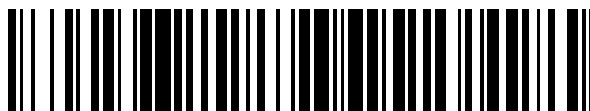


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 741 600**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/72 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.01.2016 PCT/EP2016/051299**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2016 WO16116586**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2016 E 16701324 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 3247731**

54 Título: **Sistema de materiales de recubrimiento a base de polioles con número ácido bajo**

30 Prioridad:

22.01.2015 EP 15152120

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFFMANN, PETER y
 SCHNIER, BENEDIKT**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
 Bemerkungen) en el folleto original publicado por
 la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 741 600 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

Sistema de materiales de recubrimiento a base de polioles con número ácido bajo

5 La invención se refiere a un sistema de materiales de recubrimiento el cual comprende los componentes (A) a (C), así como, dado el caso, otros componentes; en una primera opción, todos los componentes (A) a (C), así como, dado el caso, los otros componentes opcionales se encuentran presentes separados unos de otros; es decir, los componentes individuales no están mezclados entre sí. En una segunda opción del sistema de materiales de recubrimiento según la invención, por el contrario, los componentes antes mencionados están mezclados entre sí completamente o al menos parcialmente. Si los componentes están mezclados entre sí al menos parcialmente, esto significa que, por ejemplo, el componente (C) está mezclado con el componente (A), mientras que el componente (B) se encuentra presente en esta mezcla separado de (A) y (C). Dado el caso, componente (B) también puede estar mezclado con una cantidad parcial del componente (C). Además, las mezclas de (A) y (C), así como de (B) y (C), pueden contener adicionalmente al menos un componente opcional como, por ejemplo, un disolvente.

15 El componente (A) es al menos un compuesto que contiene grupos polihidroxilo que presenta un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del compuesto correspondiente que contiene grupos polihidroxilo y el componente (B) es al menos un compuesto que contiene poliisocianato. En cambio, el componente (C) es un catalizador que en calidad de componente metal contiene litio, así como al menos otro componente metal seleccionado de zinc (Zn), bismuto (Bi), zirconio (Zr) y/o aluminio (Al). Como componentes adicionales en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención pueden estar contenidos, por ejemplo, compuestos que contienen grupos hidroxilo (B), aditivos de laca (F), pigmentos (H) y/o disolventes (J).

20 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención también es un procedimiento para la preparación de poliuretanos que pueden obtenerse curando el sistema de materiales de recubrimiento antes descrito. "Curar" (curado) en el sentido de la presente invención significa que los componentes (A) y (B) contenidos en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención reaccionan entre sí en presencia del catalizador según el componente (C) con la formación de un poliuretano. La reacción, es decir el curado, puede efectuarse en este caso, al menos parcialmente, aunque preferentemente se efectúa un curado completo, es decir que los componentes (A) y (B) contenidos en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención reaccionan entre sí completamente o casi completamente.

25 Por lo tanto, otros objetos de la presente invención también son procedimientos para la preparación del sistema de materiales de recubrimiento según la invención. Además, es un objeto de la presente invención el uso del sistema de agente de recubrimiento preparado según procedimiento según la invención, o del con el poliuretano según la invención, por ejemplo, en calidad de pintura, principalmente en calidad de barniz o de laca pigmentada.

30 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para generar un recubrimiento usando el sistema de agente de recubrimiento según la invención, así como el recubrimiento como tal.

35 La preparación de poliuretanos mediante reacción de un compuesto que presenta al menos dos grupos hidroxilo por molécula con un compuesto que presenta al menos dos grupos isocianato por molécula es conocida desde hace tiempo. Dependiendo de la reactividad de los compuestos respectivos también es completamente posible que pueda efectuarse un curado espontáneo y/o parcial (reacción de los dos reactantes) mediante un mezclado simple de los reactantes respectivos. Sin embargo, por razones técnicas la reacción espontánea debe suprimirse para que se garantice un manejo seguro. Sin embargo, para permitir que la reacción transcurra eficientemente rápido después de mezclar y de un tiempo determinado de latencia, se utilizan los llamados catalizadores.

40 Una preparación dirigida del poliuretano se efectúa, no obstante, en general en presencia de un catalizador adecuado. Debido a la reactividad de ambos reactantes del poliuretano, en la práctica es muy difundido que los reactantes respectivos se proporcionen por separado uno de otro, en cuyo caso el catalizador puede agregarse opcionalmente previamente al reactante que contiene grupos hidroxilo y/o al reactante que contiene grupos isocianato. Tales sistemas son ampliamente difundidos en la práctica y también se encuentran disponibles comercialmente bajo el término "sistemas bicomponentes (de poliuretano)" (sistemas 2K). También son concebibles sistemas multi-componentes con más de dos componentes; puede ser que un componente no sea compatible con uno ni con el otro componente y, por lo tanto, estos tres componentes pueden combinarse sólo inmediatamente antes de la aplicación.

45 Por otra parte, también es posible proporcionar sistemas mono-componentes (mezclas/sistema 1K) en los cuales pueden proporcionarse ambos reactantes y también el catalizador en forma de una mezcla capaces de almacenarse, por ejemplo, mediante bloqueo de los grupos isocianato libres con agentes adecuados de bloqueo. En los componentes de partida individuales o, dado el caso, en la mezcla de partida en el caso del sistema 1 K, en la práctica frecuentemente también están contenidos otros componentes tales como disolventes o aditivos de lacas.

50 Igualmente se conoce que los poliuretanos tienen un amplio campo de aplicación en forma de lacas o como componente de lacas, por ejemplo, en la reparación de automóviles. Por lo tanto, el poliuretano funge como agente de recubrimiento. Las formulaciones correspondientes que contienen al menos los reactantes de poliuretano, así como un catalizador adecuado y, dado el caso, otros componentes como aditivos de lacas o disolventes también se denominan sistema de materiales de recubrimiento o composición de agente de recubrimiento.

Por lo tanto, los materiales de recubrimiento de poliuretano contienen habitualmente un catalizador donde además de compuestos ácidos se emplean principalmente aminas terciarias y/o compuestos de metal como, por ejemplo, diferentes compuestos de estaño, principalmente dilaurato de dibutilestaño y óxido de dibutilestaño.

5 El empleo de catalizadores que contienen estaño, incluso en materiales de recubrimiento, ha de impedirse debido a la toxicidad inherente a muchos compuestos de alquil-estaño. El "Working Group on Classification and Labelling" de la Comisión de la Unión Europea a categorizado óxido de dibutilestaño (DBTO) y dilaurato de dibutilestaño (DBTL).

10 En el artículo "Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction by Non-Tin Catalysts" de Werner J. Blank, Z. A. He y Ed. T. Hessel de la compañía King Industries Inc., disponible en Internet en la dirección www.wernerblank.com (actualizado: 09 de octubre de 2014), se describen alternativas a los catalizadores habituales que contienen estaño a base de diferentes sales metálicas y complejos metálicos como quelatos de zirconio, quelatos de aluminio y carboxilato de bismuto. Por el contrario, no se describen catalizadores a base de litio o a base de mezclas de bismuto con otros metales.

15 La publicación US-A 5,011,902 divulga una composición para el recubrimiento de placas de contrachapado la cual incluye un elastómero de poliuretano no celular que se obtiene mediante reacción de un poliol en forma de un poliol de poliéter o de poliéster con un poliisocianato en presencia de un catalizador. Con respecto al número ácido del componente poliol empleado, en la publicación US-A 5,011,902 no se encuentra contenida información alguna; de preferencia se emplean allí polioles de poliéter a base de óxidos de alquileo. El catalizador contiene al menos un compuesto de bismuto, pero además también puede contener otros metales como zinc, antimonio o litio. La proporción de bismuto a litio es opcionalmente de 1 : 6,6 a 1 : 1,6.

20 La publicación US-A 4,256,847 describe una espuma de poliuretano rígida, preparada a partir de una mezcla espumable que contiene, entre otros, un poliisocianato orgánico, un poliol orgánico y un catalizador que se compone de una mezcla de sales de litio y zinc de ácidos monocarboxílicos orgánicos alifáticos o alicíclicos o mezclas de ácidos. La proporción en peso de litio a zinc puede ser hasta de 1 : 200, pero en general se ajusta a 1 : 2 hasta 1 : 25. Por el contrario, no se describe el uso de catalizadores que contienen bismuto. Como poliol orgánico pueden emplearse polioles de poliéter, resinas de poliéster a base de polioles con bajo peso molecular tales como etilenglicol y ácidos dicarboxílicos o productos de reacción de trialcanolaminas y óxidos de alquileo. Con respecto al número ácido de los componentes de poliol empleados, en la publicación US-A 4,256,847 tampoco se encuentra contenida ninguna información.

30 En la publicación WO 2012/123198 A1 se describe una composición de agente de recubrimiento que contiene al menos un poliol, un poliisocianato, un ácido carboxílico (S) monomérico, aromático, opcionalmente sustituido, cuyos grupos carboxilo se encuentra en conjugación con un sistema de electrones π , y como catalizador un complejo de zinc-amidina. Por el contrario, no se menciona un catalizador que contenga litio o bismuto. Los polioles empleados pueden presentar números ácidos cualesquiera.

35 En el artículo "Replacing a veritable workhorse" [Reemplazar una verdadera bestia de carga] en el "European Coatings Journal" (edición: 07-08/2008; en total 11 páginas, Vincentz-Network) se describen las desventajas de catalizadores que contienen estaño en relación con la preparación de poliuretano y en lugar de estos pueden emplearse catalizadores a base de bismuto y/o zinc. En este artículo, por el contrario, no se describe el uso de catalizadores que contienen litio.

Por lo tanto, el objetivo de la presente invención fue proporcionar un nuevo sistema de materiales de recubrimiento.

40 El objetivo se logra gracias a un sistema de materiales de recubrimiento que comprende los componentes (A) a (C) con

(A) al menos un compuesto que contiene grupos polihidroxilo el cual presenta un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo,

(B) al menos un compuesto que contiene poliisocianato y

45 (C) al menos un catalizador que en calidad de componente metal contiene litio (Li), así como al menos otro componente metal seleccionado de zinc (Zn), bismuto (Bi), zirconio (Zr) y/o aluminio (Al),

donde

i) los componentes (A), (B) y (C) se encuentran presentes separados unos de otros, o

ii) están mezclados entre sí completamente o al menos parcialmente.

50 El sistema de materiales de recubrimiento según la invención se caracteriza, entre otras cosas, porque se impide el uso de catalizadores tóxicos que contienen estaño y/o porque se garantiza un curado rápido.

Principalmente se ha comprobado de manera sorprendente que los sistemas de materiales de recubrimiento al usar compuestos que contienen grupos polihidroxilo que tienen números ácidos de no más de 9 mg de KOH/g curan más

rápido que los sistemas de materiales de recubrimiento comparables que contienen compuestos con contenido de grupos polihidroxilo que tienen números ácidos más altos.

5 También puede verse una ventaja adicional en que una proporción molar de litio: bismuto de al menos 7:1 conduce a un acortamiento adicional inesperado de los tiempos de curado. Si el catalizador contiene también zinc, principalmente a una proporción molar de litio: zinc de al menos 6:1, igualmente se llega a un acortamiento (adicional) del tiempo de curado.

10 Puede verse otra ventaja de los sistemas de materiales de recubrimiento según la invención en su uso para la pintura de reparación de automóviles y para el recubrimiento de vehículos de servicio. Los sistemas de materiales de recubrimiento según la invención garantizan una buena resistencia en el montaje, incluso después de un tiempo muy breve. De esta manera se garantiza un curado rápido incluso en las condiciones de pintura de reparación y de pintura de vehículos de servicio; es decir que se curan ya después de un curado de 30 minutos a 60 °C tanto que pueden realizarse los primeros trabajos de montaje o desenmascaramiento sin daño al recubrimiento.

En el contexto de la presente invención, por los términos "contenido de aglutinante" o "fracción de aglutinante" o "determinación de contenido de aglutinante" (mientras no se mencione algo diferente) se entiende lo siguiente:

15 el "contenido de aglutinante" es respectivamente la fracción soluble en tetrahidrofurano (THF) del sistema de materiales de recubrimiento que contiene los componentes (A) a (C), así como opcionalmente (D) a (J). El contenido de aglutinantes se determina antes de que comience el curado de los componentes del sistema de agente de recubrimiento; es decir, antes del curado para obtener el poliuretano. Con este propósito, los componentes individuales del sistema correspondiente de agente de curado se mezclan entre sí completamente y, a continuación, se pesa una pequeña muestra (P) de 1 g del sistema de materiales de recubrimiento, se disuelve en una cantidad de 100 veces de THF, se retiran filtrando componentes insolubles, se evapora el THF y, a continuación, se determina el sólido obtenido de esta manera de los componentes disueltos previamente en THF, secando durante 60 minutos a 130 °C, se enfría en el desecador y luego nuevamente se pesa. El residuo corresponde al contenido de aglutinante de la muestra (P).

20 A continuación, se definen más detalladamente el sistema de materiales de recubrimiento según la invención, así como los otros objetos de la presente invención.

El primer objeto de la presente invención es el sistema de materiales de recubrimiento ya mencionado previamente, que comprende los componentes (A) a (C), así como opcionalmente otro componente (D) a (J).

30 El sistema de materiales de recubrimiento según la invención contiene como componente (A) al menos un compuesto que contiene grupos polihidroxilo (que contiene grupos polihidroxilo), el cual presenta un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del compuesto que contiene grupos polihidroxilo. Como compuesto que contiene grupos polihidroxilo según el componente (A) pueden emplearse todos los compuestos conocidos por el experto en la materia que presenten al menos dos grupos hidroxilo por molécula que presenten un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del compuesto correspondiente que contiene grupos polihidroxilo. La cantidad de los grupos hidroxilo (grupos hidroxilo) por molécula puede ser tan alto como se quiera; se establece por encima del número de hidroxilo (número de OH), tal como se describe a continuación. Los compuestos según el componente (A) también se designan como "polioles"; pueden ser oligómeros y/o polímeros. Por lo tanto, en calidad de componente (A) también pueden emplearse mezclas de dos o más polioles (compuestos que contienen grupos polihidroxilo) oligoméricos y/o poliméricos.

35 En este caso se prefieren que el número ácido del compuesto que contiene grupos polihidroxilo según el componente (A) sea no mayor a 7 mg de KOH/g del compuesto correspondiente que contiene grupos polihidroxilo, principalmente 0,5 a 5 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo.

El número ácido indica en este caso la cantidad de los mg de hidróxido de potasio que se consumen para la neutralización de 1 g del respectivo compuesto (poliol/compuesto que contiene grupos polihidroxilo) (DIN EN ISO 2114:2006-11).

45 En conexión con los polioles que tienen un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo, se prefiere que el correspondiente poliol i) esté basado en monómeros que presentan funciones ácidas completamente esterificadas; estos monómeros preferiblemente son purificados antes de su empleo; ii) que esté basado en monómeros que no tienen una cantidad, o sólo una muy pequeña, de funciones ácidas libres; de preferencia, los monómeros no comprenden monómeros que contengan grupos ácidos, principalmente que no contengan ácido acrílico ni ácido metacrílico; y/o iii) que esté basado en monómeros que no comprenden monómeros que contienen grupos fosfato (monómeros que contienen PO₄). De preferencia, se ponen en práctica todas las tres opciones antes mencionadas.

50 Los compuestos que contienen grupos polihidroxilo según el componente (A), que tienen un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo, presentan pesos moleculares promedio de masa $M_w \geq 500$ Dalton, principalmente $M_w \geq 1\ 000$ Dalton. El valor de M_w puede determinarse por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a estándar de poliestireno (véase también a continuación en la parte experimental). Además, se prefieren pesos moleculares promedio de masa M_w entre 1 000 y 20 000 Dalton, principalmente entre 1 500 y 10 000 Dalton.

Los polioles presentan preferiblemente un número OH de 30 a 400 mg de KOH/g (poliol), principalmente entre 100 y 300 KOH/g. El número de hidroxilo (número de OH) indica cuántos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que se enlaza por 1 g de sustancia (poliol) durante la acetilación (del poliol correspondiente con ácido acético). Durante la determinación, la muestra se hierve con anhídrido de ácido acético-piridina y el ácido resultante es titulado con una solución de hidróxido de potasio (DIN 53240-2 (2007-11)). En el caso de poli-(met)-acrilatos puros el número de OH también puede determinarse de modo suficientemente exacto mediante un cálculo con base en los monómeros OH-funcionales empleados.

Las temperaturas de transición vítrea (valores de T_g) de los polioles, medidos con ayuda de mediciones de DSC según la norma DIN-EN-ISO 11357-2:2011-04-28, pueden adoptar valores cualesquiera y preferiblemente se encuentran entre -150 y 150 °C, de modo particularmente preferido entre 40 y 120 °C.

En calidad de compuestos que contienen grupos polihidroxilo (polioles) que presentan un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo se prefieren polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de polisiloxano, polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato. Ejemplos de tales compuestos se mencionan en Poth Schwalm, Schwarz: Acrylatharze [Resinas de acrilato]. Editorial Vincentz Verlag Hannover, ISBN: 9783866308718. Las clases de polímeros previamente mencionadas, como los polioles de poliacrilato o los polioles de polimetacrilato, pueden emplearse todos respectivamente en forma de como polímero o de copolímero de al menos dos monómeros diferentes. En el contexto de la presente invención, en calidad de compuestos que contienen grupos polihidroxilo preferiblemente se emplean copolímeros, principalmente de las clases de polímeros antes mencionadas. Las clases de polímero se basan en al menos un componente monomérico que contienen grupos hidroxilo. Para la clase polimérica respectiva el experto en la materia conoce monómeros adecuados (componentes monoméricos). Igualmente, el experto en la materia conoce según cuáles procedimientos concretos (de polimerización pueden prepararse los polímeros respectivos de los monómeros correspondientes. Además, también pueden estar presentes mezclas de al menos dos polímeros concretos diferentes de una clase de polímeros y/o mezclas de respectivamente al menos un polímero concreto de al menos dos clases diferentes de polímeros. Igualmente es posible que se encuentren presentes polímeros mixtos; es decir polímeros que contienen fragmentos que pueden clasificarse entre dos o más clase de polímeros.

Polioles de poliéster adecuados se describen, por ejemplo, en las publicaciones EP-A-0 994 117 y EP-A 1 273 640. Los polioles de poliuretano se preparan preferentemente mediante reacción de prepolímeros de poliol de poliéster con diisocianatos o poliisocianatos adecuados y se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A 1 273 640. Polioles de polisiloxano adecuados se describen, por ejemplo, en la publicación WO-A-01/09260, donde los polioles de polisiloxano allí mencionados pueden emplearse preferiblemente en combinación con otros polioles, principalmente aquellos con temperaturas de transición vítrea más altas.

El componente (A) contiene de manera más preferible uno o más polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato que tienen un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del compuesto correspondiente que contiene grupos polihidroxilo. Los dos polímeros antes mencionados, o clases de polímeros, también se denominan polioles de poli(met)acrilato. Junto con el o los polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato pueden emplearse otros compuestos oligoméricos y/o poliméricos que contienen grupos polihidroxilo, por ejemplo, polioles de poliéster, polioles de poliuretano y polioles de polisiloxano, principalmente polioles de poliéster.

Los polioles poli(met)acrilato empleados de manera más preferible según la invención como componente (A) se basan de preferencia en al menos uno de los monómeros mencionados a continuación (componentes monoméricos). Para esto más preferiblemente se emplea al menos uno de los siguientes componentes monoméricos que contienen grupos hidroxilo y, dado el caso, al menos uno de los componentes monoméricos siguientes que no son componentes monoméricos que contienen grupos hidroxilo. De modo particularmente preferible se emplean copolímeros que se basan en al menos un componente monomérico que contienen grupos hidroxilo y al menos un componente monomérico que no contiene grupos hidroxilo. Ejemplos de componentes monoméricos correspondientes se citan a continuación.

Como componentes monoméricos que contienen grupos hidroxilo para los polioles de poli(met)acrilato preferiblemente se emplean acrilatos de hidroxialquilo y/o metacrilatos de hidroxialquilo. Esto se seleccionan preferentemente de acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo, acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilatos de 4-hidroxibutilo. Particularmente se prefieren los componentes monoméricos que contienen grupos hidroxilo acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo. Los componentes monoméricos que contienen grupos hidroxilo se emplean preferentemente en 20 a 60% en peso con respecto a la cantidad total de monómeros del respectivo polímero.

Como otros componentes monoméricos para los polioles de poli(met)acrilato se emplean preferiblemente acrilatos de alquilo y/o metacrilato de alquilo. Estos se seleccionan preferentemente de acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de ter-butilo, metacrilato de ter-butilo, acrilato de amilo, metacrilato de amilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de

5 estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilatos de cicloalquilo y/o metacrilatos de cicloalquilo. Los (met)acrilatos de cicloalquilo preferidos son acrilato de cicloalquilo, metacrilato de cicloalquilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo o principalmente acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo. Si se emplean los anteriores monómeros, esto se efectúa preferentemente en cantidades de 35 a 80 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros.

10 Como otros componentes monoméricos para los polioles de poli(met)acrilato pueden emplearse hidrocarburos vinilo-aromáticos como vinilo-tolueno, alfa-metilestireno o principalmente estireno, amidas o nitrilos del ácido acrílico o metacrílico, ésteres vinílicos o éteres vinílicos, así como dado el caso, en pequeñas cantidades, de preferencia no superiores a 0,5 % en peso, de ácido acrílico y/o metacrílico. Si se emplean hidrocarburos vinilo-aromáticos en calidad de monómeros, esto se efectúa de preferencia en cantidades de 0,1 a 40 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros. Si se emplea ácido acrílico y/o ácido metacrílico, esto se efectúa de preferencia en cantidades de 0,05 a 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de los monómeros empleados.

15 Además, en pequeñas cantidades de preferencia no superiores a 0,5 % en peso, en calidad de componente monomérico pueden emplearse compuestos que disponen de un grupo fosfato. Esto se preparan mediante transesterificación por medio de reacción de compuestos (met)acrílicos que contienen grupos hidroxilo adecuados.

Tales monómeros se expresan preferentemente por medio de la fórmula general (1):



con R' = H o CH₃

R'' = alquilo o alquil-O-alquilo y

20 R''' = H o alquilo.

25 En los residuos R', R'' y R''' antes mencionados el alquilo puede ser ramificado o no ramificado, así como opcionalmente cíclico. Por el término "alquilo" en el contexto de la presente invención se entienden residuos de hidrocarburo saturados con al menos un átomo de carbono como metilo (alquilo de C₁), etilo (alquilo de C₂) o hexilo (alquilo de C₆). La cantidad de los átomos de carbono no está limitada en teoría; de preferencia, no son más de 18 átomos de C por alquilo. Si se encuentran presentes, tales monómeros se emplean de preferencia en cantidades de 0,05 a 0,5 % en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros. Tales monómeros se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, como Sipomer PAM® del Rhodia Solvay Group.

30 Los polioles de poli(met)acrilato particularmente preferidos según la invención como componente (A), los cuales tienen un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo, son preferentemente copolímeros y presentan preferentemente pesos moleculares promedio en masa M_w entre 1 000 y 20 000 Dalton, principalmente entre 1 500 y 10 000 Dalton, respectivamente medidos por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a estándar de poliestireno.

35 La temperatura de transición vítrea de los polioles de poli(met)acrilato se encuentra por lo regular entre -150 y 150 °C, principalmente entre -40 y 120 °C (medida por medio de mediciones de DSC según la norma DIN-EN-ISO 11357-2:2011-04-28).

Los polioles de poli(met)acrilato tienen preferentemente un número de OH de 60 a 250 mg de KOH/g (poliol), principalmente entre 70 y 200 mg de KOH/g.

40 Además, se prefiere que los polioles de poli(met)acrilato presenten un número ácido de no más de 7 mg de KOH/g de los correspondientes polioles de poli(met)acrilato, principalmente de 0,5 a 5 mg de KOH/g de los correspondientes polioles de poli(met)acrilato.

El número ácido indica en este caso la cantidad de los mg de hidróxido de potasio que se consumen para la neutralización de 1 g del respectivo compuesto (polioles de poli(met)acrilato) (DIN EN ISO 2114:2006-11).

45 En conexión con los polioles de poli(met)acrilato, empleados como componente (A), que presentan un número ácido de no más de 9 mg de KOH por gramos de los correspondientes polioles de poli(met)acrilato se prefiere que el correspondiente poliol de poli(met)acrilato se base en los siguientes componentes monoméricos (las indicaciones porcentuales en peso se refieren respectivamente a la cantidad total de monómeros del respectivo polímero):

20 a 60 % en peso de al menos un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroxialquilo (como se han definido antes),

35 a 80 % en peso de al menos un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo (como se ha definido previamente) y

50 0 a 40 % en peso, de preferencia 0,1 a 40 % en peso, de al menos un hidrocarburo vinilo-aromático (como se ha definido previamente), de preferencia estireno.

En el caso de los polioles de poli(met)acrilato que han sido previamente mencionados, con un número ácido de no más de 5 mg de KOH/g de los correspondientes polioles de poli(met)acrilato se prefiere, además, que no se empleen monómeros (o solamente una cantidad muy pequeña de máximo 0,5 % en peso) que dispongan de una función ácido libre y/o que contengan un grupo fosfato. Principalmente en este contexto no se emplean monómeros (o sólo en pequeñas cantidades) que se seleccionan de ácido acrílico, ácido metacrílico o monómeros que contienen grupos fosfato de la fórmula general (1) previamente descrita.

El componente (A) puede estar contenido en el sistema de agente de recubrimiento según la invención, teóricamente en fracciones cualesquiera conocidas por el experto en la materia. El componente (A) tiene preferentemente una fracción de 30 a 80% en peso, más preferiblemente de 50 a 70 % en peso, en cada caso con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento.

El sistema de materiales de recubrimiento según la invención contiene en calidad de componente (B) al menos un compuesto que contiene poliisocianato. En calidad de compuesto que contiene poliisocianato pueden emplearse todos los compuestos conocidos para esto por el experto en la materia (véase, por ejemplo, en Ulrich Meier-Westhues: Polyurethane. Lacke, Kleb- und Dichtstoffe [Poliuretanos. Lacas, pegamentos y sellantes]. Editorial Vincentz-Verlag, ISBN: 9783866308961, abril de 2007). Como componente (B) son adecuados, por ejemplo, los poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos, sustituidos o no sustituidos, conocidos per se.

Ejemplos de compuestos preferidos que contienen poliisocianato son: diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de etileno, diisocianato de 1,12-dodecano, 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3-diisocianato de ciclohexano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianatos de metilciclohexilo, 2,4-diisocianato de hexahidrotolueno, 2,6-diisocianato de hexahidrotolueno, 1,3-diisocianato de hexahidrofenileno, 1,4-diisocianato de hexahidrofenileno, 2,4'-diisocianato de perhidrodifenilmetano, diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (por ejemplo, Desmodur® W de la compañía Bayer AG), diisocianatos de tetrametilxilileno (TMXDI; disponible comercialmente, por ejemplo, como TMXDI® de la compañía American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos antes mencionados. TMXDI también se designa como m-TMXDI; bis-isocianatopropilbenceno; diisocianato de m-fenildimetilo; diisocianato de m-tetrametilxilileno; m-xililendiisocianato de tetrametilo; 1,3-bis(2-isocianato-2-propil)benceno o 1,3-bis(alfa-isocianatoisopropil)benceno.

Compuestos preferidos que contienen poliisocianato también son los dímeros de biureta y las iminooxadiazindionas de los diisocianatos antes mencionados. Igualmente se prefieren diisocianato de 1,6-hexametileno (HMDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo, sus dímeros de biureta y/o sus iminooxadiazindionas y/o sus trímeros asimétricos como, por ejemplo, el trímero de HDI asimétrico, disponible en el comercio bajo la denominación, por ejemplo, Desmodur N3900, con fracciones de trímeros asimétricos.

Compuestos más preferidos que contienen poliisocianato se seleccionan de diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo, sus dímeros de biureta de los diisocianatos antes mencionados, las iminooxadiazindionas de los diisocianatos antes mencionados y/o los trímeros asimétricos de los diisocianatos antes mencionados.

En otra forma de realización de la invención, los poliisocianatos son prepolímeros de poliisocianato con unidades estructurales de uretano que se obtienen mediante la reacción de polioles con un exceso estequiométrico de poliisocianatos antes mencionados. Tales prepolímeros de poliisocianato se describen, por ejemplo, en la publicación US-A 4, 598,131.

Los compuestos que contienen poliisocianato según el componente (B) pueden encontrarse presentes en un disolvente (J) adecuado, tal como se sigue describiendo a continuación en conexión con el disolvente (J), así como el procedimiento de preparación del sistema de materiales de recubrimiento según la invención.

Si el sistema de materiales de recubrimiento según la invención debe proporcionarse en forma de un sistema mono componente (sistema 1K), entonces de preferencia se seleccionan los compuestos (B) que contienen grupos poliisocianato cuyos grupos isocianato libres estén bloqueados con agentes de bloqueo. A manera de ejemplo, los grupos isocianato puede bloquearse con pirazoles sustituidos, principalmente con pirazoles sustituidos con alquilo, tales como 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol o 4-bromo-3,5-dimetilpirazol. De modo particularmente preferido se bloquean los grupos isocianato del componente (B) con 3,5-dimetilpirazol. Para la formación de poliuretanos (uretanos reticulados), los poliisocianatos bloqueados de esta manera reaccionan con (otros) componentes (A) a temperatura elevada, donde por medio de trans-uretanización y liberación de los componentes de bloqueo, por ejemplo, se crea una estructura de red. El agente de bloqueo puede escapar total o parcialmente, en caso dado, a las temperaturas definidas, o también puede permanecer del todo en la película de pintura como otro componente.

El componente (B) puede estar presente en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención en teoría en cantidades cualesquiera que sean conocidas por el experto en la materia. De preferencia, el componente (B) tiene una

fracción de 20 a 50 % en peso, de modo particularmente preferido de 25 a 40 % en peso, en cada caso con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento.

Además, se prefiere que en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención las fracciones en peso de los componentes (A) y (B) se seleccionen de modo que la proporción equivalente molar de los grupos hidroxilo de los compuestos que contienen grupos polihidroxilo según el componente (A) frente a los grupos isocianato del compuesto que contiene poliisocianato según el componente (B) se encuentre entre 1 : 0,9 y 1 : 1,5, preferiblemente entre 1 : 0,9 y 1 : 1,2, de modo particularmente preferido entre 1 : 0,95 y 1 : 1,1. Si en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención también se encuentra contenido un compuesto que contiene grupos hidroxilo según el componente (D), su fracción se tiene en cuenta en las proporciones equivalentes molares antes mencionadas en la fracción en peso del componente (A). Es decir, en esta hipótesis se debe tomar en consideración la suma de los grupos hidroxilo del compuesto que contiene grupos polihidroxilo según el componente (A) y del compuesto que contiene grupos hidroxilo según el componente (D).

El sistema de materiales de recubrimiento según la invención contiene en calidad de componente (C) al menos un catalizador que como componente metálico contiene litio (Li), así como al menos otro componente metálico seleccionado de zinc (Zn), bismuto (Bi), zirconio (Zr) y/o aluminio (Al). Tales catalizadores son conocidos en teoría por el experto en la materia.

Por lo tanto, junto al componente metálico litio, los catalizadores según el componente (C) contienen además al menos otro componente metálico seleccionado de zinc, bismuto, zirconio y/o aluminio. Dado el caso, también pueden estar contenidos además otros componentes metálicos conocidos por el experto en la materia aparte de Zn, Bi, Zr y/o Al. Entre estos se toman en consideración, en teoría, todos los metales que son conocidos por el experto en la materia en conexión con la preparación de poliuretano o sistemas de materiales de recubrimiento. Los otros componentes metálicos pueden emplearse teóricamente en proporciones molares cualesquiera con relación al litio. En calidad de otros componentes metálicos se emplean, preferentemente, zinc (Zn) y/o bismuto (Bi), principalmente bismuto (Bi).

De preferencia, como componente (C) se emplea al menos un catalizador que en calidad de componente metálico, además de litio, también contiene bismuto y/o zinc, en cuyo caso

i) la proporción molar de litio bismuto es de al menos 7 : 1 [mol/mol], preferentemente de 7,5 : 1 a 12 : 1 [mol/mol], principalmente de 8 : 1 a 10 : 1 [mol/mol], y/o

ii) la proporción molar de litio a zinc es de al menos 5 : 1 [mol/mol], preferentemente de 6 : 1 a 12 : 1 [mol/mol], principalmente de 7,5 : 1 a 10 : 1 [mol/mol].

Los catalizadores como tales que contienen componentes metálicos como litio bismuto, por ejemplo, en proporciones molares de 1:1 y que son adecuados para la preparación de poliuretanos son conocidos por el experto en la materia. El experto en la materia sabe cómo puede ajustarse en el catalizador una proporción molar de los componentes metálicos litio a bismuto de al menos 7 : 1 [mol/mol]. Los componentes metálicos pueden emplearse en el catalizador en forma de sales de al menos un ácido orgánico. El metal es en este caso el catión, el ácido orgánico es el anión de la sal correspondiente. También pueden emplearse mezclas de ácidos orgánicos en calidad de anión. Los ácidos orgánicos presentan fragmentos de hidrocarburo; estos son de preferencia ácidos carboxílicos (de cadena larga) con 2 a 30 átomos de carbono, más preferiblemente con 6 a 18 átomos de carbono (ácidos carboxílicos de C₆-C₁₈), de modo particularmente preferido con 8 a 12 átomos de carbono (ácidos carboxílicos de C₈-C₁₂), como ácido 2-etilhexanoico, ácido n-octanoico o ácido neodecanoico. Los catalizadores también pueden estar presentes en forma de solución alcohólica, por ejemplo, en el caso de catalizadores que contienen zinc, o como solución en el ácido orgánico correspondiente, por ejemplo, en el caso de bi-neodecanoato. Además, pueden estar contenidas otras sustancias que son útiles para la estabilización de los compuestos frente a vestigios de agua o incluso para impedir la tendencia a la cristalización.

Por ejemplo, los catalizadores según el componente (E) pueden prepararse mezclando las sales correspondientes de ácidos orgánicos en las proporciones molares correspondientes. En este caso también es posible que el catalizador según el componente (E) se prepare solamente in situ en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención. Por ejemplo, el componente que contiene litio y el componente que contiene bismuto del catalizador puede proporcionarse primero por separado uno de otro o respectivamente en forma de mezcla con respectivamente uno de los componentes (A) o (B).

El catalizador se encuentra presente preferiblemente en forma de sal, más preferiblemente en forma de sal de Li, sal de Zn y/o sal de Bi con ácidos carboxílicos de C₆-C₁₈ como componente anión de la sal respectiva; aún más preferiblemente en forma de sal de Li y/o sal de Bi con ácido carboxílico de C₈-C₁₂, principalmente como octoato de Bi, octoato de Li, sal de Li o de Bi del ácido neodecanoico de C₁₀ y/o sal de Li o de Bi del ácido neonanoico de C₉.

El catalizador según el componente (E) puede encontrarse presente en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención en teoría en cantidades cualesquiera que son conocidas por el experto en la materia. De preferencia, el componente (C) tiene una fracción de 35 a 2000 ppm en peso, más preferiblemente de 35 a 1000 ppm en peso y de manera particularmente preferida de 100 a 1000 ppm en peso, cada caso con respecto al contenido de aglutinantes del sistema de agente de recubrimiento.

En el sistema de agente de recubrimiento según la invención también pueden emplearse adicionalmente, dado el caso, además de los catalizadores previamente descritos según el componente (C) otros catalizadores que son conocidos por el experto en la materia en relación con la preparación de poliuretanos o sistemas de materiales de recubrimiento que no caen bajo la definición de los catalizadores según el componente (C).

5 Tal como se ha descrito ya al principio, los componentes (A) a (C) previamente definidos se encuentran presentes en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención i) separados unos de otros o ii) completamente o al menos parcialmente mezclados entre sí. Si los componentes (A) a (C) según la primera opción se encuentran presentes separados unos de otros, en este caso se trata preferiblemente del sistema bicomponente (sistema 2K) ya mencionado previamente, en cuyo caso por la definición de un sistema 2K también se entienden aquellos sistemas en los cuales se proporcionan dos o más componentes diferentes. Como sistemas 2K en el contexto de la presente invención se entienden en teoría todos los sistemas de materiales de recubrimiento en los cuales los componentes (A) y (B) se encuentran presentes separados unos de otros, principalmente antes de la aplicación del sistema correspondiente, por ejemplo, en la formación de un poliuretano o de una laca.

10 Sin embargo, esto significa también que los sistemas de materiales de recubrimiento comprendidos en la segunda opción antes mencionada, segunda variante, en los cuales los componentes (A) a (C) se mezclan al menos parcialmente entre sí, también pueden interpretarse como sistema 2K en el contexto de la presente invención si los componentes (A) y (B) se encuentran presentes separados unos de otros. Sin embargo, el componente (C) pueden mezclarse en esta hipótesis al menos parcialmente o completamente con uno o con ambos componentes (A) y (B).

15 La expresión "mezclados entre sí al menos parcialmente" tiene el presente significado en el contexto de la presente invención que se aclara ejemplarmente en un ejemplo. Por ejemplo, si el componente (C) se mezcla con el componente (A) mientras que el componente (B) se encuentra presente separado de esta mezcla de (A) y (C). Sin embargo, dado el caso, el componente (B) también puede mezclarse con una cantidad parcial del componente (C). Además, las mezclas de (A) y (C), así como de (B) y (C) pueden contener adicionalmente al menos un componente opcional como se define a continuación.

20 Si en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención, de acuerdo con la segunda opción definida previamente, primera variante, los componentes (A) a (C) se mezclan entre sí completamente, en este caso se trata preferiblemente de un sistema mono componente (sistema 1K) ya mencionado previamente en el cual los grupos isocianato libres del componente (B) están bloqueados preferentemente por un agente de bloqueo adecuado.

25 Sin embargo, los componentes individuales (A) a (C) pueden proporcionarse respectivamente en cantidades parciales, donde las cantidades parciales individuales pueden mezclarse a su vez con otros componentes, por ejemplo, los componentes opcionales descritos más adelante. No obstante, los componentes (A) y (B) se proporcionan preferentemente no en partes, sino respectivamente en forma del componente individual (completo). Como se ha descrito previamente, principalmente el catalizador según el componente (C) puede, no obstante, estar mezclado al menos parcialmente entre sí en cantidades parciales y/o en componentes parciales con al menos uno de los dos componentes (A) y/o (B). En esta hipótesis, el catalizador según el componente (C) se prepara preferentemente in situ, inmediatamente antes de la aplicación del correspondiente sistema de materiales de recubrimiento.

30 Según la invención se mezclan entre sí todos los componentes (A) a (C), así como opcionalmente los componentes opcionales, descritos más adelante, del respectivo sistema de agente de recubrimiento a más tardar (inmediatamente) antes de la aplicación deseada, independientemente de si se trata de un sistema 1K o un sistema 2K. Ejemplos de aplicaciones (deseadas) se describen en el texto subsiguiente. En el contexto de estas aplicaciones tiene lugar el curado ya descrito anteriormente del sistema de materiales de recubrimiento según la invención con la formación de poliuretano gracias a la reacción de los componentes (A) y (B). Debido a la reactividad parcialmente alta de estos dos componentes, frecuentemente es ventajoso suministrar estos componentes en el marco del sistema de materiales de recubrimiento (es decir, antes de la aplicación deseada) de manera separada unos de otros (incluso en relación con la estabilidad elevada durante el almacenamiento). En consecuencia, en el marco de la aplicación deseada la reacción de poliuretano puede direccionarse y controlarse de manera mejor y/o más dirigida.

35 Además de los componentes (A) a (C) ya descritos previamente, los sistemas de materiales de recubrimiento según la invención también pueden comprender, dado el caso, todavía al menos otro componente (D) a (J) que se precisa a continuación.

40 Los componentes (D) a (J) opcionales se seleccionan de compuestos que contienen grupos hidroxilo (D), resinas de aminoplasto y/o tris(alcoxicarbonilamino)triazinas (E), aditivos de pinturas (F), pigmentos (H), otras sustancias de relleno (I) y/o disolventes (J).

45 En analogía a los componentes (A) a (C) previamente descritos, también pueden estar presentes los componentes (D) a (J) opcionales, de manera separada unos de otros, o estar mezclados completamente o al menos parcialmente entre sí y/o estar mezclados con los componentes (A) a (C).

50 De preferencia, en calidad de componente opcional el sistema de materiales de recubrimiento según la invención comprende al menos otro componente seleccionado de compuestos que contienen grupos hidroxilo (D), aditivos de lacas (F), pigmentos (H) y/o disolventes (J).

- Como componente (D) opcional, el sistema de materiales de recubrimiento según la invención contiene al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo. El experto en la materia conoce compuestos que contienen grupos hidroxilo (que contienen grupos hidroxilo) como tales. El compuesto que contiene grupos hidroxilo (D) presenta por lo regular dos o más grupos hidroxilo; de preferencia, presenta dos grupos hidroxilo. El compuesto que contiene grupos hidroxilo (D) en el contexto de la presente invención no cae bajo la definición del compuesto que comprende grupos hidroxilo (A) previamente descrito.
- De preferencia, los compuestos que contienen grupos hidroxilo (D) son compuestos monoméricos y/o compuestos con un peso molecular < 500 g/mol, preferentemente < 200 g/mol. Los compuestos que contienen grupos hidroxilo (D) se designan como polioles de bajo peso molecular.
- Si se encuentra presente, el componente (D) tiene una fracción de 0,5 a 20 % en peso, de modo particularmente preferido de 1 a 10 % en peso, de modo muy particularmente preferido de 1 a 5 % en peso, cada caso con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento.
- Ejemplos preferidos de un compuesto que contiene grupos hidroxilo (D) son etilenglicol, neopentilglicol, 1,3-butanodiol, 1,2-propanodiol o se emplean dioles de ácidos grasos naturales, dimerizados y después hidrogenados (nombre comercial Sovermol® 908). Preferiblemente se agregan aquellos polioles (de bajo peso molecular) según el componente (D) en fracciones inferiores del componente polioliol (A), por ejemplo, en 1 a 20 % en peso con respecto al contenido de componente (A).
- El sistema de materiales de recubrimiento según la invención contiene opcionalmente, en calidad de componente (E) opcional al menos una resina de aminoplasto y/o al menos una tris(alcoxycarbonilamino)triazina. Los compuestos que caen bajo la categoría de componente (E) de la presente invención son conocidos por el experto en la materia. Si se encuentra presente, el componente (E) tiene una fracción de 0,5 a 30 % en peso, preferentemente de 0,5 a 15 % en peso, con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento.
- Ejemplos de tris(alcoxycarbonilamino)triazinas adecuadas se nombran en las publicaciones US-A 4,939,213, US-A 5,084,541 y EP-A 0 624 577.
- Ejemplos de resinas de aminoplasto (E) adecuadas son todas las resinas de aminoplasto empleadas habitualmente en el campo de la industria de las pinturas, donde las propiedades de los materiales de recubrimiento resultantes pueden controlarse por medio de la reactividad de la resina de aminoplasto. Se trata de productos de condensación de aldehídos, principalmente formaldehído, y urea, melamina, guanamina y benzoguanamina, por ejemplo. Las resinas de aminoplasto contienen grupos alcohol, de preferencia grupos metilol, que generalmente son eterificados de manera parcial o preferiblemente de manera completa con alcoholes. Principalmente se emplean resinas de aminoplasto eterificadas con alcoholes inferiores. Preferiblemente se emplea resinas de aminoplastos eterificadas con metanol y/o etanol y/o butanol, por ejemplo, productos disponibles en el comercio bajo las denominaciones Cymel®, Resimene®, Maprenal® y Luwipal®.
- Las resinas de aminoplastos (E) son compuestos bien conocidos y se describen detalladamente en la solicitud estadounidense de patente US 2005/0182189 A1, página 1, párrafo [0014], a página 4, párrafo [0028].
- El sistema de materiales de recubrimiento según la invención contiene opcionalmente, en calidad de componente opcional (F), al menos un aditivo de laca. Los aditivos de lacas son conocidos per se por el experto en la materia. Si se encuentra presente, un aditivo de laca (F) tiene una fracción de 0,5 a 30 % en peso, de preferencia de 0,5 a 25 % en peso y principalmente de 1 a 20 % en peso, en cada caso con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento.
- Ejemplos de aditivos de lacas (F) adecuados son:
- principalmente absorbentes de UV como, por ejemplo, 2-(2-hidroxifenil)-benzotriazoles, 2-hidroxi-benzofenonas, hidroxifenil-s-triazinas y oxalanilidas;
 - principalmente agentes de protección lumínica como los llamados compuestos HALS ("hindered amine light stabiliser" [estabilizadores de luz de aminas impedidas]; estos son derivados de la 2,2,6,6-tetrametilpiperidina; disponibles comercialmente como, por ejemplo, Tinuvin®292 de BASF SE), benzotriazoles como hidroxifenilalquilbenzotriazol u oxalanilidas;
 - captadores de radicales;
 - aditivos de deslizamiento;
 - inhibidores de polimerización;
 - antiespumantes;
 - diluyentes reactivos diferentes de los componentes (A) y (D), principalmente diluyentes reactivos que se vuelven reactivos sólo por reacción con otros componentes o con agua como, por ejemplo, incozol o aspartatos

- agentes humectantes diferentes de los componentes (A) y (D), tales como Siloxanos, compuestos que contienen flúor, hemiésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido fosfórico, poliácidos acrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;

-agentes adhesivos;

5 -agentes de lactantes, principalmente a base de un poliacrilato. Aquí se emplean preferentemente copolímeros de acrilato de etilhexilo y acrilato de etilo. Estos copolímeros tendrían preferentemente un valor T_G muy bajo, son relativamente apolares y tienen un número de OH pequeño;

- adyuvantes que forman películas como derivados de celulosa;

10 -materiales de relleno en forma de nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de zirconio; de manera complementaria remítase, además, al Römpp Lexikon »Lacke und Druckfarben« [Lacas y tintes de impresión], editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;

15 - aditivos de control reológico diferentes de los componentes (A) y (D), tales como los aditivos conocidos por las publicaciones de patentes WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas reticuladas como se divulgan, por ejemplo, en la publicación EP-A-0 008 127; filosilicatos inorgánicos como silicatos de aluminio-magnesio, filosilicatos de sodio-magnesio y sodio-magnesio-fluoro-litio del tipo montmorillonita; ácidos silícicos como Aerosile®; o polímeros sintéticos con grupos iónicos y/o con efecto iónico, tales como poli(met)acrilamida, poliácido (met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico o de etileno-anhídridos de ácido maleico y sus derivados o uretanos etoxilados modificados de modo hidrófugo o poliacrilatos;

20 - agentes ignífugos.

El sistema de materiales de recubrimiento según la invención contiene opcionalmente como componente (H) opcional al menos un pigmento. Pigmentos adecuados como tales son conocidos por el experto en la materia (véase, por ejemplo, en Thomas Brock, Michael Groteklaes, Peter Mischke: European Coatings Handbook [Manual europeo de recubrimientos], editorial Vincentz Verlag, ISBN 3-86630-849-3).

25 La fracción de los pigmentos puede ser teóricamente cualquiera; preferiblemente se encuentra en un intervalo P/A de 0,1 a 3,0 (P/A describe la proporción en peso del pigmento (P) al aglutinante (B); en este caso el aglutinante debe entenderse como la suma de todos los componentes que forman películas en el sistema de laca).

30 Según la invención se emplean pigmentos principalmente si deben prepararse acabados superiores pigmentados o recubrimientos inferiores pigmentados (pinturas básicas), principalmente acabados superiores pigmentados, con las composiciones de materiales de recubrimiento.

El sistema de materiales de recubrimiento según la invención contiene opcionalmente, en calidad de componente (I) opcional, al menos otro material de relleno. Otros materiales de relleno como tales son conocidos por el experto en la materia. Si se encuentra presente, el otro material de relleno (I) tiene una fracción de 0,1 a 30 % en peso, en cada caso con respecto al contenido de aglutinante del sistema de agente de recubrimiento.

35 Ejemplos de otros materiales de relleno (I) adecuados son carbonatos, dióxido de silicio o sulfatos de bario como tales o también en forma modificada. Al contrario de los materiales de relleno descritos previamente como ejemplos para aditivos de laca (F), los materiales de relleno (I) no son partículas a nanoescala.

40 El sistema de materiales de recubrimiento según la invención contiene opcionalmente, en calidad de componente opcional (J), al menos un disolvente. El experto en la materia conoce disolventes como tales, principalmente en relación con la preparación de poliuretano o de sistemas de materiales de recubrimiento. Si se encuentra presente, el disolvente (J) tiene una fracción de 20 a 80 %, preferentemente de 30 a 50 %, cada caso con respecto a la cantidad total del sistema de agente de recubrimiento según la invención.

Preferentemente se emplean aquellos disolventes que son adecuados para disolver los compuestos que contienen poliisocianato según el componente (A) y/o el componente (B).

45 Disolventes (J) adecuados son aquellos que hacen posible una solubilidad suficiente del componente de poliisocianato y se encuentran libres de grupos reactivos frente isocianatos. Ejemplos de tales disolventes son acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metil-isobutil-cetona, metil-isoamil-cetona, diisobutilcetona, acetato de etilo, acetato de n-butilo, diacetato de etilenglicol, butirolactona, carbonato de dietilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, butilal, 1,3-dioxolano, glicerolformal, benceno, tolueno, xileno, n-hexano, ciclohexano, Solventnaphtha®, acetato de 2-metoxipropilo (MPA), y etoxipropionato de etilo.

50 En una forma de realización de la presente invención, el sistema de materiales de recubrimiento según la invención comprende al menos otro componente (D) a (J) que se selecciona de compuestos que contienen grupos hidroxilo (D),

resinas de aminoplasto y/o tris(alcoxicarbonilamino)triazinas (E), aditivos de lacas (F), pigmentos (H), otros materiales de relleno (I) y/o disolventes (J), donde

- i) los componentes (D) a (J) individuales se encuentran presentes separados unos de otros o
- ii) se encuentran mezclados completamente o al menos parcialmente entre sí y/o con los componentes (A) a (C).

5 Además, se prefiere que

- i) el sistema de materiales de recubrimiento no sea acuoso, y/o
- ii) los componentes (A) y/o (B) formen respectivamente una mezcla con al menos un disolvente (J), pero donde los componentes (A) y (B) se encuentren separados uno de otro, y/o

10 iii) el catalizador según el componente (C) esté contenido total o al menos parcialmente en al menos uno de los componentes (A) o (B) que se encuentran separados uno de otro, preferentemente en el componente (A).

Si el sistema de materiales de recubrimiento no es acuoso, esto significa que de preferencia no se encuentra contenida agua en el correspondiente sistema de materiales de recubrimiento, o que puede haber agua solamente en forma de impurezas o vestigios con un contenido máximo de 0,1 % en peso, preferentemente de 0,01 % en peso, principalmente de 0,001 % en peso, en cada caso respecto del peso total del correspondiente sistema de materiales de recubrimiento.

15 En otra forma preferida de realización, el sistema de materiales de recubrimiento según la invención se encuentra presente como mezcla completa de los componentes (A), (B) y (C), así como de los componentes (D) a (J) opcionalmente presentes.

En una forma de realización de la presente invención, el sistema de materiales de recubrimiento comprende los siguientes componentes:

20 - 50 a 70 % en peso (con respecto al contenido de aglutinantes del sistema de materiales de recubrimiento) de al menos un compuesto (A) que contienen grupos poli hidroxilo, que tiene un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo, preferentemente de al menos un poli(ol de poli(met)acrilato),

25 - 25 a 40 % en peso (con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento) de al menos un compuesto (B) que contiene poliisocianato,

- 100 a 1000 ppm en peso (con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento) de al menos un catalizador (C),

- 0 a 10 % en peso, preferentemente 1 a 5 % en peso (con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento) de al menos un compuesto (D) que contiene grupos hidroxilo,

30 - 0 a 25 % en peso, preferentemente 1 a 10 % en peso (con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento) de al menos un aditivo de laca (F), y

- 0 a 300 % en peso, preferentemente 1 a 100 % en peso (con respecto al contenido de aglutinante del sistema de materiales de recubrimiento) de al menos un pigmento (H).

35 Además, en esta forma de realización, en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención también puede estar contenido al menos un disolvente (J). Si se encuentra presente un disolvente, este se encuentra en cantidades de 1 a 80 % en peso, preferentemente 5 a 50 % en peso de al menos un disolvente (J). Al contrario que los otros componentes, el contenido de disolvente se refiere a la cantidad total del sistema de materiales de recubrimientos según la invención.

40 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención también es un procedimiento para la preparación de un sistema de materiales de recubrimiento como el que se ha descrito previamente. El procedimiento de preparación como tal es conocido por el experto en la materia. Si los componentes del sistema de materiales de recubrimiento, los obligatorios y, dado el caso, los opcionales se encuentran mezclados entre sí de manera completa o al menos parcial, el experto en la materia sabe cómo tiene que realizar una mezcla de este tipo. El orden y/o la duración de las etapas de pesca individuales son teóricamente aleatorias; dado el caso, todos los componentes pueden mezclarse unos con otros al mismo tiempo. Si los componentes presentes de manera obligatoria y opcionalmente del sistema de materiales de recubrimiento según la invención se presentan por separado unos de otros, estos se mezclan de manera análoga

45 inmediatamente antes de la aplicación del correspondiente sistema de materiales de recubrimiento.

50 En una forma de realización, el procedimiento según la invención para la preparación de un sistema de materiales de recubrimiento se realiza de manera que los componentes (A), (B) y (C) y los componentes (D) y (J) presentes de manera opcional se suministren por separado unos de otros y, a continuación, se mezclen entre sí. La mezcla se

efectúa preferentemente a temperatura ambiente; los componentes (A) y (C) se mezclan entre sí de antemano y/o se agrega una mezcla que contiene el componente (A).

- 5 La forma de realización antes mencionada se realiza de manera preferente inmediatamente antes de la aplicación concreta del sistema de materiales de recubrimientos según la invención. Es decir que se logra un mezclado completo de todos los componentes (A) a (C) obligatorios contenidos en el sistema de materiales de recubrimiento según la invención, así como los componentes (D) a (J) presentes opcionalmente sólo inmediatamente antes de la aplicación concreta del sistema de materiales de recubrimiento según la invención. La expresión "inmediatamente antes de la aplicación concreta" comprende un lapso de tiempo aproximadamente de un minuto a dos horas.
- 10 Otro objeto de la presente invención también es, por lo tanto, un procedimiento para la preparación de un poliuretano que puede obtenerse mediante curado al menos parcial o completo del sistema de materiales de recubrimiento según la invención previamente descrito. De preferencia, el poliuretano cura completamente. El curado del sistema de materiales de recubrimiento según la invención se efectúa después de mezclar completamente todos los componentes del sistema de materiales de recubrimiento, principalmente del mezclado de los componentes (A) y (B). Si el componente (B) en el marco de un sistema 1K a debe ser protegido (bloqueados) con agentes de bloqueo, el agente de bloqueo debe eliminarse primero antes de que tenga lugar una reacción de uretano durante la preparación del poliuretano según la invención. La preparación de poliuretanos según la invención se efectúa, por lo tanto, de preferencia en el marco de una aplicación concreta del sistema de materiales de recubrimiento según la invención. La preparación de un poliuretano como tal y la realización del curado son conocidas por el experto en la materia y también ya habían sido reconocidas al comienzo de la presente invención.
- 15 20 Expresado con otras palabras, esto significa que mediante la aplicación deseada/concreta del sistema de materiales de recubrimiento según la invención se forma poliuretano por el curado de un agente de recubrimiento que se basa en los componentes (A) y (B) en presencia del catalizador (C); la formación de poliuretano se efectúa preferentemente en forma de capas o como recubrimiento.
- 25 Sin embargo, el curado de los (del sistema de) materiales de recubrimiento según la invención aplicados también puede efectuarse después de un tiempo de reposo determinado. El tiempo de reposo sirve, por ejemplo, para el paso y para la desgasificación de las capas de laca o para evaporar los componentes volátiles como el disolvente. El tiempo de reposo puede reforzarse y/o abreviarse aplicando temperaturas elevadas y/o mediante una humedad reducida del aire si en este caso no se presentan daños modificaciones a las capas de la laca, por ejemplo, una reticulación completa prematura.
- 30 El curado térmico del sistema de materiales de recubrimiento no tiene peculiaridades procedimentales, sino que puede tener lugar de conformidad con los procedimientos habituales y conocidos tales como calentamiento en un horno de aire forzado o irradiación con lámparas IR. El curado térmico también puede efectuarse por etapas. Otro procedimiento de curado preferido es el curado con infrarrojo cercano (radiación NIR).
- 35 El curado térmico se efectúa ventajosamente a una temperatura de 20 a 200 °C durante un tiempo de 1 min hasta 10 h; a bajas temperaturas, también pueden aplicarse tiempos más largos de curado. Para la pintura de reparación de automóviles y para la pintura de piezas plásticas, y también para la pintura de vehículos de servicio, habitualmente se emplean temperaturas más bajas, que preferiblemente se encuentran entre 20 y 80°C, principalmente entre 20 y 60 °C.
- 40 Preferentemente, el poliuretano preparado mediante el procedimiento según la invención forma una capa o un recubrimiento o al menos componente de una capa o recubrimiento; preferentemente es la capa o el recubrimiento de una capa de laca.
- El poliuretano contiene preferentemente al menos un pigmento (H) y/o el poliuretano es aplicado sobre una capa de pintura básica que contiene opcionalmente al menos un pigmento (H), o se aplica sobre un sustrato, dado el caso, previamente recubierto en forma de capas.
- 45 Además, se prefiere que el curado del poliuretano se efectúe a temperaturas de 20 a 80 °C, preferentemente de 20 a 60 °C, en cuyo caso opcionalmente las capas de laca básica opcional ácido secada previamente a temperaturas de 20 °C a 80 °C.
- Otro objeto de la presente invención también es, por lo tanto, un poliuretano preparado según el procedimiento previamente descrito.
- 50 Por lo tanto, otro objeto de la presente invención también es el uso del sistema de materiales de recubrimiento según la invención previamente descrito y/o del poliuretano preparado según el procedimiento según la invención previamente descrito en calidad de laca en la pintura de automóviles, para la reparación de lacas, para la pintura de reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de partes componentes de un automóvil, de sustratos plásticos o de vehículos de servicio; la laca es preferentemente una laca transparente o una laca pigmentada.
- 55 Dado que los recubrimientos según la invención preparados a partir del sistema de materiales de recubrimiento según la invención también se adhieren de manera extraordinaria sobre pinturas por electrodeposición ya curadas, pinturas

de imprimación, pinturas de base o pinturas transparentes habituales y conocidas, estos son adecuados, además del empleo en la pintura en serie de automóviles (OEM por Original Equipment Manufacture o manufactura de equipo original), de manera excelente para la pintura en la reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de piezas componentes de automóviles y/o el recubrimiento de vehículos de servicio.

5 La aplicación del sistema de materiales de recubrimiento según la invención puede efectuarse mediante todos los procedimientos de aplicación habituales como, por ejemplo, pulverización, recubrimiento a cuchilla, cepillado, vertido, inmersión, impregnación, goteo o laminación. En esto, el sustrato como tal que será recubierto puede estar en reposo, y el equipo o unidad de aplicación puede estar en movimiento. Sin embargo, el sustrato que será recubierto, principalmente una bobina, también puede estar en movimiento, y el equipo de aplicación reposa con relación al
10 sustrato o puede estar moviéndose de manera adecuada.

De preferencia se aplican procedimientos de aplicación por pulverización como, por ejemplo, pulverización mediante aire comprimido, pulverización sin aire, rotación a alta velocidad, aplicación por pulverización electrostática (ESTA, por sus siglas en inglés), opcionalmente unido con la aplicación por pulverización en caliente como, por ejemplo, pulverización con aire caliente.

15 Los agentes de recubrimiento según la invención son adecuados de manera sobresaliente como pinturas y recubrimientos decorativos, protectores y/o de efecto de carrocerías de medios de locomoción (especialmente vehículos motorizados, tales como bicicletas, motocicletas, autobuses, camiones o automóviles) o partes de los mismos; para interiores y exteriores; para muebles, ventanas y puertas; para molduras plásticas, principalmente CDs y ventanas; para partes industriales pequeñas, y para bobinas, contenedores y envases; para electrodomésticos; para
20 películas; para componentes ópticos, eléctricos y mecánicos; y también para objetos huecos de vidrio y objetos de uso diario.

Por lo tanto, los sistemas de materiales de recubrimiento según la invención pueden aplicarse, por ejemplo, sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto, donde los materiales de recubrimiento según la invención pueden estar pigmentados y también se pigmentados. Principalmente los sistemas de materiales de recubrimiento y las pinturas según la invención, principalmente las pinturas transparentes se emplean en el campo de la pintura de automóviles en línea de producción (OEM) que es particularmente exigente desde el punto de vista tecnológico y estético y para el recubrimiento de piezas plásticas para carrocerías de automóviles, principalmente para carrocerías de automóviles de alto nivel como, por ejemplo, para fabricar techos, puertas traseras, capós (capota), guardabarras, paragolpes, deflectores (spoilers), umbrales, bandas de protección, revestimientos laterales y similares, así como para la pintura de reparación de automóviles y para la pintura de vehículos de servicio como, por ejemplo, de camiones, vehículos para la construcción impulsados a cadena como, por ejemplo, vehículos grúa, palas cargadoras y mezcladoras de concreto, buses, vehículos ferroviarios, embarcaciones, aeronaves, así como equipos agrícolas tales como tractores y cosechadoras y partes de los mismos.
25
30

Las piezas plásticas se componen habitualmente de ASA, policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, polimetacrilatos de metilo o polimetacrilato de metilo modificados por impacto, principalmente de mezclas de ASA y policarbonatos, preferentemente con una fracción de policarbonato > 40%, principalmente > 50%.

"ASA" se refiere en general a polímeros de estireno / acrilonitrilo modificados para el impacto, en los cuales se encuentran presentes copolímeros de injerto de compuestos vinilo-aromáticos, principalmente estireno, y de cianuros de vinilo, principalmente acrilonitrilo, sobre cauchos de poliacrilato de alquilo en una matriz de copolímero principalmente de estireno y acrilonitrilo.
35
40

Con particular preferencia, los sistemas de materiales de recubrimiento de la invención se emplean en procedimientos de recubrimiento de múltiples etapas, principalmente en un procedimiento en el cual, sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto, en primer lugar, se aplica una capa de laca base pigmentada y, a continuación, una capa con la composición de material de recubrimiento de la invención. Por consiguiente, también son objeto de la invención las pinturas de color y/o efecto multicapa de al menos una capa de laca base pigmentada y por lo menos una capa de laca transparente dispuesta sobre la misma, las cuales se caracterizan porque la capa de laca transparente ha sido preparada a partir de la composición de los materiales de recubrimiento de la invención.
45

Pueden emplearse lacas de base diluibles con agua y también lacas de base a base de disolventes orgánicos. En la publicación EP-A 0 692 007 y en los documentos citados allí en la columna 3, renglones 50 y siguientes, por ejemplo, se describen lacas de base adecuadas. La laca de base aplicada preferiblemente se seca primero; es decir, de la película de laca base se elimina al menos una parte del disolvente orgánico o del agua en una fase de evaporación. El secado se efectúa preferentemente a temperaturas desde la temperatura ambiente hasta 80 °C. Después del secado, se aplica la composición de material de recubrimiento según la invención. A continuación, se hornea el acabado bicapa, preferentemente en condiciones aplicadas durante la pintura automotriz en serie, a temperaturas de 20 a 200 °C, durante un tiempo de 1 min hasta 10 h, donde a las temperaturas empleadas para la pintura de reparación de automóviles que se encuentran en general entre 20 y 80 °C, principalmente entre 20 y 60 °C, también pueden aplicarse tiempos más largos de curado.
50
55

- 5 En otra forma preferida de realización de la invención, el sistema de materiales de recubrimiento según la invención se emplea en forma de laca transparente para el recubrimiento de sustratos plásticos, principalmente de componentes plásticos. Los componentes plásticos asimismo se recubren preferiblemente en un procedimiento de recubrimiento de varias etapas, en el cual sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto o un sustrato pretratado para una mejor adherencia de los siguientes recubrimientos (por ejemplo, flameado, tratamiento corona o plasma del sustrato) se aplica primero una capa de laca de base mentada y después una capa con la composición de material de recubrimiento según la invención.
- 10 Otro objeto de la presente invención también es, por lo tanto, un procedimiento para la generación de un recubrimiento, en cuyo caso sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto o sobre una capa de laca de base se aplica al menos un sistema de materiales de recubrimiento según la invención.
- Preferentemente, el recubrimiento (la capa) comprende un poliuretano que se obtiene mediante curado al menos parcial o completo, de preferencia mediante curado completo del sistema de materiales de recubrimiento.
- Por lo tanto, otro objeto de la presente invención es un recubrimiento (o una capa) que puede obtenerse según el procedimiento antes descrito para la generación de recubrimiento.
- 15 Otra forma de realización de la presente invención se refiere a un sistema de materiales de recubrimiento que comprende los componentes (A) a (C) con
- (A) al menos un compuesto que contiene grupos polihidroxilo, que presenta un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo,
- (B) al menos un compuesto que contiene poliisocianato y
- 20 (C) al menos un catalizador que contiene litio (Li) en calidad de componente de metal, donde
- i) los componentes (A), (B) y (C) se encuentran presentes separados unos de otros o
- ii) están mezclados completamente o al menos parcialmente entre sí.
- Con respecto a esta otra forma de realización, son válidas todas las definiciones previamente descritas de las características individuales (forma preferida de realización) conforme al sentido.
- 25 A continuación, se aclara la invención por medio de ejemplos.
1. Componente A1 (ejemplo comparativo)
- Preparación de un polioli de poliacrilato (número ácido más alto)
- 30 Un reactor de acero inoxidable de 4 l en diseño sometido a presión, equipado con dos recipientes de alimentación, un condensador de reflujo y un dispositivo de agitación, se carga con 487 g de acetato de butilo. Se carga uno de los recipientes de alimentación con una mezcla de 479 g de estireno, 242,2 g de metacrilato de metilo, 164 g de acrilato de n-butilo, 298 g de metacrilato de butilo, 33,4 g de ácido metacrílico y 763 g de metacrilato de hidroxipropilo. Se carga el segundo recipiente de alimentación con 198 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo con 86 g de acetato de butilo. A una presión de 3 bares absolutos, se calienta la carga del reactor hasta 140 °C. Al alcanzar la temperatura se inicia la alimentación del iniciador; el tiempo total de alimentación es de 270 minutos. 5 minutos después del avance
- 35 del iniciador se comienza la alimentación de monómero cuyo tiempo de suministro es de 240 minutos. Después de finalizar ambas alimentaciones, se mantiene a 140°C durante otros 60 minutos, después de lo cual se enfría y se despresuriza. Se ajusta el contenido de sólidos de la solución de resina con metiletilcetona hasta 65% ± 1 %.
- 40 El polioli de poliacrilato sintetizado (en forma de una resina sólida) presenta un número ácido de 14,1 mg de KOH/g de resina sólida, así como un cuerpo sólido de 64,0 %. La viscosidad de la solución de resina se encuentra en 3483 mPas, medida con un viscosímetro de rotación (Brookfield CAP 2000, husillo 3, 2500 s⁻¹). El número de OH se calcula en 150 mg de KOH/g (resina sólida). El peso molecular de la resina se encuentra en M_n = 2608 D o M_w = 5990 D (determinado mediante GPC /véase más adelante).
- 45 El contenido de sólidos (sólidos) se mide de la siguiente manera: en una tapa metálica con un diámetro de aproximadamente 6-8 cm, se coloca una muestra de polioli de poliacrilato en forma de resina sólida sobre una balanza analítica en una cantidad de 1 g. Luego de la adición de 1 ml de un disolvente adecuado (acetato de butilo), se seca la chapa metálica en un horno de aire forzado a 130°C durante 60 minutos. El residuo que queda representa el contenido de sólidos del polioli de poliacrilato en forma de resina sólida. Se realiza en cada caso una determinación por duplicado.
- 50 La cromatografía de permeación en gel (GPC) se lleva a cabo a 40°C utilizando una bomba de cromatografía líquida de alta presión y un detector del índice de refracción. El eluyente utilizado es tetrahidrofurano, con una velocidad de elución de 1 ml/min. La calibración se realiza utilizando un patrón de poli-MMA. Se determinan el peso molecular

ES 2 741 600 T3

promedio de número M_n , el peso molecular promedio de peso M_w , y M_p ; se calcula el índice de polimolecularidad M_p de $M_p = M_w/M_n$.

2. Componente A2 (según la invención)

Preparación de un polioli de poliacrilato según la invención (número ácido bajo)

- 5 En un reactor de acero inoxidable de 4 l en diseño sometido a presión, equipado con dos recipientes de alimentación, un condensador de reflujo y un dispositivo de agitación se carga con 487 g de acetato de butilo. Uno de los recipientes de alimentación se carga con una mezcla de 479 g de estireno, 275,6 g de metacrilato de metilo, 164 g de acrilato de n-butilo, 298 g de metacrilato de butilo, y 763 g de metacrilato de hidroxipropilo. Se carga el segundo recipiente de alimentación con 198 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo con 86 g de acetato de butilo. A una presión de 3 bares absolutos, se calienta la carga del reactor hasta 140°C. Cuando se alcanza la temperatura, se inicia la alimentación del iniciador; el tiempo total de alimentación es de 270 minutos. 5 minutos después del inicio del avance del iniciador, se comienza la alimentación del monómero cuyo tiempo de suministro es de 240 minutos. Luego de finalizar ambas alimentaciones, se mantiene el lote a 140°C durante otros 60 minutos, después de lo cual se enfría y se despresuriza. Se ajusta el contenido de sólidos de la solución de resina con metiletilcetona hasta $64\% \pm 1\%$.
- 10
- 15 El polioli de poliacrilato sintetizado de este modo (en forma de una resina sólida) tiene un número ácido de 1,5 mg de KOH/g de resina sólida y un contenido de sólidos de 63,0%. La viscosidad de la solución de resina es de 938 mPas, medida utilizando un viscosímetro de rotación (Brookfield CAP 2000, husillo 3, 2500 s⁻¹). El número OH se calcula en 150 mg de KOH/g (resina sólida). El peso molecular de la resina es $M_n = 1654$ D y $M_w = 3989$ D.

3. Solución de agente de curado, correspondiente al componente B

- 20 Se diluye una mezcla de 95 partes de HMDI trímero (contenido de NCO $23,5 \pm 0,5\%$) con 5 partes de un IPDI trímero (contenido de NCO $11,9 \pm 0,4\%$) hasta un contenido de sólidos de 85% en una mezcla (1 : 1) de acetato de butilo y xileno.

4. Dilución

Mezcla 1 : 1 de xileno/acetato de butilo (disolvente)

- 25 5. Catalizador (Componente C)

Los contenidos metálicos indicados en las Tablas 3 y 4 (véase la sección 8) se logran mediante la adición individual al componente A de

- i) una solución de octoato de Bi en ácido octanoico (ácido 2-etilhexanoico) con un contenido de metal de 25% de Bi,
- ii) una solución de octoato de Li en ácido octanoico (ácido 2-etilhexanoico) con un contenido metálico de 2% de Li, o
- 30 iii) una solución de neodecanoato de zinc con un contenido metálico de 7,2% de Zn (todas las indicaciones son porcentajes en peso).

6. Formulación de laca

Tabla 1

		V1	V2	V3	E1	E2	E3
1a	Componente A2				85,1	85,1	85,1
1b	Componente A1	85,1	85,1	85,1			
2	Etoxipropionato de etilo	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75
3	Tinuvin 292 BASF SE	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
4	Hidroxifenilalquilbenzotriazol	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
5	Octoato de Bi 25% Bi	0,251	0,251	0,251	0,251	0,251	0,251
6	Octoato de litio 2% Li	0,693	0,788	1,05	0,693	0,788	1,05
7	Componente B	32	32	32	32	32	32
8	Dilución	32	32	32	32	32	32

Tabla 2

		V4	V5	V6	E4	E5	E6
1a	Componente A2				85,1	85,1	85,1
1b	Componente A1	85,1	85,1	85,1			
2	Etoxipropionato de etilo	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75	8,75
3	Tinuvin 292 BASF SE	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
4	Hidroxifenilalquilbenzotriazol	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
5	Neodecanoato de zinc (7,2% Zn)	0,459	0,459	0,459	0,459	0,459	0,459
6	Octoato de litio 2% Li	1,313	1,75	2,625	1,313	1,75	2,625
7	Componente B	32	32	32	32	32	32
8	Dilución	32	32	32	32	32	32

La indicación de las concentraciones son cantidades absolutas (expresadas en partes) con respecto a toda la formulación de la laca.

5 Preparación de las lacas

Para la preparación de las lacas se pesan conjuntamente los ítems 1 - 4 y se mezclan de manera homogénea. Se agregan soluciones catalizadoras individualmente de manera directa antes de comenzar la experimentación y cada una se mezcla en forma homogénea con agitación. Se agregan de igual manera el componente B y el diluyente y se agitan homogéneamente. A continuación, se genera la película de laca dentro de un lapso de tiempo máximo de 30 minutos después del mezclado de los componentes (véase la sección 7). El etoxipropionato de etilo es un disolvente; Tinuvin® 292 y hidroxifenilalquilbenzotriazol son estabilizadores de la luz.

10 minutos después del mezclado de los componentes (véase la sección 7). El etoxipropionato de etilo es un disolvente; Tinuvin® 292 y hidroxifenilalquilbenzotriazol son estabilizadores de la luz.

7. Ensayo de impresión [print-test] (determinación del tiempo de curado)

Se extiende la película de laca utilizando una cuchilla de recubrimiento de 100 µm sobre una placa de vidrio. Después del secado a 60°C durante 18 minutos, se coloca la placa de vidrio sobre una balanza de laboratorio comercial dentro de los 10 minutos después de la remoción del horno. A continuación, bajo la presión del pulgar, se carga la película durante 20 s con un peso de 2 kg. Este ensayo es repetido cada 20 minutos. Para una película de laca la cual aún está obviamente blanda o pegajosa, se espera primero hasta que la película de laca haya logrado una suficiente libertad de pegajosidad y dureza. El tiempo total de experimentación es de alrededor de 6 horas. Si el marcado es aún evidente después de este tiempo, se evalúa como "> 360 min".

15 minutos después de la remoción del horno. A continuación, bajo la presión del pulgar, se carga la película durante 20 s con un peso de 2 kg. Este ensayo es repetido cada 20 minutos. Para una película de laca la cual aún está obviamente blanda o pegajosa, se espera primero hasta que la película de laca haya logrado una suficiente libertad de pegajosidad y dureza. El tiempo total de experimentación es de alrededor de 6 horas. Si el marcado es aún evidente después de este tiempo, se evalúa como "> 360 min".

20 Los experimentos se evalúan después de un tiempo de almacenamiento de 24 horas. Para esta evaluación, se lava la superficie de la laca con una solución tensioactivas acuosa (liquido de lavado comercial) y con un paño blando, a fin de eliminar las marcas de grasa. La medición siempre tiene lugar contra un estándar. El recubrimiento es considerado satisfactorio si no hay impresión del pulgar visible sobre la película de laca. Los resultados de los experimentos se muestran en las Tablas 3 y 4. Este ensayo es una medida de la resistencia al montaje de las pinturas de reparación; es decir que cuanto antes la película de laca logre su resistencia al montaje después del secado forzado, antes se puede comenzar con los trabajos de montaje (o trabajo de desmontaje para la desenmascaramiento) sobre la carrocería reparada.

25 minutos después de un tiempo de almacenamiento de 24 horas. Para esta evaluación, se lava la superficie de la laca con una solución tensioactivas acuosa (liquido de lavado comercial) y con un paño blando, a fin de eliminar las marcas de grasa. La medición siempre tiene lugar contra un estándar. El recubrimiento es considerado satisfactorio si no hay impresión del pulgar visible sobre la película de laca. Los resultados de los experimentos se muestran en las Tablas 3 y 4. Este ensayo es una medida de la resistencia al montaje de las pinturas de reparación; es decir que cuanto antes la película de laca logre su resistencia al montaje después del secado forzado, antes se puede comenzar con los trabajos de montaje (o trabajo de desmontaje para la desenmascaramiento) sobre la carrocería reparada.

8. Resultados

Tabla 3

Uso de catalizadores en calidad de componentes metálicos contienen litio y bismuto, E1 a E3 son según la invención, V1 a V3 son ejemplos comparativos (véase también la tabla 1).						
	V1	V2	V3	E1	E2	E3
Bi [mmol]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Li [mmol]	1,98	2,25	3	1,98	2,25	3
Proporción Bi/Li	1/6,6	1/7,5	1/10	1/6,6	1/7,5	1/10

ES 2 741 600 T3

Uso de catalizadores en calidad de componentes metálicos contienen litio y bismuto, E1 a E3 son según la invención, V1 a V3 son ejemplos comparativos (véase también la tabla 1).						
	V1	V2	V3	E1	E2	E3
Ensayo de impresión 18' 60 °C (min)	360	240	220	80	40	80

Tabla 4

Uso de catalizadores en calidad de componentes metálicos contienen litio y zinc, E4 a E6 son según la invención, V4 a V6 son ejemplos comparativos (véase también la tabla 2).						
	V4	V5	V6	E4	E5	E6
Zn [mmol]	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Li [mmol]	3,75	5	7,5	3,75	5	7,5
Proporción Zn/Li	1/7,5	1/10	1/15	1/7,5	1/10	1/15
Ensayo de impresión 18' 60 °C (min)	> 360	> 360	360	> 360	360	280

- 5 Los ejemplos según las tablas 3 y 4 muestran que los sistemas de materiales de recubrimiento según la invención en presencia de catalizadores que contienen litio, usando un compuesto que contiene polihidroxi, que presenta un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxi, presentan tiempos de curado ostensiblemente más cortos que los sistemas de materiales de recubrimiento que usan el correspondiente componente (A) con un número ácido más alto punto

REIVINDICACIONES

1. Sistema de materiales de recubrimiento que comprende los componentes (A) a (C) con
 - (A) al menos un compuesto que contiene grupos polihidroxilo, que presenta un número ácido de no más de 9 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo,
- 5 (B) al menos un compuesto que contiene poliisocianato y
 - (C) al menos un catalizador que contiene litio (Li) en calidad de componente de metal, así como al menos otro componente metal seleccionado de zinc (Zn), bismuto (Bi), zirconio (Zr) y/o aluminio (Al),
 donde
 - i) los componentes (A), (B) y (C) se encuentran presentes separados unos de otros o
 - 10 ii) están mezclados entre sí completamente o al menos parcialmente.
2. Sistema de materiales de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador según el componente (C) presenta zinc (Zn) y/o bismuto (Bi), principalmente bismuto, en calidad de otro componente metal.
3. Sistema de materiales de recubrimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque
 - i) la proporción molar de litio bismuto es de al menos 7 : 1 [mol/mol], preferentemente de 7,5 : 1 a 12 : 1 [mol/mol],
 - 15 principalmente de 8 : 1 a 10 : 1 [mol/mol], y/o
 - ii) la proporción molar de litio a zinc es de al menos 5 : 1 [mol/mol], preferentemente de 6 : 1 a 12 : 1 [mol/mol], principalmente 7,5 : 1 a 10 : 1 [mol/mol].
4. Sistema de materiales de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el sistema de materiales de recubrimiento
 - i) el compuesto que contiene grupos polihidroxilo según el componente (A) se selecciona del grupo de los polioles de poliacrilato, los polioles de polimetacrilato, los polioles de poliéster, los polioles de poliuretano y/o los polioles de polisiloxano, principalmente del grupo de los polioles de poliacrilato y/o de los polioles de polimetacrilato,
 - 20 y/o
 - ii) el compuesto que contiene poliisocianato según el componente (B) se selecciona de diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo, los dímeros de biureta de los diisocianatos antes mencionados, las iminooxadiazindionas de los diisocianatos antes mencionados y/o los trímeros asimétricos de los diisocianatos antes mencionados.
5. Sistema de materiales de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el número ácido del compuesto que contiene grupos polihidroxilo según el componente (A) es de no más de 7 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo, principalmente 0,5 a 5 mg de KOH/g del correspondiente compuesto que contiene grupos polihidroxilo, el compuesto que contiene grupos polihidroxilo es preferentemente un poliol de poli(met)acrilato.
- 30 6. Sistema de materiales de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el sistema de materiales de recubrimiento comprende al menos otro componente (D) a (J) que se selecciona de los compuestos que contienen grupos hidroxilo (D), resinas de aminoplastos y/o tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (E), aditivos de lacas (F), pigmentos (H), otros materiales de relleno (I) y/o disolventes (J),
 donde
 - i) los componentes individuales (D) a (J) se encuentran presentes separados unos de otros o
 - ii) están mezclados completamente o al menos parcialmente unos con otros y/o con los componentes (A) a (C);
- 40 el sistema de materiales de recubrimiento comprende de preferencia al menos otro componente seleccionado de compuestos que contienen grupos hidroxilo (D), aditivos de laca (F), pigmentos (H) y/o disolventes (J).
7. Sistema de materiales de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque
 - i) el sistema de materiales de recubrimiento no es acuoso, y/o
 - ii) los componentes (A) y/o (B) forman respectivamente una mezcla con al menos un disolvente (J), pero donde los
 - 45 componentes (A) y (B) se encuentran presentes separados unos de otros, y/o

- iii) el catalizador según el componente (C) se encuentra contenido total o al menos parcialmente en al menos uno de los componentes (A) o (B) que se presentan por separado, preferentemente en el componente (A).
8. Sistema de materiales de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el catalizador según el componente (C) se encuentra presente en forma de sal, de preferencia en forma de sal de Li, sal de Zn y/o sal de Bi con ácidos carboxílicos de C₆-C₁₈ como componente anión de la sal respectiva, principalmente como octoato de Bi, octoato de Li, sal de Li o Bi del ácido neodecanoico de C₁₀ y/o sal de Li o Bi del ácido neonanoico de C₉.
9. Sistema de materiales de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el sistema de materiales de recubrimiento se encuentra presente en forma de mezcla completa de los componentes (A), (B) y (C), así como de los componentes (D) a (J) opcionalmente presentes.
10. Procedimiento para la preparación de un sistema de materiales de recubrimientos según la reivindicación 9, caracterizado porque los componentes (A), (B) y (C), así como los componentes (D) a (J) opcionalmente presentes se suministran por separado unos de otros y luego se mezclan entre sí; el mezclado se efectúa preferentemente a temperatura ambiente, los componentes (A) y (C) se mezclan entre sí de antemano y/o el componente (B) se agrega al componente (A) o a la mezcla que contiene el componente (A).
11. Procedimiento para la preparación de un poliuretano mediante curado al menos parcial o completo, preferentemente mediante curado completo del sistema de materiales de recubrimiento según la reivindicación 9.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el poliuretano forma una capa o recubrimiento o al menos es parte componente de una capa o recubrimiento; preferentemente, la capa es una capa de laca.
13. Procedimiento según la reivindicación 11 o 12, caracterizado porque el poliuretano contiene al menos un pigmento (H) y/o porque el poliuretano se aplica en forma de capas sobre una capa de laca base que contiene opcionalmente al menos un pigmento (H), o sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque el curado del poliuretano se efectúa a temperaturas de 20 a 80 °C, preferentemente de 20 a 60 °C, en cuyo caso opcionalmente la capa de laca de base opcional ácido secada previamente a temperaturas de 20 °C a 80 °C.
15. Uso de un sistema de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9 o de un poliuretano que ha sido preparado según el procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14 en calidad de laca, en la pintura de automóviles, para la reparación de lacas, para la pintura de reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de componentes de automóviles, de sustratos plásticos o de vehículos de servicio; la laca es de preferencia una laca transparente o una laca pigmentada.
16. Procedimiento para la generación de un recubrimiento, caracterizado porque sobre un sustrato opcionalmente pre-recubierto o sobre una capa de laca de base se aplica al menos un sistema de materiales de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque el recubrimiento comprende un poliuretano el cual se obtiene mediante un curado al menos parcial o completo, de preferencia mediante un curado completo del sistema de materiales de recubrimiento.