro método de curado preferido es el de curado con radiación de infrarrojo cercano (NIR). Aunque se pueden usar varios métodos de curado, se prefiere el curado por calor. En general, el curado térmico se efectúa exponiendo el artículo recubierto a temperaturas elevadas proporcionadas principalmente por fuentes de calor radiativo. El curado térmico tiene lugar ventajosamente a una temperatura de 30 a 200°C, más preferiblemente de 40 a 190°C, y en particular de 50 a 180°C durante un tiempo de 1 min a 10 h, más preferiblemente de 2 min. hasta 5 h, y en particular de 3 min a 3 h, aunque se pueden emplear tiempos de curado más largos en el caso de las temperaturas que se emplean para el repintado de automóviles, que están preferiblemente entre 30 y 90°C. Las temperaturas de curado variarán dependiendo de los agentes de reticulación particulares, sin embargo, generalmente varían entre 93°C y 177°C, preferiblemente entre 115°C y 150°C, y más preferiblemente a temperaturas entre 115° y 138°C para un sistema bloqueado catalizado por ácido. Para un sistema catalizado no bloqueado por ácido, la temperatura de curado está preferiblemente entre 82°C y 125°C. El tiempo de curado variará dependiendo de los componentes particulares utilizados, y los parámetros físicos tales como el espesor de las capas, sin embargo, los tiempos de curado típicos varían de 15 a 60 minutos, y preferiblemente de 15 a 25 minutos para sistemas bloqueados catalizados por ácido y de 10 a 20 minutos para sistemas no bloqueados catalizados por ácido.

Las capas de capa base curadas formadas pueden tener un espesor de 5 a 75 µm, dependiendo principalmente del color deseado y del espesor necesario para formar una capa continua que proporcionará el color. Las capas de capa transparente curadas formadas típicamente tienen espesores de 30 µm a 65 µm.

La composición de recubrimiento se puede aplicar a muchos tipos diferentes de sustratos, incluidos sustratos metálicos como acero desnudo, acero fosfatado, acero galvanizado o aluminio; y sustratos no metálicos, tales como plásticos y compuestos. El sustrato también puede ser cualquiera de estos materiales que ya tenga sobre él una capa de otro recubrimiento, tal como una capa de imprimación electrodepositada, superficie de imprimación y/o capa de base, curada o sin curar.

El sustrato se puede imprimir primero con un imprimador de electrodeposición (electrorecubrimiento). La composición de electrodeposición puede ser cualquier composición de electrodeposición usada en operaciones de recubrimiento de vehículos automotores. Los ejemplos no limitantes de composiciones de electrorecubrimiento incluyen las composiciones de electrorecubrimiento CATHOGUARD® vendidas por BASF Corporation. Los baños de recubrimiento por electrodeposición generalmente comprenden una dispersión o emulsión acuosa que incluye una resina epoxi principal formadora de película que tiene estabilización iónica (por ejemplo, grupos amina con sal) en agua o una mezcla de agua y codisolvente orgánico. Emulsionado con la resina formadora de película principal es

un agente de reticulación que puede reaccionar con grupos funcionales en la resina principal en condiciones apropiadas, como con la aplicación de calor, y así curar el recubrimiento. Los ejemplos adecuados de agentes de reticulación incluyen, sin limitación, poliisocianatos bloqueados. Las composiciones de recubrimiento por electrodeposición generalmente incluyen uno o más pigmentos, catalizadores, plastificantes, coalescentes, auxiliares antiespumantes, agentes de control de flujo, agentes humectantes, tensioactivos, absorbentes de UV, compuestos HALS, antioxidantes y otros aditivos.

La composición de recubrimiento por electrodeposición se aplica preferiblemente con un espesor de película seca de 10 a 35 μm . Después de la aplicación, el cuerpo del vehículo recubierto se retira del baño y se enjuaga con agua desionizada. El recubrimiento se puede curar en condiciones apropiadas, por ejemplo, horneando a una temperatura de 135°C a 190°C durante 15 a 60 minutos.

Debido a que los recubrimientos de la invención producidos a partir de las composiciones de recubrimiento de la invención se adhieren de manera excelente incluso a los electrorecubrimientos, recubrimientos para superficies, sistemas de recubrimiento de base o sistemas típicos de recubrimiento transparente conocidos que ya se han curado, son extraordinariamente adecuados para su uso en terminado de OEM para automóviles, pero también para el repintado de automóviles o para la protección modular contra rayones de carrocerías de automóviles que ya han sido pintadas.

Los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan de ninguna manera, el alcance de los métodos y composiciones descritos y reivindicados. Todas las partes son partes en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1 de la invención. Transcarbamación de Diol

Se preparó un dicarbamato a partir de un diol usando catalizador de acetilacetato de zirconio como sigue. Un reactor equipado con un agitador, una manta calefactora y una columna de reflujo que incluye un condensador parcial y un condensador de reflujo conectados a una trampa Dean-Stark. El reactor se cargó con 450 g de Pripol^{MR} 2030 (1,68 equivalentes de diol dímero C36, obtenido a través de Croda Coatings & Polymers) seguido de 152,8 g de carbamato de metilo (2,03 eq), 1,7431 g de acetilacetato de zirconio (0,0035 mol) y 175,37 g de tolueno. Se utilizó un exceso equivalente de carbamato de metilo para asegurar la conversión completa de los grupos hidroxilo en grupos carbamato. Los contenidos del reactor se calentaron a reflujo con agitación continua. Los contenidos del reactor se mantuvieron bajo una purga de nitrógeno hasta que comenzó el reflujo, después de lo cual el flujo de nitrógeno se detuvo. El azeótropo se recogió en la trampa durante un período total de ocho horas, mientras que la temperatura de la mezcla de reacción aumentó de aproximadamente 123°C a aproximadamente 138°C. Se recogió un total de aproximadamente 74 gramos de azeótropo, que contenía aproximadamente 51 gramos de metanol. El porcentaje de conversión se calculó en 96,95% en función de la medición de los grupos hidroxilo residuales. El dicarbamato del producto tenía un contenido no volátil del 75,23% en peso y un número de hidroxilo medido de 5,54 g de KOH/g no volátil. El dicarbamato del producto es incoloro (color = 1 en la escala de Gardner, medido de acuerdo con la norma ASTM D1544) con una turbidez.

Ejemplo de referencia 2. Transcarbamación de polímero acrílico

Un polímero acrílico con función carbamato preparado usando catalizador de acetilacetato de zirconio durante la polimerización de una mezcla de monómeros que incluye un monómero hidroxilo como sigue. Un reactor equipado con un agitador, un manto térmico, una línea de adición de monómeros y una columna de destilación que incluye un condensador parcial y un condensador de reflujo conectados a una trampa Dean-Stark. El reactor se cargó con 352,4 gramos de carbamato de metilo, 552 gramos de Solvesso 100 y 2,06 gramos de acetilacetato de zirconio. Los contenidos del matraz se calentaron con agitación a 140°C. Una mezcla de monómeros de 587,6 gramos de metacrilato de hidroxietilo, 5,8 gramos de ácido metacrílico, 823,3 gramos de acrilato de etilhexilo, 115,6 gramos de metacrilato de etilhexilo, 115,6 gramos de estireno, 198,6 gramos de Vazo® 67 (2,2'-azobis-(2-metilbutironitrilo, obtenido de DuPont) y se añadieron 227 gramos de tolueno a una velocidad uniforme durante un período de 4,5 horas. Una vez completada la alimentación del monómero acrílico, la mezcla de reacción se mantuvo a 140°C durante una hora, después de lo cual se agregaron al reactor 20,34 gramos adicionales de acetilacetato de zirconio y 709,2 gramos de tolueno. Los contenidos se agitaron y se calentaron a una temperatura de reflujo de 124,6°C, que se elevó a una temperatura final de 126,2°C durante un total de 18,5 horas, luego se enfrió la mezcla de reacción. Se recogió un total de 100,66 gramos de azeótropo. El número de hidroxilo medido en función de los grupos hidroxilo residuales fue de 50,73 mg de KOH/g y el porcentaje total de conversión de los grupos hidroxilo fue, por lo tanto, calculada como 63,47%. El polímero acrílico carbamado era de color amarillo claro y oscuro. El polímero se extrajo al vacío adicionalmente y se diluyó en una combinación de Solvesso-100 y disolventes de etilenglicol monobutil éter para proporcionar un contenido no volátil de 71,64% en peso de no volátiles. El producto tenía un color de 6 en la escala Gardner, medido de acuerdo con la norma ASTM D1544.

Ejemplo 3 de la invención. Transcarbamación de polímero acrílico utilizando un procedimiento modificado

Un reactor equipado con un agitador, una manta calefactora, una línea de adición de monómeros y una columna de destilación que incluye un condensador parcial y un condensador de reflujo conectados a una trampa Dean-Stark. El reactor se cargó con 352,4 gramos de carbamato de metilo, 552 gramos y Solvesso 100. El contenido del matraz se calentó con agitación a 140°C. Una mezcla de monómeros de 587,6 gramos de metacrilato de hidroxietilo, 5,8 gramos de ácido metacrílico, 823,3 gramos de acrilato de etilhexilo, 115,6 gramos de metacrilato de etilhexilo, 115,6 gramos de estireno, 198,6 gramos de Vazo® 67 (2,2'azobis-(2-metilbutironitrilo, obtenido de DuPont), y 227 gramos de tolueno se agregaron a una velocidad uniforme durante un período de 4,5 horas. Después de completar la alimentación del monómero acrílico, la mezcla de reacción se mantuvo a 140°C durante una hora, se enfrió a temperatura ambiente, después de lo cual se agregaron 22,41 gramos de acetilacetato de zirconio, 2,22 gramos de tri-isodecil fosfito y 709,2 gramos de tolueno al reactor. Los contenidos se agitaron y se calentaron a una temperatura de reflujo que se observó que era de 124,1°C. La temperatura de reflujo alcanzó una temperatura final de 126,7°C durante un total de 37 horas a medida que avanzaba la reacción, luego se enfrió la mezcla de reacción. Se recogió un total de 127,03 gramos de azeótropo. El número de hidroxilo medido en función de los grupos hidroxilo residuales fue de 22,2 mg de KOH/g y, por lo tanto, se calculó que el porcentaje total de conversión de los grupos hidroxilo era del 83,29%. El polímero acrílico carbamado era de un color amarillo oscuro transparente. El polímero se extrajo al vacío adicionalmente y se diluyó en el disolvente Solvesso 100 para producir un % de NV de 70,1% en peso de productos no volátiles. El producto tenía un color de 3 a 4 en la escala de Gardner, medido de acuerdo con la norma ASTM D1544.

Ejemplos comparativos A-G

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 utilizando las cantidades de materiales mostrados en la Tabla 1 para cada uno de los Ejemplos Comparativos A-G. Las cantidades se reportan en gramos. El % de conversión se midió después del tiempo indicado en la tabla.

Ejemplo comparativo	Diol C36*	Carbamato de metilo	Catalizador, cantidad	Tolueno	% de conversión (horas en reflujo)	Temp. mínima de reflujo (°C)
A	450	152,8	Quelato de aluminio ¹ , 2,32	175,37	0% (4,3)	132,2
B	450	147,45	óxido de bismuto, 1,67	175,37	0% (3,25)	133,5
C	450	147,45	acetilacetato de zinc, 0,94	175,37	0% (4)	132,4
D	450	147,45	oxalato de zinc, 0,545	175,37	0% (3,5)	132,9
E	450	147,45	acetato de zinc, 0,78	175,37	0% (2)	132,1
F	450	147,45	carboxilato de bismuto, 2,27	175,37	0% (4,75)	132,2
G	450	147,5	quelato de zirconio ² , 7,77	175,4	0% (5)	132,3

* Pripol^{MR} 2030 o Pripol^{MR} 2033

1. CGX PEB 109, obtenido a través de BASF

2. K-KAT® XC 6212, obtenido de King Industries, Norwalk, CT

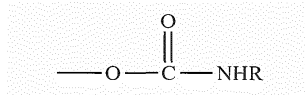
Se cree que la temperatura de reflujo mínima para la transcarbamación refleja la solubilidad del catalizador en el medio de reacción que contiene tolueno. Esta temperatura fue menor para las síntesis realizadas utilizando el catalizador de acetilacetato de zirconio que para cualquiera de los ejemplos comparativos.

5 La descripción anterior de las realizaciones se ha proporcionado con fines de ilustración y descripción. No pretende ser exhaustivo o limitar la invención. Los elementos o características individuales de una realización particular generalmente no están limitados a esa realización particular, sino que, cuando corresponde, son intercambiables y pueden usarse en una realización seleccionada, incluso si no se muestran o divulgan específicamente. Lo mismo puede ser variado de muchas maneras. Dichas variaciones no deben considerarse como una desviación de la invención, y todas estas modificaciones pretenden incluirse dentro del alcance de la invención tal como se define en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un material con función carbamato, que comprende hacer reaccionar un compuesto de carbamato con un material con función hidroxilo utilizando acetilacetato de zirconio como catalizador en una reacción de transcarbamación.

5 en el que el compuesto de carbamato es un carbamato de alquilo en el que el grupo carbamato tiene la estructura



en la que R es H o alquilo y

en el que el acetilacetato de zirconio se usa en una cantidad de 0,25% en peso a 1,4% en peso basado en el peso total del material con función hidroxilo y el compuesto de carbamato, y

10 en el que el producto de reacción obtenido de la reacción de dicho compuesto de carbamato con dicho material con función hidroxilo tiene al menos el 80% del reemplazo teórico total de grupos hidroxilo con grupos carbamato cuando el alcohol del subproducto se elimina a medida que se forma.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de carbamato se selecciona del grupo que consiste en carbamato de metilo, carbamato de etilo, carbamato de n-propilo, carbamato de isopropilo, carbamato de n-butilo, carbamato de isobutilo, carbamato de terc-butilo, carbamato de n-hexilo, carbamato de 2-etilhexilo y combinaciones de los mismos.

3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el material con la función hidroxilo es un compuesto monomérico que tiene de 1 a 160 átomos de carbono.

4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el material con la función hidroxilo tiene de 12 a 72 átomos de carbono y al menos dos grupos hidroxilo.

5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el material con función hidroxilo comprende una reducción de un producto de adición de ácidos grasos insaturados.

6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el material con la función hidroxilo es un poliol hiperramificado.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la reacción se lleva a cabo durante una etapa final de fabricación del poliol hiperramificado.

8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el material con la función hidroxilo es un miembro seleccionado del grupo que consiste en polioles poliéstericos, polioles de poliéter, polihidroxi policarbonatos, polioles de poliuretano, polioles de polímero polivinílico, polihidroxi poliesteramidas, polioles de polisiloxano, y polihidroxi politioéteres.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el material con la función hidroxilo es un poliol polimérico acrílico.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la reacción se lleva a cabo durante la polimerización del material con la función hidroxilo.

11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la reacción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 126°C a 136°C.