

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 763 833**

51 Int. Cl.:

C08G 12/02 (2006.01)

C08F 8/00 (2006.01)

C09D 173/00 (2006.01)

C08F 8/32 (2006.01)

C08G 71/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2014 PCT/EP2014/066969**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.03.2015 WO15039803**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2014 E 14749800 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3049452**

54 Título: **Composiciones de material de recubrimiento y recubrimientos curables a bajas temperaturas producidos a partir de ellas y su uso**

30 Prioridad:

23.09.2013 EP 13185581

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

01.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HOFFMANN, PETER;
KLOPSCH, RAINER;
GROENEWOLT, MATTHIJS;
WESLING, ELISABETH;
FLORES-FIGUEROA, AARON y
MICHEL, KRISTIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 763 833 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de material de recubrimiento y recubrimientos curables a bajas temperaturas producidos a partir de ellas y su uso

5 La presente invención se refiere a composiciones de material de recubrimiento no acuosas que comprenden al menos un compuesto que contiene un grupo poliamino (A) y al menos un compuesto (B) que tiene al menos dos grupos alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona. Son objeto de la presente invención, además, los recubrimientos preparados a partir de estas composiciones de material de recubrimiento y su uso, principalmente para la pintura en serie de automóviles, pintura de reparación de automóviles y el recubrimiento de piezas de montaje y de plásticos.

10 Las composiciones de material de recubrimiento a base de poliuretanos (PUR) se usan en un sinnúmero de campos, principalmente para la pintura en serie de automóviles y la pintura para reparación de automóviles. Todos estos poliuretanos tienen en común que se preparan por reacción de poliadición de poliaminas o polioles a isocianatos polifuncionales. Mediante selección especial del componente de poliamina y/o de polioliol, es posible controlar de manera dirigida el perfil de las propiedades del poliuretano obtenido.

15 Como desventajosa se muestra la alta reactividad de los isocianatos polifuncionales, la cual se una alta sensibilidad a la humedad. Si bien los isocianatos polifuncionales se pueden almacenar durante cierto tiempo considerable en condiciones amidas, no obstante, la reacción con agua ocurre durante el curado de modo que se necesita una operación muy seca. Más allá de la sensibilidad a la humedad, los isocianatos aromáticos tienden en particular a decoloraciones. También es problemático el tema de salud en algunos diisocianatos. De esta manera, se sabe que los diisocianatos pueden provocar alergias por contacto con la piel o inhalación. Por esta razón, se han desarrollado oligómeros de diisocianatos que son más fáciles de manejar debido a su menor volatilidad. Sin embargo, hay una demanda fundamental de alternativas para los poliisocianatos conocidos del estado de la técnica.

20 Las alquiliden-1,3-dioxolan-2-onas, también denominadas más abajo como exo-vinilencarbonatos, se han descrito repetidamente en la bibliografía como, por ejemplo, en las publicaciones DE 1098953, DE 3433403, EP 837062, JP 2006137733, JP2008222619, J. Org. Chem. 2007, 72, 647-649, Angew. Chem. 2009, 121, 4258- 4261, Eur. J. Org. Chem. 2007, 2604-2607, Eur. J. Org. Chem. 2008, 2309-2312, Org. Lett. 2006, 8, 515-518. Las alquiliden-1,3-dioxolan-2-onas se proponen allí como bloques formadores de síntesis para la preparación de ingredientes activos y sustancias de efecto.

La publicación WO 2011/157671 describe el uso de alquiliden-1,3--dioxolan-2-onas junto con endurecedores amínicos como aditivos en composiciones de resina epoxi.

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

35 Por la publicación EP-B-1 448 619 se conocen 4-(met)acriloxialquil-1,3-dioxolan-2-onas que se polimerizan con comonómeros etilénicamente insaturados para formar copolímeros que tienen grupos 1,3-dioxolan-2-ona enlazados por medio de unidades de alquiloicarbonilo. Los polímeros se hacen reaccionar con compuestos amínicos, en cuyo caso se obtienen polímeros de injerto que tienen grupos uretano y grupos hidroxilo. Los polímeros de injerto se usan en materiales de recubrimiento, principalmente capas transparentes que se curan a temperaturas elevadas por medio de compuestos habituales que tienen grupos reactivos, tales como grupos hidroxilo, grupos amino, grupos isocianato, grupos epoxi, grupos silano, grupos acetoacetato, grupos vinilo y grupos acrilato.

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

45 Sin embargo, la reactividad de los polímeros con grupos 1,3-dioxolan-2-ona que se conocen del estado de la técnica es insatisfactoria. Además, en la reacción de 1,3-dioxolan-2-onas, por ejemplo, con aminas o alcoholes se forman grupos hidroxilo que resultan ser desventajosos en diversas aplicaciones.

50 La solicitud internacional de patente aún no publicada PCT/EP2013/056716 describe monómeros polimerizables de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona, su preparación y su uso para la producción de los correspondientes homopolímeros o copolímeros y también su uso como componente reticulante en composiciones 2K [de dos componentes] de material de recubrimiento. Para la reticulación de estos polímeros que contienen grupos carbonato se usan, además de compuestos que contienen grupos hidroxilo, principalmente compuestos que contienen grupos amino. En el caso de los copolímeros, sin embargo, sólo puede usarse respectivamente otro comonómero junto con el monómero de alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona.

55 Por la publicación US 5,374,699 A se conocen composiciones que contienen polímeros de vinilo con al menos un grupo 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo y al menos un grupo carboxilo y, además, un catalizador que es adecuado para la apertura de anillo del grupo 2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilo y el curado del polímero de vinilo.

Productos de reacción no reticulados a partir de compuestos que contienen unidades estructurales que portan grupos de 1,3-dioxolan-2-ona en distribución aleatoria, y compuestos que contienen al menos un amino primario alifático o cicloalifático y adicionalmente, al menos, otro grupo amino básico son conocidos por la publicación EP 0 274 721 A2.

Objeto

- 5 Por lo tanto, un objeto de la presente invención, fue proporcionar composiciones de material de recubrimiento que para el curado no requieren adición de poliisocianatos ni adición de resinas de melamina-formaldehído. Por otra parte, las composiciones de material de recubrimiento habían de tener una buena reactividad, de modo que en se garantizara una suficiente reticulación del recubrimiento resultante en condiciones de curado habituales en el campo de la pintura en serie de automóviles y de la pintura para reparación de automóviles, así como en el campo de la pintura de componentes de automóviles y de vehículos de servicio.

Por otra parte, las composiciones de material de recubrimiento habían de conducir a recubrimientos que tuvieran la menor coloración inherente posible, principalmente en el caso de sobrecocido, o si la coloración inherente no ocurre durante el sobrecocido, dicha coloración inherente había de ser reversible.

- 15 Por otra parte, las composiciones de material de recubrimiento también habían de cumplir los requerimientos impuestos típicamente a la película de capa transparente en la pintura en serie de automóviles y la pintura para reparación de automóviles.

Por último, las composiciones de material de recubrimiento deberían ser capaces de prepararse con facilidad y de manera extremadamente reproducible y no deberían causar problemas ambientales durante la aplicación de pintura.

Logro del objetivo

- 20 A la luz del objeto antes establecido, se hallaron las composiciones de material de recubrimiento no acuosas, que contienen

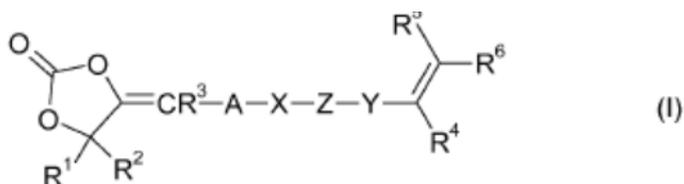
(A) al menos un compuesto que contiene un grupo poliamino (A) y

(B) al menos un compuesto oligomérico y/o polimérico (B) que tiene al menos dos grupos alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona,

- 25 caracterizado porque

el compuesto (B) es obtenible usando

i. al menos un monómero (B1) de la fórmula (I)



en donde

- 30 R¹, R² son, de modo independiente entre sí, hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₄-alquilo de C₁-C₄, cicloalquilo de C₅-C₆, fenilo o fenil-alquilo de C₁-C₄;

R³ representa hidrógeno, alquilo de C-C₆, alcoxi de C₁-C₄-alquilo de C₁-C₄, cicloalquilo de C₅-C₆, fenilo o fenil-alquilo de C₁-C₄, en donde R³ representa principalmente hidrógeno;

R⁴ representa hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, CH₂COOR⁸, fenilo o fenil-alquilo de C₁-C₄;

- 35 R⁵, R⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo de C₁-C₄ o uno de los residuos R⁵ o R⁶ también puede representar COOR⁸ o CH₂COOR⁸;

A representa un enlace químico o alcanodiilo de C₁-C₄, en donde A representa principalmente alcanodiilo de C₁-C₄;

X representa O o NR⁷;

Z representa un enlace químico, PO₂, SO₂ o C=O, en donde Z principalmente representa C=O;

- 40 Y representa un enlace químico, CH₂ o CHCH₃, en donde Y principalmente representa un enlace químico;

R⁷, si está presente, representa alquilo de C₁-C₆;

R⁸, si está presente, representa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆;

y

ii. al menos dos comonómeros (B2) y (B3) diferentes que son diferentes cada uno del monómero (B1).

5 Además, son objeto de la presente invención procedimientos de recubrimiento de varias etapas usando estas composiciones de material de recubrimiento y también el uso de las composiciones de material de recubrimiento como pintura transparente y la aplicación del procedimiento de recubrimiento para la pintura en serie de automóviles, para la pintura para reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de piezas de montaje de automóvil, de sustratos plásticos y/o de vehículos de servicio.

10 Ahora se halló que los compuestos (B) que tienen al menos dos grupos alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona de la fórmula (I') tienen una reactividad ostensiblemente elevada frente a los polímeros conocidos del estado de la técnica con grupos 1,3- dioxolan-2-ona de modo que con agentes de curado que contienen grupo amino, en las condiciones de curado habituales en el sector de la pintura en serie de automóviles y pintura para reparación de automóviles y también en el sector de la pintura de piezas de montaje de automóvil y vehículos comerciales, aseguran una suficiente reticulación del recubrimiento resultante.

15 Además, las composiciones de material de recubrimiento según la invención se caracterizan porque para el curado, no requieren adición de poliisocianatos ni adición de resinas de melamina-formaldehído y, en consecuencia, se pueden evitar los problemas ambientales asociados con estos compuestos tóxicos y/o irritantes, principalmente durante la aplicación del material de la pintura.

20 Además, las composiciones de material de recubrimiento llevan a recubrimientos que tienen sorprendentemente un color inherente considerablemente menor, principalmente en el caso de sobrecocido, que las composiciones de material de recubrimiento a base del copolímero de carbonato de glicerina-acrilato conocido. Sin embargo, precisamente en el sector de pintura de automóviles, las especificaciones de los fabricantes de automóviles establecen niveles de amarilleo extremadamente bajos que no se logran en el caso de un sobrecocido, incluso con las composiciones de recubrimiento según la invención, directamente después de la cocción. Sorprendentemente, sin embargo, se halló que el amarilleo térmico de los recubrimientos de la invención es completamente reversible por efecto de la luz diurna en un lapso de 24 horas, y de esta manera hace posible una aplicación de las composiciones de material de recubrimiento de la invención para la pintura de automóviles. La acción de la luz diurna se simula usando el llamado filtro Suntest con luz diurna, en donde una lámpara de xenón de alta presión como fuente de radiación reajusta la distribución e intensidad de la radiación de la luz solar en el intervalo de longitudes de onda de 270 a 800 nm en condiciones de laboratorio (instrumento "SUNTEST" de Heraeus Instruments; fuente de radiación: 1 lámpara de xenón de alta presión, 1800 vatios, enfriada al aire, filtro Suprax).

Por otra parte, las composiciones de material de recubrimiento también cumplen con los requerimientos típicamente impuestos a la película de pintura transparente en la pintura en serie de automóviles y la pintura para reparación de automóviles.

35 Por último, las composiciones de material de recubrimiento se pueden preparar con facilidad y con muy buena reproducibilidad.

Descripción de la invención

Los materiales de recubrimiento según la invención

40 En el contexto de la presente invención, a menos que se indique otra cosa, se seleccionaron condiciones constantes en cada caso para la determinación de fracciones no volátiles (NVF, sólidos). Para determinar la fracción no volátil, se aplica una cantidad de 1 g de la respectiva muestra a la tapa sólida y se calienta a 130°C durante 1 h, luego se enfría hasta temperatura ambiente y se vuelve a pesar (de acuerdo con la norma ISO 3251). La fracción no volátil se determinó, por ejemplo, de las correspondientes soluciones poliméricas y/o resinas que están contenidas en la composición de recubrimiento de la invención, a fin de ajustar y poder determinar la fracción en peso del respectivo constituyente de una mezcla de varios constituyentes o de toda la composición de material de recubrimiento.

45 Si se usan las poliaminas como componente (A) que son líquidas a presión atmosférica de 1013 mbares y a 25°C, entonces todos los números en peso dados más abajo y todas las fracciones de aglutinante especificadas para el componente (A), se refieren a la sustancia activa pura sin disolvente. La sustancia activa pura representa la poliamina (A) que ha sido pesada, sin disolvente. Si se usa el componente (A) en forma de una solución diluida de una poliamina líquida, entonces la fracción de aglutinante del componente (A) se determina por cálculo a partir de la concentración indicada para la solución.

50 El peso molecular medio en masa (Mw) y medio en número (Mn) se determina en el contexto de la presente invención por medio de cromatografía de permeación en gel a 35°C, usando una bomba de cromatografía líquida de alta presión y un detector del índice de refracción. Como eluyente usado se usó tetrahidrofurano, con contenido de 0,1% en vol.

de ácido acético, con una tasa de elución de 1 ml/min. La calibración se efectúa por medio de estándares de poliestireno.

El compuesto (A) que contienen grupos poliamino

5 Como compuesto (A) que contiene un grupo poliamino pueden emplearse todos los compuestos conocidos por el especialista que tienen al menos dos grupos amino por molécula.

10 Los endurecedores amínicos (A) incluyen, por ejemplo, poliaminas alifáticas y cicloalifáticas, poliaminas aromáticas y aralifáticas y también aminas poliméricas, por ejemplo, resinas aminoplásticas y poliamidoaminas. Los agentes de curado de amina reticular polímeros con grupos 1,3-dioxolan-2-ona, también mencionados más adelante como polímeros de carbonato, mediante reacción de las funciones amino primarias o secundarias de las poliaminas con los grupos 1,3-dioxolan-2-ona de los polímeros de carbonato, para formar funciones de uretano.

Los compuestos (A) preferidos que contienen un grupo poliamino tienen en promedio al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios por molécula como, por ejemplo, dos, tres o cuatro grupos amino primarios o secundarios por molécula. Adicionalmente, también pueden contener uno o varios grupos amino terciarios. Los ejemplos de poliaminas apropiadas son

15 -poliaminas alifáticas tales como etilendiamina, 1,2- y 1,3-propandiamina, neopentandiamina, hexametilendiamina, octametilendiamina, 1,10-diaminododecano, 1,12-diaminododecano, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, trimetilhexametilendiamina, dimetilpropilendiamina, 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano, 1,3-bis(3-aminopropil)propano, 4-etil-4-metilamino-1-octilamina, y similares;

20 - diaminas cicloalifáticas tales como 1,2-diaminociclohexano, 1,3-bis(aminometil)ciclohexano, 1-metil-2,4-diaminociclohexano, 4-(2-aminopropan-2-il)-1-metilciclohexan-1-amina, isoforondiamina, 4,4'-diaminodiclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiciclohexilmetano, 4,8-diaminotriciclo[5,2,1,0]decano, norbornanodiamina, mentandiamina, mentendiamina, y similares;

25 - diaminas aromáticas tales como tolilendiamina, xililendiamina, principalmente meta-xililendiamina, bis(4-aminofenil)metano (MDA o metilendianilina), bis(4-aminofenil)sulfona (también conocida como DADS, DDS o dapsona), y similares;

- poliaminas cíclicas tales como piperazina, N-aminoetilpiperazina, y similares;

30 - polieteraminas, principalmente polieteraminas primarias difuncionales y trifuncionales a base de polipropilenglicol, polietilenglicol, óxido de polibutileno, poli(1,4-butanodiol), politetrahidrofurano (poliTHF) u óxido de polipentileno, por ejemplo, 4,7,10-trioxatridecan-1,3-diamina, 4,7,10-trioxatridecan-1,13-diamina, 1,8-diamino-3,6-dioxaoctano (XTJ-504, Huntsman), 1,10-diamino-4,7-dioxadecano (XTJ-590, Huntsman), 1,12-diamino-4,9-dioxadodecano (BASF SE), 1,3-diamino-4,7,10-trioxatridecano (BASF SE), polieteraminas primarias a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 230 tales como, por ejemplo, Polieteramina D 230 (BASF SE) o Jeffamine® D 230 (Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales, a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 400, por ejemplo, Polieteramina D 400 (BASF SE) o Jeffamine® XTJ 582 (Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales a base de polipropilenglicol con una masa molar promedio de 2000 tales como, por ejemplo, Polyetheramine D 2000 (BASF SE), Jeffamine® D2000 o Jeffamine® XTJ 578 (cada uno de Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales a base de óxido de propileno con una masa molar promedio de 4000 tales como, por ejemplo, Polyetheramin D 4000 (BASF SE), polieteraminas primarias trifuncionales preparadas haciendo reaccionar óxido de propileno con trimetilopropano, seguido por una aminación de los grupos OH terminales con una masa molar promedio de 403 tales como, por ejemplo, Polyetheramine T 403 (BASF SE) o Jeffamine® T 403 (Huntsman), polieteraminas primarias trifuncionales, preparadas haciendo reaccionar óxido de propileno con glicerol, seguido por aminación de los grupos OH terminales, con una masa molar promedio de 5000 tales como, por ejemplo, Polyetheramine T 5000 (BASF SE) o Jeffamine® T 5000 (Huntsman), polieteraminas alifáticas compuestas por un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y que tiene una masa molar promedio de 600 tales como, por ejemplo, Jeffamine® ED-600 o Jeffamine® XTJ-501 (cada uno de Huntsman), polieteraminas alifáticas compuestas de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y que tiene una masa molar promedio de 900 tales como, por ejemplo, Jeffamine® ED-900 (Huntsman), polieteraminas alifáticas construidas de un polietilenglicol injertado con óxido de propileno y que tiene una masa molar promedio de 2000 tales como, por ejemplo, Jeffamine® ED-2003 (Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales, preparadas por aminación de un dietilenglicol injertado con óxido de propileno y que tiene una masa molar promedio de 220 tales como, por ejemplo, Jeffamine® HK-511 (Huntsman), polieteraminas alifáticas a base de un copolímero de poli(tetrametileneterglicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1000 tales como, por ejemplo, Jeffamine® XTJ-542 (Huntsman), polieteraminas alifáticas a base de un copolímero de poli(tetrametileneterglicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1900 tales como, por ejemplo, Jeffamine® XTJ-548 (Huntsman), polieteraminas alifáticas a base de un copolímero de poli(tetrametileneterglicol) y polipropilenglicol con una masa molar promedio de 1400 tales como, por ejemplo, Jeffamine® XTJ-559 (Huntsman), polietertriaminas a base de un alcohol al menos trihidrico injertado con óxido de butileno y con una masa molar promedio de 400 tales como, por ejemplo, Jeffamine® XTJ-566 (Huntsman), polieteraminas alifáticas preparadas por aminación de alcoholes injertados con óxido de butileno y que tienen una masa molar promedio de 219 tales como, por ejemplo, Jeffamine® XTJ-568

(Huntsman), polieteraminas a base de pentaeritritol y óxido de propileno con una masa molar promedio de 600 tales como, por ejemplo, Jeffamine® XT J-616 (Huntsman), polieteraminas a base de trietilenglicol con una masa molar promedio de 148, por ejemplo, Jeffamine® EDR-148 (Huntsman), polieteraminas primarias difuncionales, preparadas por aminación de un etilenglicol injertado con óxido de propileno y que tienen una masa molar promedio de 176 tales como, por ejemplo, Jeffamine® EDR-176 (Huntsman) y también polieteraminas preparadas por aminación de politetrahidrofurano (poliTHF) con una masa molar promedio de 250, por ejemplo, PolyTHF-Amine 350 (BASF SE) y mezclas de estas aminas;

- poliamidoaminas (amidopoliaminas), que son obtenibles a través de la reacción de ácidos grasos diméricos (por ejemplo, ácido linoleico dimérico) con poliaminas de bajo peso molecular tales como dietilentriamina, 1-(3-aminopropil)-3-aminopropano o trietilentetramina u otras diaminas, tales como pueden obtenerse las diaminas alifáticas o cicloalifáticas antes mencionadas;

- productos de adición obtenibles por reacción de aminas, principalmente diaminas, con una cantidad subestequiométrica de resina epoxi y/o diluyente reactivo, en donde se emplean de preferencia aquellos productos de adición en los que aproximadamente 5% al 20% de los grupos epóxido se sometieron a una reacción con aminas, principalmente diaminas;

- fenalcaminas, como se conocen de la química de los epóxidos;

- bases de Mannich que se preparan, por ejemplo, por condensación de poliaminas, de preferencia dietilentriamina, trietilentetramina, isoforondiamina, 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiamina, 1,3- y 1,4-bis(aminometil)ciclohexano con aldehídos, de preferencia formaldehído y fenoles monohídricos o polihídricos que tienen al menos una posición de anillo reactivo a aldehído, por ejemplo los diversos cresoles y xilenoles, p-ter-butilfenol, resorcinol, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenil-2,2-propano, pero de preferencia fenol; y también mezclas de los agentes de curado de amina antes mencionados.

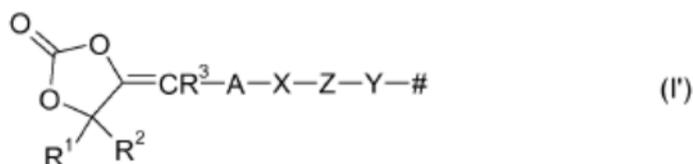
El compuesto (A) que contiene un grupo poliamino se selecciona, de preferencia, del grupo de diaminas (ciclo)alifáticas, triaminas (ciclo)alifáticas y/o polieteraminas.

Como componente (A) también es posible usar mezclas de diferentes poliaminas monoméricas, oligoméricas y/o poliméricas. Principalmente se usan como componente (A) las mezclas de diferentes diaminas alifáticas y/o triaminas alifáticas, mezclas de diferentes diaminas cicloalifáticas y/o triaminas cicloalifáticas y mezclas de diferentes diaminas alifáticas y/o triaminas alifáticas con diaminas cicloalifáticas y/o triaminas cicloalifáticas. También se usan de preferencia las polieteraminas, principalmente polieteraminas primarias difuncionales y trifuncionales a base de óxido de propileno, con mayor preferencia, polieteraminas primarias trifuncionales preparadas por reacción de óxido de propileno con trimetilolpropano, seguido por aminación de los grupos OH terminales.

El material de recubrimiento de la invención contiene, de preferencia, del 3 al 30% en peso, con mayor preferencia, del 5 al 25% en peso, de al menos un compuesto que contiene un grupo poliamino (A), en donde los porcentajes en peso se basan en cada caso en la fracción de aglutinante del material de recubrimiento [es decir, con respecto al peso total de la fracción de aglutinante de los compuestos (B) de la invención, más la fracción de aglutinante de la poliamina (A), más el peso del catalizador (D) opcionalmente usado].

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

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



en donde # representa la unión con la estructura polimérica y

R¹, R² representan independientemente entre sí hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₄-alquilo de C₁-C₄, cicloalquilo de C₅-C₆, fenilo o fenilalquilo de C₁-C₄;

R³ representa hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₄-alquilo de C₁-C₄, cicloalquilo de C₅-C₆, fenilo o fenilalquilo de C₁-C₄, en cuyo caso R³ representa principalmente hidrógeno;

A representa un enlace químico o alcanodiilo de C₁-C₄, en donde A representa principalmente alcanodiilo de C₁-C₄;

X representa O o NR⁷;

Z representa un enlace químico, PO₂, SO₂ o C=O, en donde Z representa principalmente C=O;

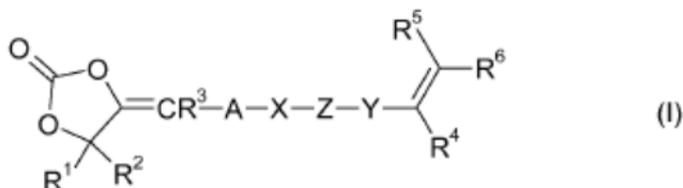
Y representa un enlace químico, CH₂ o CHCH₃, en donde Y representa principalmente un enlace químico;

R⁷, si está presente, representa alquilo de C₁-C₆.

5 En combinación con los compuestos que contienen grupos amino (A), este tipo de compuestos (B) tienen una elevada reactividad, sin poseer las desventajas asociadas con los isocianatos. Por ello, son apropiados de manera particular como reemplazos para los isocianatos polifuncionales en numerosas aplicaciones, principalmente para las composiciones de material de recubrimiento para la pintura en serie de automóviles, para la pintura para reparación de automóviles y para el recubrimiento de piezas para instalar, así como de plásticos.

10 Se halló sorprendentemente que los compuestos (B), descritos con mayor detalle más adelante, pueden prepararse por polimerización usando monómeros etilénicamente insaturados que tienen un grupo alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona y otro enlace doble etilénicamente insaturado, con retención del grupo alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona. Esto es sorprendente, dado que en varios puntos en la bibliografía se describe repetidamente que el grupo metileno en las metileno-1,3-dioxolan-2-onas se polimeriza en condiciones de radicales libres; véase, por ejemplo, Journal of Network Polymer, 20 Japón 2005, 26, 132-137, Makromol. Chem., Rapid Commun. 1989, 10, 453-456.

15 Por lo tanto, los compuestos (B) usados de acuerdo con la invención pueden obtenerse usando al menos un monómero (B1) de la fórmula (I)



en donde

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, A, X, Z, Y, R⁷ y R⁸ tienen el significado indicado en la reivindicación 1,

20 y

al menos dos comonómeros (B2) y (B3) diferentes, respectivamente distintos del monómero (B1).

Aquí y en lo sucesivo, el sufijo "C_n-C_m" que se usa para definir sustituyentes y compuestos químicos indica la cantidad de posibles átomos de C en el sustituyente o el compuesto.

25 A menos que se indique otra cosa, las siguientes definiciones generales son válidas en el contexto de la presente invención, para los términos usados en conexión con los sustituyentes:

30 "Alquilo" representa un residuo de alquilo lineal o ramificado, por ejemplo, con 1 a 4 (alquilo de C₁-C₄), 1 a 6 (alquilo de C₁-C₆) o 1 a 20 átomos de carbono (alquilo de C₁-C₂₀). Ejemplos de alquilo de C₁-C₄ son metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, 2-butilo, isobutilo, tert-butilo (2-metilpropan-2-ilo). Los ejemplos de alquilo de C₁-C₆, además de las definiciones establecidas para alquilo de C₁-C₄, también son n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo y 1-etil-2-metilpropilo. Los ejemplos de alquilo de C₁-C₂₀, además de los significados nombrados para alquilo de C₁-C₆, también son heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo y sus isómeros de constitución.

35 "Alcoxi de C₁-C₄-alquilo de C₁-C₄" representa grupo alquilo enlazado por medio de un átomo de oxígeno con 1 a 4 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi (isopropoxi), n-butoxi, 1-metilpropoxi (sec-butoxi), 2-metilpropoxi (isobutoxi) o 1,1-dimetiletoxi (tert-butoxi), que se enlaza en forma de un enlace éter a través del oxígeno con un grupo alquilo de C₁-C₄ como se definió con anterioridad. Los ejemplos son metoximetilo, 2-metoxietilo, etoximetilo, 3-metoxipropilo y 3-etoxipropilo.

40 "Cicloalquilo de C₅-C₆" representa un residuo de alquilo cíclico que tiene 5 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos son ciclopentilo y ciclohexilo.

"Fenil-alquilo de C₁-C₄" representa un residuo fenilo que está enlazado con un grupo alquilo de C₁-C₄ tal como se definió con anterioridad. Los ejemplos son bencilo, feniletilo, fenilpropilo y fenilbutilo.

"Alcandiilo de C₁-C₄" representa un alcandiilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono. Los ejemplos son metandiilo, 1,1-etandiilo, 1,2-etandiilo, 1-metil-1,1-etandiilo, 1-metil-1,2-etandiilo, 1,3-propandiilo, 1,4-butandiilo, 1,1-dimetil-1,2-etandiilo y 1,2-dimetil-1,2-etandiilo.

5 "Alcoxi de C₁-C₈" representa un grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono enlazado por un átomo de oxígeno. Los ejemplos son metoxi, etoxi, n-propoxi, 1-metiletoxi (isopropoxi), n-butoxi, 1-metilpropoxi (sec-butoxi), 2-metilpropoxi (isobutoxi), 1,1-dimetiletoxi (tert-butoxi), n-pentoxi, 1-metilbutoxi, 2-metilbutoxi, 3-metilbutoxi, 1,1-dimetilpropoxi, 1,2-dimetilpropoxi, 2,2-dimetilpropoxi, 1-etilpropoxi, 2-etilpropoxi, n-hexoxi, 1-metilpentoxi, 2-metilpentoxi, 3-metilpentoxi, 4-metilpentoxi, 1-etilbutoxi, 2-etilbutoxi, 3-etilbutoxi, 1,2-dimetilbutoxi, 1,3-dimetilbutoxi, 2,3-dimetilbutoxi, 1-etil-2-metilpropoxi y 1-isopropilpropoxi.

10 "Alquilcarbonilo de C₁-C₄" representa un residuo alquilo de C₁-C₄, como se definió con anterioridad, que está enlazado por un grupo carbonilo, por ejemplo, acetilo, propionilo, butirilo, pivaloilo, etc.

Con respecto a las formas de realización preferidas de la invención, los residuos o grupos R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, A, X, Z e Y en los compuestos de la fórmula I y en los grupos de la fórmula I' tienen de preferencia, de modo independiente entre sí, una o varias o todos los siguientes significados:

15 R¹ representa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆, principalmente representa hidrógeno o alquilo de C₁-C₄ y especialmente representa metilo o etilo;

R² representa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆, principalmente representa alquilo de C₁-C₄ y especialmente representa metilo o etilo;

R³ representa hidrógeno;

20 A representa alcanodiilo de C₁-C₄, principalmente representa metandiilo, 1,2-etandiilo o 1,3-propandiilo, de modo particularmente preferido 1,2-etandiilo;

X representa O;

Z representa C=O;

Y representa un enlace químico;

25 R⁴ representa hidrógeno o alquilo de C₁-C₄, principalmente representa hidrógeno o metilo;

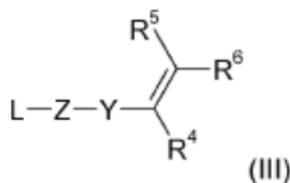
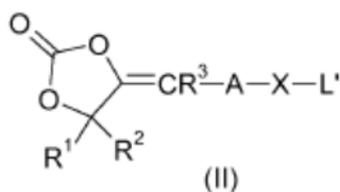
R⁵ representa hidrógeno;

R⁶ representa hidrógeno;

R⁷, si está presente, representa alquilo de C₁-C₄;

R⁸, si está presente, representa alquilo de C₁-C₄.

30 Los compuestos de la fórmula I se preparan en general por el proceso elucidado con mayor detalle más adelante, en donde un compuesto de la fórmula general II se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula general III:



35 En la fórmula II, L' representa hidrógeno o un grupo protector hidroxilo o un grupo protector amino, por ejemplo, un grupo alquilcarbonilo de C₁-C₄. Las variables A, X, R¹, R² y R³ presentan los significados antes mencionados, principalmente los significados mencionados como preferidos.

En la fórmula III, L es un grupo de salida nucleofílicamente desplazable, por ejemplo, halógeno, OH o alcoxi de C₁-C₈. Las variables Y, Z, R⁴, R⁵ y R⁶ tienen los significados antes mencionados, principalmente los significados mencionados como preferidos.

40 La reacción de los compuestos de las fórmulas II y III se puede llevar a cabo por analogía a procedimientos conocidos de sustitución nucleofílica. Cuando L' es un grupo protector hidroxilo o un grupo protector amino, este grupo protector se retira en general antes de la reacción del compuesto II con el compuesto III o se seleccionan las condiciones de reacción en las que se elimina el grupo protector, de modo que el propio reactivo sea el compuesto de la fórmula II en donde L' representa hidrógeno.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, en la fórmula III la variable Z representa C=O y la variable L representa OH o alcoxi C₁-C₈. En este caso, la reacción del compuesto III con el compuesto II, opcionalmente después de retirar el grupo protector hidroxilo o del grupo protector amino, se efectúa como una reacción de amidación o esterificación o transesterificación.

5 Principalmente, la esterificación o la transesterificación son adecuadas para la preparación de los compuestos de la fórmula I, en donde Z es C=O y X es O, A es alcandillo de C₁-C₄, R⁴ es hidrógeno o alquilo de C₁-C₄, principalmente hidrógeno o metilo y R⁵ y R⁶ son hidrógeno. En este caso, los reactivos preferidos de la fórmula III se seleccionan de los ésteres de alquilo C₁-C₈ de ácido acrílico y de ácido metacrílico, en lo sucesivo (met)acrilatos de alquilo C₁-C₈, por ejemplo, (met)acrilatos de metilo, etilo, n-butilo y 2-etilhexilo y, de modo muy particularmente preferido, (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₄, por ejemplo, (met)acrilatos de metilo, etilo y n-butilo.

De acuerdo con una forma particularmente preferida de realización de la invención, en la fórmula III, la variable L representa OH o alcoxi C₁-C₈, la variable Z representa C=O y, en la fórmula II, la variable X representa O y la reacción de compuesto II con el compuesto III se efectúa en las condiciones de una esterificación o transesterificación. En una configuración específica de esta forma de realización, L' en la fórmula II representa hidrógeno o un grupo alquilcarbonilo de C₁-C₄, principalmente un grupo acetilo.

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

La esterificación o transesterificación catalizada con enzima se puede llevar a cabo por analogía a los procedimientos descritos en Biotechnol. Lett. 1990, 12, 825-830, Biotechnol. Lett. 1994, 16, 241-246, los documentos US 5240835, WO 2004/05088 o DE 102009003035, a los cuales se hace referencia aquí de manera completa.

Las enzimas (E) que se pueden usar para la esterificación o transesterificación catalizada con enzima se seleccionan, por ejemplo, de hidrolasas, esterasas (E.C. 3.1.-.-), lipasas (E.C. 3.1.1.3), glicosilasas (E.C. 3.2.-.-) y proteasas (E.C. 3.4.-.-), en forma libre o en una forma inmovilizada física o químicamente sobre un soporte, de preferencia, lipasas, esterasas o proteasas. Principalmente se prefiere Novozym® 435 de Novozymes (lipasa de *Candida antarctica B*) o lipasa de *Aspergillus sp.*, *Aspergillus niger sp.*, *Mucor sp.*, *Penicillium cyclopium sp.*, *Geotricum candidum sp.*, *Rhizopus javanicus*, *Burkholderia sp.*, *Candida sp.*, *Pseudomonas sp.* o páncreas de cerdo; muy particularmente se prefieren las lipasas de *Candida antarctica B* o de *Burkholderia sp.*

El contenido de enzima en el medio de reacción está en general en el intervalo de aproximadamente el 0,1 al 10% en peso, con respecto a la suma de los reactivos de la fórmula II y III que se emplean.

30 Los compuestos de la fórmula I también se pueden preparar por esterificación o transesterificación convencional en condiciones de reacción habituales para estas reacciones, de una esterificación catalizada con ácido o de una transesterificación catalizada con ácido o con base.

Como catalizadores ácidos para una esterificación catalizada con ácido son adecuados ante todo ácidos próticos tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, hidrógeno-sulfato de sodio, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, dihidrógeno-fosfato monosódico, hidrógeno-fosfato disódico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido metanosulfónico, ácido trifluorometansulfónico, ácido p-toluensulfónico y mezclas de ellos. También son adecuados los ácidos de Lewis como, por ejemplo, compuestos de Ti y compuestos de Sn. Además, son adecuadas las resinas ácidas de intercambio iónico, por ejemplo, resinas de intercambio iónico sulfonadas o carboxiladas, respectivamente en su forma ácida.

40 Como catalizadores básicos para una transesterificación son adecuados hidróxidos de metal y/o alcóxidos de metal, principalmente aquellos de metales de los grupos 1^o, 2^o y 13^o del sistema periódico, por ejemplo, hidróxidos de metal alcalino tales como NaOH o KOH y también alcóxidos de metal alcalino y alcóxidos de metal alcalinotérreo, principalmente los correspondientes metóxidos o etóxidos tales como metóxido de sodio o de potasio o etóxido de sodio o de potasio. Además, son adecuadas las resinas de intercambio iónico.

45 Los catalizadores ácidos o básicos se usan en general en una concentración del 0,0001% en peso al 20% en peso, de preferencia, del 0,001% en peso al 10% en peso, con respecto a toda la mezcla de reacción.

La reacción de esterificación o transesterificación de II con III se puede configurar, por ejemplo, como un procedimiento discontinuo. En ese caso, en general, los compuestos de las fórmulas II y III se introducirán en un recipiente de reacción y se harán reaccionar entre sí mediante la adición del catalizador y/o la enzima. Alternativamente, la reacción de esterificación o transesterificación se puede configurar como un procedimiento semicontinuo. Para ese fin, uno de los reactivos, el compuesto II o el compuesto III, por ejemplo, y también el catalizador y/o la enzima, se pueden introducir como una carga inicial y los otros reactivos se pueden suministrar en el curso de la reacción. Por otra parte, el compuesto de la fórmula I se puede preparar por reacción continua del compuesto II con el compuesto III. Para este fin, por ejemplo, los compuestos II y III se suministrarán de forma continua a una zona de reacción que contiene el catalizador y el compuesto de la fórmula 1, opcionalmente junto con los subproductos formados durante la reacción, por ejemplo, alcohol o éster, por ejemplo, se retirarán de modo continuo de la zona de reacción. El catalizador y/o la enzima asimismo se suministrarán opcionalmente a la zona de reacción. En el caso de la reacción tanto semicontinua

como continua, los reactivos, es decir, los compuestos de las fórmulas II y III, se pueden conducir, de preferencia, en fase líquida, por una zona de reacción que contiene el catalizador y/o la enzima como una fase estacionaria.

5 El tiempo de reacción depende, entre otros, de la temperatura, la cantidad usada y la actividad del catalizador ácido, básico o enzimático y la conversión requerida y también de la estructura del compuesto II. El tiempo de reacción se adapta, de preferencia, de modo tal que la conversión del compuesto II sea al menos del 70%, de preferencia, de al menos el 80%, de modo particularmente preferido de al menos el 90%, de modo muy particularmente preferido de al menos el 95% y principalmente de al menos el 97%. Para este fin, en general, son suficientes 1 a 48 horas, de preferencia, 1 a 12 horas y de modo particularmente preferido 1 a 6 horas.

10 La esterificación o transesterificación catalizada con enzima o catalizada de forma convencional tiene lugar en general a temperaturas en el intervalo de 0 a 100°C, de preferencia de 20 a 80°C, y de modo particularmente preferido de 20 a 70°C.

15 La relación molar del compuesto II al compuesto III se puede variar dentro de un amplio intervalo. El compuesto III se usa, de preferencia, en exceso respecto a la estequiometría de la reacción. En general, la relación molar del compuesto II al compuesto III está en el intervalo de 1:100 a 1:1, de preferencia, de 1:50 a 1:1, con mayor preferencia, de 1:20 a 1:1. El compuesto de la fórmula III está presente, de preferencia, en exceso y así se puede destilar junto con el subproducto liberado, en general, un alcohol o el subproducto de éster que se forma en el caso de una transesterificación (si X-L' en la fórmula II es alquilcarboniloxi e Y-L en la fórmula III es alcóxicarbonilo), a presión reducida, en forma de un azeótropo, por ejemplo. Adicional o alternativamente, el agua liberada o el alcohol o el éster se puede enlazar usando un tamiz molecular, por ejemplo. De esta forma, el equilibrio de la reacción se desplaza a favor del compuesto de la fórmula I.

20 La esterificación o transesterificación catalizada con enzima, así como la catalizada de forma convencional se pueden llevar a cabo en disolventes orgánicos o sus mezclas o sin la adición de disolventes. Las mezclas de reacción son en general en gran medida anhidras (es decir, contenido de agua de menos del 10% en vol., de preferencia de menos del 5% en vol., de modo particularmente preferido de menos del 1% en vol.).

25 La fracción de disolventes orgánicos en la mezcla de reacción puede ser, por ejemplo, del 0,1 al 50% en peso y, si se usa un disolvente, está de preferencia en el intervalo del 0,5 al 30% en peso o en el intervalo del 1 al 10% en peso. Se prefiere que no se añada nada o se añada menos del 1% en peso de disolvente orgánico a la esterificación o transesterificación enzimática o convencionalmente catalizada.

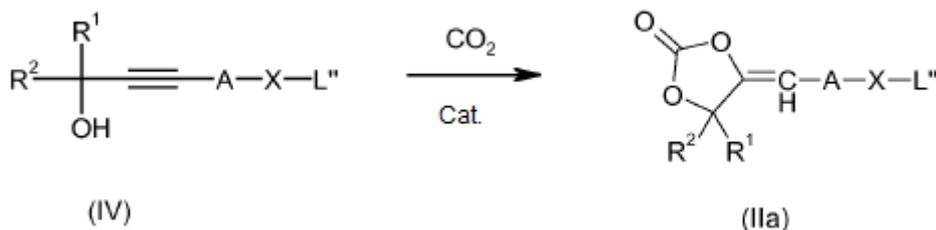
30 El compuesto I se puede preparar en presencia de al menos un inhibidor de polimerización. Los inhibidores de polimerización que se pueden usar incluyen, por ejemplo, 4-metoxifenol (MeHQ), hidroquinona, 2,5-di-ter-butilhidroquinona, 2,6-di-ter-butil-p-cresol, compuestos nitroso tales como nitrato de isoacril, nitroso-difenilamina, N-nitrosociclohexilhidroxilamina, azul de metileno, fenotiazina o difenilamina. Se prefiere el uso de 4-metoxifenol (MeHQ) como inhibidor de la polimerización.

35 Los inhibidores de la polimerización se usan, en general, en base a la cantidad de los compuestos de la fórmula III, de 1 a 10000 ppm, de preferencia de 10 a 5000 ppm, de modo particularmente preferido de 30 a 2500 ppm y principalmente de 50 a 1500 ppm.

Los compuestos de la fórmula III son conocidos y en general se encuentran disponibles en el comercio.

40 Los compuestos de la fórmula II se pueden preparar por analogía a procedimientos conocidos para preparar alquiliden-1,3-dioxolan-2-onas, como se describe en el estado de la técnica mencionado al inicio, por ejemplo. Los compuestos preferidos de la fórmula II, en donde R³ es hidrógeno, se pueden preparar, por ejemplo, por reacción del compuesto de la fórmula IV con CO₂, de preferencia usando un catalizador (véase esquema 1):

Esquema 1. Preparación de los compuestos de la fórmula IIa



45 En el Esquema 1, R¹, R², A y X tienen los significados mencionados con anterioridad. L'' representa un grupo protector alcohol o un grupo protector amino y, principalmente alquilcarbonilo de C₁-C₄, principalmente acetilo. X representa principalmente oxígeno. A representa principalmente alcandilo de C₁-C₄.

Los catalizadores apropiados son, en principio, catalizadores de metal de transición que contienen como metal activo, por ejemplo, plata, cobre, oro, paladio o platino, por ejemplo, sales de plata tales como acetato de plata, carbonato de plata y sales de cobre (II) tales como acetato de cobre o haluros de cobre (I) tales como CuI, CuBr y CuCl y también catalizadores de paladio (0), en cuyo caso es posible usar los compuestos de metal de transición antes mencionados

5 opcionalmente en combinación con una amina orgánica como, por ejemplo, una tri-alquilamina de C₁-C₆ tales como trietilamina o una base de amidina tales como 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno (DBN) o 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU) o con una fosfina orgánica, por ejemplo, trialkilfosfinas o triarilfosfinas tales como tributilfosfina y trifenilfosfina o en combinación con una mezcla de una de estas fosfinas antes mencionadas con una sal de amonio como, por ejemplo, haluros de tri-alquil-amonio de C₁-C₆ o haluros de tetra-alquil-amonio de C₁-C₆. Otros catalizadores

10 contemplados incluyen fosfinas orgánicas como tales; por ejemplo, trialkilfosfinas o triarilfosfinas como tributilfosfina o trifenilfosfina y también carbenos estéricamente impedidos como, por ejemplo, compuestos de 2,3-dihidroimidazol-2-ilideno 1,3-sustituídos como 1,3-diisopropil-2,3-dihidro-4,5-imidazol-2-ilideno o sus productos de adición de CO₂ y también combinaciones de ellos con las fosfinas antes mencionadas. La reacción se puede llevar a cabo de forma no presurizada o, de preferencia, a presión elevada, por ejemplo, de 50 a 500 bar, o en CO₂ supercrítico. Para las

15 condiciones de reacción, se hace referencia a la bibliografía mencionada con anterioridad.

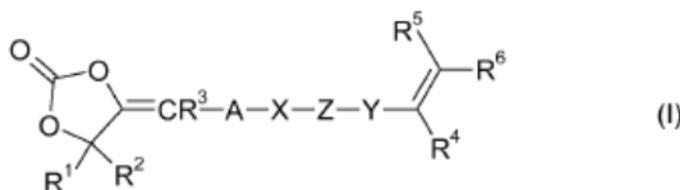
En lugar de CO₂, también es posible usar un anhídrido de ácido carboxílico como, por ejemplo, anhídrido bis(ter-butil)dicarbónico (BOC₂O). En este caso, la reacción tiene lugar usualmente en dos etapas, en donde, en la primera etapa, el compuesto IV se hace reaccionar con un éster del anhídrido bicarbónico como, por ejemplo, con BOC₂O en presencia de una base como hidruro de sodio, por ejemplo, y el éster resultante se cicla en presencia de un catalizador

20 de metal de transición, como un catalizador con contenido de oro, por ejemplo. Un procedimiento de este tipo se describe en Org. Lett. 2006, 8, 515-518, por ejemplo, el cual es incorporado a la presente por referencia.

En las composiciones de material de recubrimiento de la invención se usan de preferencia los compuestos (B) en cuyo caso en la fórmula (I) R¹ y R² son cada uno hidrógeno o alquilo de C₁-C₆, principalmente metilo, y/o R³ es hidrógeno. Del mismo modo se prefiere el uso de los compuestos (B) en cuyo caso en la fórmula (I) A es etandiilo, X es O, Z es C=O e Y es un enlace químico y son obtenibles usando los correspondientes monómeros (B1).

25

El compuesto (B) es obtenible preferiblemente usando al menos el 10% en peso, en base a la cantidad total de los compuestos etilénicamente insaturados que forman el polímero de al menos un monómero (B1) de la fórmula I



donde A, X, Y, Z, R¹, R² y R³ presentan los significados mencionados en una de las reivindicaciones anteriores y

30 R⁴ representa hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, CH₂COOR⁸, fenilo o fenil-alquilo de C₁-C₄;

R⁵, R⁶ independientemente entre sí representan hidrógeno o alquilo de C₁-C₄ o uno de los residuos R⁵ o R⁶ también puede representar COOR⁸ o CH₂COOR⁸,

R⁸, si está presente, representa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆.

En una forma de realización de particular preferencia de la presente invención, el compuesto (B) es obtenible usando

35 del 10 al 80% en peso, de preferencia del 25 al 70% en peso y de modo particularmente preferido del 35 al 65% en peso de al menos un monómero (B1) de la fórmula (I) y del 20 al 90% en peso, de preferencia del 30 al 75% en peso, de modo particularmente preferido del 35 al 65% en peso de al menos dos diferentes comonómeros (B2) y (B3) y opcionalmente (B4), opcionalmente (B5), opcionalmente (B6) a opcionalmente (Bn) que son respectivamente

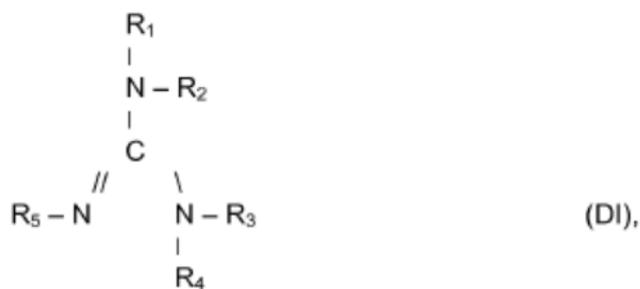
40 diferentes de (B1), en cuyo caso los porcentajes en peso con respecto en cada caso al peso total de todos los monómeros (B1) usados para preparar el compuesto (B) más (B2) más (B3) más opcionalmente (B4) a (B7) más otros comonómeros (Bn) opcionalmente usados. La suma de todas las fracciones en peso de todos los monómeros (B1) más todos los comonómeros (B2) a (Bn) de manera correspondiente siempre da el 100% en peso.

El compuesto (B) se puede obtener de modo particularmente preferido usando de 2 a 6 comonómeros monoetilénicamente insaturados (B2) a (B7) que son diferentes entre sí.

45 De preferencia, los comonómeros (B2), (B3), (B4), (B5), (B6), (B7) y opcionalmente otros comonómeros (Bn) se seleccionan del grupo de compuestos vinil aromáticos y los ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos o los ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes cicloalifáticos o mezclas de al menos 2 de estos comonómeros.

- 5 Se prefieren principalmente los comonómeros (B2), (B3), (B4), (B5), (B6), (B7) y opcionalmente otros comonómeros (Bn) seleccionados del grupo de los ésteres de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₆ alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes de C₁-C₈ o los ésteres de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₆ alifáticos monoetilénicamente insaturados con cicloalcoholes de C₅-C₈ o los compuestos vinilaromáticos o mezclas de al menos 2 de estos comonómeros.
- 10 Ejemplos de ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos que son apropiados como comonómeros (B2), (B3), (B4), (B5), (B6), (B7) y opcionalmente otros comonómeros (Bn) son principalmente los ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de tert-butilo y acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-butilo, metacrilato de isobutilo, metacrilato de ter-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo y también los ésteres correspondientes de ácido crotónico y ácido isocrotónico.
- 15 Ejemplos de ésteres de ácidos monocarboxílicos monoetilénicamente insaturados con alcoholes cicloalifáticos que son apropiados como comonómeros (B2), (B3), (B4), (B5), (B6), (B7) y opcionalmente otros comonómeros (Bn) son ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico tales como acrilato de ciclopentilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo y también los ésteres correspondientes de ácido crotónico y ácido isocrotónico.
- 20 Ejemplos de hidrocarburos vinilaromáticos apropiados como comonómeros son estireno, α-metilestireno e isómeros de viniltolueno.
- Como comonómero (B2), (B3), (B4), (B5), (B6), (B7) y opcionalmente otros comonómeros (Bn) es posible en este caso hacer uso de
- mezclas de al menos dos, de preferencia 2 a 6, diferentes ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos o
 - 25 • mezclas de al menos dos, de preferencia 2 a 6, diferentes ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes cicloalifáticos o
 - mezclas de al menos dos, de preferencia 2 a 6, diferentes hidrocarburos vinilaromáticos.
- Como comonómeros (B2), (B3), (B4), (B5), (B6), (B7) y opcionalmente otros comonómeros (Bn) se emplean de modo particularmente preferido
- 30 • mezclas de al menos dos, de preferencia 2 a 6, diferentes comonómeros de al menos un éster de ácido monocarboxílico de C₃-C₆ monoetilénicamente insaturado con alcoholes de C₁-C₈ con al menos un hidrocarburo vinilaromático o
 - 35 • mezclas de al menos dos, de preferencia 2 a 6, diferentes comonómeros de al menos un éster de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₆ monoetilénicamente insaturados con alcoholes de C₁-C₈ con al menos un éster de ácido monocarboxílico de C₃-C₆ monoetilénicamente insaturado con cicloalcoholes de C₅-C₈, o
 - mezclas de al menos dos, de preferencia 2 a 6, diferentes comonómeros de al menos un éster de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₆ monoetilénicamente insaturado con cicloalcoholes de C₅-C₈ con al menos un hidrocarburo vinilaromático, o
 - 40 • mezclas de 3 a 6 diferentes comonómeros de al menos un éster de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₆ monoetilénicamente insaturado con alcoholes de C₁-C₈ con al menos un éster de ácido monocarboxílico de C₃-C₆ monoetilénicamente insaturado con cicloalcoholes de C₅-C₈ y con al menos un hidrocarburo vinilaromático.
- Muy particularmente se prefiere el uso de una mezcla de un hidrocarburo vinilaromático y 2 a 4 diferentes ésteres alquílicos de alcoholes de C₁-C₈ con ácido acrílico y/o con ácido metacrílico.
- 45 Los compuestos (B) usados de acuerdo con la invención tienen en general un peso molecular medio en número en el intervalo de 300 a 100 000 daltons, principalmente en el intervalo de 500 a 15 000 daltons, de modo particularmente preferido de 900 a 10 000 daltons y pesos moleculares medios en peso de entre 500 y 200 000 daltons, de preferencia de entre 500 y 20 000 daltons y de modo particularmente preferido de entre 1000 y 15 000 daltons, en cada caso medidos por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a un estándar de poliestireno.
- 50 La polimerización de los monómeros se puede llevar a cabo de acuerdo con procedimientos habituales de polimerización por radicales libres. Estos incluyen la polimerización en solución y por precipitación, polimerización en suspensión y polimerización en emulsión, incluyendo una polimerización en miniemulsión. La polimerización tiene lugar, principalmente por polimerización en solución.

- Los disolventes o diluyentes apropiados son principalmente aquellos en los que los monómeros por polimerizar son solubles. Los disolventes apropiados comprenden principalmente disolventes apróticos. Estos incluyen hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos e hidrocarburos halogenados, hidrocarburos aromáticos e hidrocarburos aromáticos halogenados, ésteres de alquilo y ésteres de cicloalquilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos, N,N-dialquilamidas de ácidos carboxílicos alifáticos, cetonas alicíclicas y cíclicas, éteres y mezclas de los disolventes apróticos antes mencionados.
- En general, el disolvente orgánico se calculará de modo que la cantidad de los monómeros por polimerizar, con respecto a la cantidad total de monómeros más disolvente, esté en el intervalo del 10 al 65% en peso, principalmente en el intervalo del 20 al 60% en peso. Por consiguiente, en el caso de una polimerización en solución se obtienen soluciones poliméricas con contenidos de sólidos en el intervalo del 10 al 90% en peso y principalmente del 20 al 80% en peso.
- La polimerización de los monómeros puede efectuarse de acuerdo con procedimientos habituales de homo- o copolimerización por radicales libres. Para esto, por lo regular, los monómeros se polimerizarán en condiciones de reacción en las que se forman radicales.
- La formación de los radicales se efectúa en general mediante el uso de lo que se denomina como un iniciador de polimerización; es decir, un compuesto que forma radicales en caso de una descomposición que puede provocarse de manera química, térmica o fotoquímica.
- Los iniciadores de polimerización apropiados incluyen compuestos azoicos orgánicos, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos, peróxidos inorgánicos y los denominados iniciadores redox.
- Principalmente ha dado buen resultado incluir una pequeña porción de los monómeros, como 0,1 al 20% en peso, por ejemplo, con respecto a la cantidad total de los monómeros por polimerizar, opcionalmente junto con una cantidad parcial o la totalidad de iniciador de polimerización y con una parte o la totalidad del disolvente o diluyente, en la carga inicial del recipiente de polimerización, para comenzar con la polimerización, calentando la mezcla de polimerización, por ejemplo, y luego añadir el resto de los monómeros y, de ser necesario, el resto del iniciador de polimerización y disolvente en el curso de la polimerización.
- Las temperaturas de polimerización usualmente empleadas para la polimerización se encuentran, dependiendo del sistema de iniciador seleccionado, en general en el intervalo de 20 a 200°C, principalmente en el intervalo de 40 a 180°C y especialmente en el intervalo de 80 a 160°C.
- La presión de polimerización es de menor importancia y se puede situar en la región de presión atmosférica o presión ligeramente subatmosférica, por ejemplo, >800 mbar o a presión superatmosférica, por ejemplo, hasta 10 bares y asimismo se pueden aplicar presiones mayores o menores.
- La duración de la polimerización no excederá en general las 10 horas y se sitúa con frecuencia en el intervalo de 1 a 8 horas.
- Se da preferencia de acuerdo con la invención al uso de composiciones de material de recubrimiento que contienen del 97 al 70% en peso, de modo particularmente preferido del 95 al 75% en peso, del componente de policarbonato (B), y los porcentajes en peso se refieren en cada caso a la fracción de aglutinante del material de recubrimiento [es decir, con respecto al peso total de la fracción de aglutinante de los compuestos (B) de la invención más la fracción de aglutinante de la poliamina (A) más peso del catalizador (D) opcionalmente usado].
- Catalizador (D)
- Las composiciones de material de recubrimiento de la invención pueden contener opcionalmente al menos un catalizador (D) para la reticulación. Los catalizadores se usan, si se desea, en fracciones del 0,01% en peso a aproximadamente el 10% en peso, principalmente del 0,1 al 5% en peso, con respecto a la fracción de aglutinante del material de recubrimiento [es decir, con respecto al peso total de la fracción de aglutinante de los compuestos (B) de la invención más la fracción de aglutinante de la poliamina (A) más peso del catalizador (D) opcionalmente usado].
- Ejemplos de catalizadores apropiados son principalmente aminas cíclicas y bicíclicas diferentes del componente (A) como, por ejemplo, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, 4-(dimetilamino)piridina, 1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-eno, 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno y 1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]dec-5-eno. También son apropiadas como catalizador (D) las amidinas de la fórmula (DI) y sus derivados, principalmente con respecto a un complejo de zinc-amidina que se puede preparar haciendo reaccionar uno o varios bis-carboxilatos de zinc (II) con una amidina de la fórmula (DI) o con una mezcla de dos o más amidinas de la fórmula (DI)



donde R₅ = hidrógeno y R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno residuos iguales o diferentes, en donde R₁ y R₃ son hidrógeno o un residuo de alquilo o un residuo de arilo y R₂ y R₄ son un residuo de alquilo o un residuo de arilo.

5 Las amidinas de este tipo y también sus derivados se describen en los documentos WO 2012/123166, WO 2012/123161 y WO 2012/123198, por ejemplo. Por otra parte, los imidazoles y sus derivados mencionados en los documentos WO 2012/126796 y WO 2013/110712 también son adecuados como catalizadores.

La combinación de componentes (A), (B), opcionalmente (D) y también otros componentes de las composiciones de material de recubrimiento

10 En las composiciones de material de recubrimiento de 2 componentes (2K) que se prefieren de modo particular según la invención brevemente antes de aplicar el material de recubrimiento se mezcla de una manera conocida per se un componente de pintura que contiene el compuesto (A) que contiene un grupo poliamino y también otros componentes, descritos más adelante, con otro componente de pintura que contiene el compuesto (B) con contenido de grupo carbonato y además, opcionalmente, otros de los componentes descritos más adelante, y generalmente el componente de pintura que contiene el compuesto (A) contiene el catalizador (D) y también una parte del disolvente.

15 El componente (A) que contiene el grupo poliamino puede estar presente en un disolvente apropiado. Los disolventes apropiados son aquellos que permiten una suficiente solubilidad del componente que contiene el grupo poliamino.

20 Las fracciones en peso de la poliamina (A) y de los compuestos (B) se seleccionan, de preferencia de modo tal que la relación de equivalentes molares de los grupos amino del compuesto (A) que contiene un grupo poliamino a los grupos carbonato (I') del componente (B) esté entre 1:0,5 y 1:1,5, de preferencia entre 1:0,8 y 1:1,2, de modo particularmente preferido entre 1:0,85 y 1:1,15.

El componente (A) que contiene un grupo poliamino y/o el componente de policarbonato (B) pueden estar presentes en un disolvente apropiado.

25 Disolventes (L) apropiados principalmente para los materiales de recubrimiento de la invención son aquellos que son químicamente inertes a los compuestos (A) y opcionalmente (B) en el material de recubrimiento y que tampoco reaccionan con (A) y (B) durante el curado del material de recubrimiento. Ejemplos de tales disolventes son hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos tales como tolueno, xileno, Solventnaphta®, Solvesso 100 o Hydrosol® (de ARAL), alcoholes, ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de pentilo o etoxipropionato de etilo, éteres o mezclas de los disolventes antes mencionados. Los disolventes apróticos o mezclas de disolventes tienen preferentemente un contenido de agua de no más del 1% en peso, de modo particularmente preferido no más del 30 0,5% en peso, con respecto al disolvente.

35 En las composiciones de material de recubrimiento de la invención, el disolvente o los disolventes se usan de preferencia en una cantidad tal que el contenido de aglutinante de la composición de material de recubrimiento sea de al menos el 50% en peso, de modo particularmente preferido de al menos el 60% en peso. Se debe tener en cuenta que, en general, con mayor contenido de sólidos, la viscosidad de la composición de material de recubrimiento aumenta y la dilatación de la composición de material de recubrimiento y, por lo tanto, se empeora la impresión óptica final del recubrimiento curado.

40 Además, la mezcla de aglutinantes según la invención o la composición de material de recubrimiento según la invención pueden contener al menos un aditivo de pintura (F) habitual y conocido, diferente de los componentes (A), (B) y (D), en cantidades efectivas; es decir, en cantidades de hasta preferentemente el 30% en peso, de modo particularmente preferido de hasta el 20% en peso y principalmente de hasta el 10% en peso, en cada caso con respecto a la fracción de aglutinante de la composición de material de recubrimiento.

Ejemplos de aditivos de pinturas (F) adecuados son:

- principalmente absorbentes de UV;
- principalmente protectores de luz tales como compuestos de HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;

- captadores de radicales;
 - aditivos de deslizamiento;
 - inhibidores de la polimerización;
 - antiespumantes;
- 5 - diluyentes reactivos diferentes del componente (A), principalmente diluyentes reactivos que se vuelven reactivos sólo al reaccionar con otros componentes y/o agua, tales como Incozol o ésteres de ácido aspártico, por ejemplo;
- agentes humectantes diferentes del componente (A), tales como siloxanos, compuestos fluorados, hemi-ésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido fosfórico, poli(ácidos acrílicos) y sus copolímeros o poliuretanos;
 - promotores de la adhesión;
- 10 - agentes de dilatación;
- adyuvantes reológicos en base, por ejemplo, a sílice pirogénica hidrofílica y/o hidrófuga usual, tales como diversos tipos de Aerosil® o adyuvantes reológicos usuales a base de urea;
 - adyuvantes formadores de película tales como derivados de celulosa;
- 15 - materiales de relleno como, por ejemplo, nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de zirconio; para mayores detalles, se hace referencia a Römpf Lexikon »Lacke y Druckfarben« Editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- agentes ignífugos.
- Particularmente se prefieren composiciones de material de recubrimiento que contienen 5 a 25% en peso, con respecto a la fracción de aglutinante de la composición de material de recubrimiento, de al menos un compuesto (A) que
- 20 contiene un grupo poliamino,
- 95 al 75% en peso, con respecto a la fracción de aglutinante de la composición de material de recubrimiento, del compuesto (B) con contenido de grupo policarbonato,
- 0 al 10% en peso, con respecto a la fracción de aglutinante de la composición de material de recubrimiento de la invención, de al menos un catalizador (D),
- 25 0 al 20% en peso, con respecto a la fracción de aglutinante de la composición de material de recubrimiento, de al menos un aditivo de pintura (F) habitual y conocido.
- La fracción de aglutinante de la composición de material de recubrimiento se determina antes de la reticulación pesando una pequeña muestra (P) de la composición de material de recubrimiento y posteriormente determinando los sólidos secando a 130°C durante 60 minutos, enfriando y pesando de nuevo. El residuo corresponde a la fracción de
- 30 aglutinante de la muestra (P). La fracción de aglutinante de la composición de material de recubrimiento, en porcentaje en peso, resulta, por consiguiente, de 100 multiplicado por el cociente del peso del residuo de la muestra (P) después de secar a 130°C, dividido por el peso de la muestra (P) antes de secar.
- La fracción de aglutinante de los componentes individuales (A) o (B) del material de recubrimiento se determina análogamente pesando una pequeña muestra (P) del respectivo componente (A) o (B) y posteriormente determinando los sólidos secando a 130°C durante 60 minutos, enfriando y luego pesando nuevamente. La fracción de aglutinante del componente en porcentaje en peso resulta luego, por consiguiente, de 100 multiplicado por el cociente del peso del residuo de la respectiva muestra (P) después de secar a 130°C, dividido por el peso de la respectiva muestra (P) antes de secar.
- 35 Si se usan poliaminas como componente (A) que son líquidas a presión atmosférica de 1013 mbares y a 25°C, entonces la fracción de aglutinante para el componente (A) se refiere al peso determinado de la poliamina (A) sin disolvente o, en el caso de las soluciones, al peso de la poliamina (A) determinado aritméticamente a partir de la concentración indicada para la solución.
- 40 En otra forma de realización de la invención, la mezcla de aglutinantes de la invención o la composición de material de recubrimiento de la invención también pueden contener otros pigmentos y/o materiales de relleno y pueden servir para la preparación de capas superiores pigmentadas o capas de fondo pigmentadas o rellenos de superficie, principalmente capas superiores pigmentadas. Los pigmentos y/o materiales de relleno empleados para esto son conocidos por el especialista. Los pigmentos se usan habitualmente en cantidades tales que la relación de pigmento a aglutinante esté entre 0,05:1 y 1,5:1, en cada caso con respecto a la fracción de aglutinante de la composición de
- 45 material de recubrimiento.

Si bien los recubrimientos de la invención preparados a partir de los materiales de recubrimiento de la invención se adhieren de manera excelente incluso a pinturas electrodepositadas ya curadas, a pinturas de rellenos de superficies, pinturas de base o pinturas transparentes habituales y conocidas, estos son adecuados de forma sobresaliente, además de su uso en la pintura en serie de automóviles (línea de producción), para la pintura para reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de piezas para instalación en o sobre vehículos a motor, y/o para el recubrimiento de vehículos de servicio.

La aplicación de las composiciones de material de recubrimiento de la invención puede efectuarse por medio de todos los procedimientos de aplicación convencionales tales como, por ejemplo, pulverización, recubrimiento con cuchilla, dispersión, vertido, inmersión, impregnación, goteo o laminado. En tal caso, el sustrato por recubrir puede estar él mismo en reposo, moviendo la unidad de aplicación o el equipo. Alternativamente, el sustrato por recubrir, principalmente una bobina, se puede mover, en cuyo caso la unidad de aplicación está en reposo respecto del sustrato o se mueve de modo adecuado.

Preferentemente se emplean procedimientos de aplicación por pulverización como, por ejemplo, pulverización con aire comprimido, pulverización sin aire, rotación a alta velocidad, aplicación de pulverización electrostática (ESTA), sola o junto con una aplicación de pulverización caliente como pulverización con aire caliente, por ejemplo.

El curado de los materiales de recubrimiento de la invención aplicados puede efectuarse después de cierto tiempo de reposo. El tiempo de reposo sirve, por ejemplo, para la dilatación y la desgasificación de las películas de pintura o para la evaporación de componentes volátiles tales como disolventes. El tiempo de reposo se puede apoyar y/o abreviar aplicando temperaturas elevadas y/o mediante una humedad atmosférica reducida, siempre que no se presenten daños modificaciones en las capas de pintura como, por ejemplo, una reticulación completa prematura.

El curado térmico de los materiales de recubrimiento no tiene peculiaridades en términos de procedimiento, pero se efectúa, sin embargo, según los procedimientos habituales y conocidos como calentamiento en un horno de aire forzado o irradiación con lámparas IR. Este curado térmico también puede efectuarse por etapas. Otro procedimiento de curado preferido es el curado con radiación infrarroja cercana (radiación NIR).

El curado térmico se efectúa ventajosamente a una temperatura de 20 a 200°C, de preferencia de 40 a 190°C y principalmente de 50 a 180°C, durante un tiempo de 1 min a 10 h, de preferencia de 2 min a 5 h y principalmente de 3 min a 3 h, en cuyo caso a temperaturas bajas también pueden aplicarse tiempos de curado más largos. Para la pintura para reparación de automóviles y para la pintura de piezas plásticas y también para la pintura de vehículos de servicio, habitualmente se emplean aquí temperaturas relativamente más bajas, de preferencia entre 20 y 80°C, principalmente de entre 20 y 60°C.

Los materiales de recubrimiento de la invención son excelentemente apropiados como recubrimientos decorativos, de protección y/o de efecto y pinturas de carrocerías de medios de transporte (principalmente vehículos a motor, tales como bicicletas, motocicletas, buses, camiones o coches) o sus partes; de edificios, en el interior y el exterior; de muebles, ventanas y puertas; de piezas moldeadas de plástico, principalmente CDs y ventanas; de piezas industriales pequeñas, de bobinas, contenedores y embalajes; de electrodomésticos; de películas; de componentes ópticos, eléctricos y mecánicos; y también en cristalería hueca y artículos de uso diario.

Por lo tanto, las composiciones de material de recubrimiento de la invención se pueden aplicar, por ejemplo, a un sustrato opcionalmente pre-recubierto, en donde los materiales de recubrimiento según la invención pueden estar pigmentados o también no pigmentados. Las composiciones de material de recubrimiento y sistemas de pintura de la invención principalmente las pinturas transparentes, se emplean en el campo particularmente exigente desde el punto de vista tecnológico y estético de la pintura en serie de automóviles y para el recubrimiento de piezas plásticas para instalación en o sobre carrocerías, principalmente para carrocerías de automóviles de clase superior, tales como, por ejemplo, para la producción de techos, con puertas traseras, capós, guardabarros, parachoques, alerones, estribos o faldones laterales, franjas de protección, revestimientos laterales, entre otros, y de la pintura de vehículos de servicio tales como, por ejemplo, de camiones, vehículos de construcción accionados por cadena como vehículos de grúa, cargadores de rueda y hormigoneras, buses, vehículos ferroviarios, embarcaciones, aeronaves y también equipo agrícola como tractores y cosechadoras y partes de estos y también de la pintura para reparación de automóviles, donde la pintura para reparación de automóviles contiene no sólo la reparación de la pintura en serie en la línea, sino también la reparación de defectos locales como, por ejemplo, rayaduras, daños por impacto de piedras, entre otros, y también la pintura completa en los correspondientes talleres de reparación y talleres de pintura de vehículos para valorizar vehículos.

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

Por ASA se entienden aquí en general polímeros de estireno/acrilonitrilo modificados por impacto, en los cuales están presentes copolímeros de injerto de compuestos vinil aromáticos, principalmente estireno y de cianuros de vinilo,

principalmente acrilonitrilo, sobre cauchos de poliacrilato de alquilo en una matriz copolimérica, principalmente de estireno y acrilonitrilo.

- De modo particularmente preferido, las composiciones de material de recubrimiento de la invención se usan en procedimientos de recubrimiento de varias etapas, principalmente en procedimientos en los que el sustrato opcionalmente pre-recubierto se aplica primero con una película de pintura de base pigmentada y luego con una capa con la composición de material de recubrimiento de la invención. Por lo tanto, también son objeto de la invención pinturas de varias capas que proporcionan efecto y/o color compuestas de al menos una capa de pintura de base pigmentada y al menos una capa de pintura transparente aplicada sobre la primera, que se caracterizan porque la capa de pintura transparente se preparó a partir de la composición de material de recubrimiento según la invención.
- 5 Pueden emplearse tanto las pinturas de base capaces de diluirse con agua, como también las pinturas de base a base de disolventes orgánicos. Las pinturas de base apropiadas se describen, por ejemplo, en la publicación EP-A-0 692 007 y en los documentos listados allí en la columna 3, renglones 50 y siguientes. De preferencia, primero se seca la pintura de base aplicada; es decir, en una fase de evaporación, se saca al menos una parte del disolvente orgánico y/o del agua de la película de ruptura de base. El secado se efectúa de preferencia a temperaturas desde temperatura ambiente a 80°C. Después de efectuarse el secado, se aplica la composición de material de recubrimiento de la invención. A continuación, se cuece la pintura de dos capas de preferencia en las condiciones empleadas en la pintura en serie de automóviles, a temperaturas de 20 a 200°C durante un tiempo de 1 min a 10 h; en el caso de las temperaturas aplicadas para la pintura para reparación de automóviles, que son en general de entre 20 y 80°C, principalmente de entre 20 y 60°C, también se pueden emplear tiempos de curado más largos.
- 10 En otra forma de realización preferida de la invención, la composición de material de recubrimiento de la invención se usa como una pintura transparente para el recubrimiento de sustratos plásticos, principalmente de piezas plásticas para instalaciones. Las piezas plásticas para instalaciones se recubren de preferencia igualmente en un procedimiento de recubrimiento de varias etapas, en el cual a un sustrato opcionalmente pre-recubierto o a un sustrato que fue pretratado para una mayor adhesión de los posteriores recubrimientos (por medio, por ejemplo, de tratamiento del sustrato por llama, corona o plasma) se aplica primero una película de pintura de base pigmentada y después de eso, se aplica una película con la composición de material de recubrimiento de la invención.
- 15 20 25

Ejemplos

Preparación de 5-metil-hex-3-ino-1,5-diol

La síntesis se efectuó por analogía a Bull. Acad. Sci. USSR 1965, 683.

- 30 En un reactor de 8 litros con agitador de pala de cizalla desplazado, de 2 palas y 3 etapas y termostato, a 20°C en una atmósfera de N₂, se disolvieron 100,0 g (1,384 mol) de 3-butin-1-ol (pureza del 97,0%, Acros) en 3,92 L de tolueno (pureza del 99,9%, BASF SE) y con agitación se añadieron 320,0 g (4,848 mol) de KOH (pureza del 85,0%, BASF SE). En el curso de 20 minutos, se añadió una mezcla de 441,0 ml (6,00 mol) de acetona y 320,9 ml de tolueno. Se añadieron lentamente a la mezcla de reacción 3 l de agua totalmente desmineralizada, a fin de disolver el sólido por completo.
- 35 Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo dos veces con 2 l de acetato de etilo. El disolvente se retiró de las fases orgánicas combinadas al vacío (50°C, aproximadamente 5 mbares). Se obtuvieron 183,5 g del producto.

La identidad del producto con el compuesto del título se verificó por cromatografía de gases (procedimiento de GC: ESMA6F, 30 m RTX-5-amina 1 µm, 32 mm/80-0-R: 15°C/min-250).

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

- Se disolvieron 100 g (0,78 mol) de 5-metil-hex-3-ino-1,5-diol en 800 ml de diclorometano y se enfriaron hasta 0°C. Se añadieron 113 m (1,11 mol) de anhídrido acético en una porción. Se enfriaron 127 ml (1,25 mol) de trietilamina a 0-2°C y se añadieron en el curso de 20 minutos. La mezcla de reacción se agitó a 0°C durante 2 horas. El enfriamiento se retiró y el lote de reacción se agitó a 20°C durante 16 horas. La mezcla se enfrió hasta 0°C y se añadieron 1200 ml de ácido clorhídrico al 5%, y la temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo a menos de 5°C. El lote se extrajo tres veces cada una con 150 ml de éter ter-butílmético (MTBE) y las fases orgánicas combinadas se agitaron cuatro veces durante aproximadamente 1 hora cada vez, cada vez con 400 ml de solución acuosa al 5% de hidrógeno-carbonato de sodio, en cada caso hasta no observar más evolución de gas. La fase orgánica se lavó con 1 l de agua totalmente desmineralizada y se secó sobre sulfato de sodio y se retiró el disolvente. Se obtuvieron 122,21 g (rendimiento del 92%) de un líquido amarillo oscuro transparente. La pureza se determinó por cromatografía de gases al 99,5%.
- 45 50

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 1,5 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2,1 (s, 3H, C(O)CH₃), 2,5 (t, 2H, CH₂CH₂O), 3,4 (bs, 1H, OH), 4.1 (t, 2H, CH₂CH₂O) ppm.

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

Una autoclave de 300 ml se cargó con 50 g de acetato de 5-hidroxi-5-metilhex-3-inilo en 74 ml de tolueno. Se añadieron a esto 0,9 g de acetato de plata y 7,8 g de 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU). El lote de reacción se calentó hasta 70°C y se estableció una presión de CO₂ de 50 bares. Después de 40 horas, la autoclave se dejó a presión atmosférica y el lote de reacción se lavó dos veces con 100 ml de agua cada vez y con 100 ml de ácido clorhídrico al 5%. Las fases acuosas combinadas se extrajeron con 100 ml de tolueno y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre carbonato de sodio. El disolvente se retiró y el residuo obtenido se recrystalizó en 200 g de ciclohexano. Se obtuvieron 35 g del producto del compuesto del título (pureza >99%). La identidad del compuesto del título se verificó por cromatografía de gases (procedimiento de GC: 30 m FFAP ID = 0,32 mm, FD = 0,25 µm; 80°C 6K /min manteniendo hasta 250°C de temp.; tiempo de retención: 20,6 minutos).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): 1,5 (s, 6H, C(CH₃)₂), 2,1 (s, 3H, C(O)CH₃), 2,5 (t, 2H, CH₂CH₂O), 3,4 (bs, 1H, OH), 4,1 (t, 2H, CH₂CH₂O) ppm.

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

Se combinaron 280 g (1,31 mol) de acetato de [(3Z)-3-(5,5-dimetil-2-oxo-1,3-dioxolan-4-ilideno)propilo] (exo-VC-OAc), 1307 g (13,1 mol) de acrilato de etilo, 0,28 g de 4-metoxifenol (MeHQ) y 84 g (30% en peso) de Novozym® 435 de Novozymes. El lote se agitó a 40°C durante 24 horas. El lote se filtró, después se lavó con acetona y el disolvente se retiró en un evaporador rotativo a 40°C. Se obtuvieron 276,7 g del producto del compuesto del título, con una pureza del 92,4% (análisis de GC).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1,6 (s, 6H), 2,5 (q, 2H), 4,2 (t, 2H), 4,7 (t, 1H), 5,84-5,87 (dd, 1H), 6,09-6,16 (dd, 1H), 6,37-6,42 (dd, 1H) ppm.

20 Ejemplos 1 a 3 y ejemplos comparativos V1 a V5

Preparación de un copolímero con exo-VCA - monómero (B-E)

Un matraz de vidrio calentado mediante baño de aceite y equipado con agitador, termómetro y 2 recipientes de alimentación se cargó con 100 g de acetato de butilo 98/100. Para la mezcla monomérica, se cargaron 20 g de acrilato de n-butilo, 20 g de metacrilato de n-butilo, 30 g de metacrilato de metilo, 50 g de estireno y 80 g de exoVCA en uno de los recipientes de alimentación. (Contenido de sólidos final: 50%). La mezcla se calentó hasta 125°C bajo una corriente de nitrógeno y con agitación. En otro recipiente de alimentación, se introduce una solución de 12 g de TBPEH (= per-2-etilhexanoato de tert-butilo, de Pergan, Bocholt o United Initiators, Pullach). Cuando se alcanzaron 125°C, se comienza con la alimentación inicial del iniciador de modo que haya un tiempo total de ejecución sea de 220 minutos. 10 minutos después de la alimentación inicial del iniciador, se comienza con la mezcla monomérica, con un tiempo total de ejecución de 180 minutos. (= posterior alimentación del iniciador de 30 minutos). Después de finalizadas todas las alimentaciones, la mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante otros 180 minutos y luego se enfría.

La viscosidad de la mezcla resultante (medida por medio de un viscosímetro rotativo Brookfield CAP 2000, husillo 3, 1000 rpm) se halla en 39 mPa*s; el contenido de sólidos (1 h 130°C) es del 44% ± 1%; el número de acidez es de 1,4 mg de KOH/g de resina sólida y el peso equivalente es de 555 g. El peso molecular medio en número es de 3025 daltons y el peso molecular medio en peso es de 8315 daltons, cada uno determinado por medio de cromatografía por permeación en gel usando el instrumento Agilent serie 1100 a 35°C, con una bomba de cromatografía líquida de alta presión y con el detector de índice de refracción Agilent RIGI 1362A + UV G 1314A, frente a un estándar de poliestireno.

Preparación de un copolímero con acrilato carbonato de glicerina (B-V)

40 De manera correspondiente al ejemplo para el polímero B de la publicación WO 2012/130718, página 18, se preparó un copolímero usando acrilato carbonato de glicerina, de la siguiente manera:

Carga inicial: 150,630 g de 1-metoxi-2-propanol

Alimentación 1: 98,440 g de acrilato carbonato de glicerina, 84,380 g de 2-acrilato de etilhexilo, 98,440 g de estireno

Alimentación 2: 11,250 g de peroctoato de tert-butilo, 141,600 g de 1-metoxi-2-propanol

45 Alimentación 3: 1,410 g de peroctoato de tert-butilo, 17,750 g de 1-metoxi-2-propanol

Procedimiento

Un recipiente de polimerización de 1 litro se cargó con 150,63 g de 1-metoxi-2-propanol y esta carga inicial se calentó hasta 120°C bajo una atmósfera de nitrógeno y con agitación. A 120°C, comenzaron la alimentación 1 y la alimentación 2 y se dosificaron durante 2 horas. Esto fue seguido por la introducción dosificada de la alimentación 3, en el curso de 0,25 horas. Después de terminada la adición, la mezcla de reacción resultante se agitó a 120°C durante otros 120 minutos. De este modo, se obtuvo una solución polimérica. La solución polimérica así preparada era transparente e incolora. Tenía un contenido de sólidos del 47,6 % y una viscosidad de 324 mPas (Brookfield, husillo 3/50 rpm, 20°C).

El valor K, determinado de acuerdo con Fikentscher, fue de 15,6 (1% en metoxipropanol, según la norma DIN EN ISO 1628-1). El punto de transición vítrea se determinó por DSC según la norma DIN 51005 y fue de 38°C.

5 La Tabla 1 compila los comonómeros usados para preparar el copolímero de la invención (B-E) y el copolímero comparativo (B-V) y también las características y composiciones del copolímero de la invención (B-E) y del copolímero comparativo (B-V).

Tabla 1: Características y composiciones del copolímero de la invención (B-E) y del copolímero comparativo (B-V)

	Copolímero-Exo-VC (B-E)	Copolímero-carbonato de glicerina- (B-V)
Estireno	25	35
Metacrilato de n-butilo	10	--
Acrilato de n-butilo	10	--
Acrilato carbonato de glicerina (B1-V)	--	35
Acrilato de etilhexilo	--	30
Metacrilato de metilo	15	--
Exo-VC (B1-E)	40	
TBPEH ¹⁾	6	--
Peroctoato de t-butilo	--	4
Metoxipropanol	--	100
Acetato de butilo	100	--
FK en %	44,2% (1h 130°C)	47,2 (2 h 100°C)
Mn ²⁾	3025	5320
Mw ³⁾	8315	15000
Clave de la tabla 1:		
1) TBPEH = 2-etilperoxihexanoato de tert-butilo		
2) Mn = peso molecular medio en número, determinado por cromatografía de permeación en gel con instrumento Agilent serie 1100 a 35°C, usando una bomba de cromatografía líquida de alta presión y detector del índice de refracción Agilent RIGI 1362A + UV G 1314A, frente a un estándar de poliestireno		
3) Mw = peso molecular medio en peso, determinado por cromatografía de permeación en gel con instrumento Agilent serie 1100 a 35°C, usando una bomba de cromatografía líquida de alta presión y detector del índice de refracción Agilent RIGI 1362A + UV G 1314A, frente a un estándar de poliestireno		

Composiciones de pintura transparente

10 Con los copolímeros B-E y B-V nombrados en la tabla 2, acetato de butilo y aditivos, de acuerdo con las cantidades pesadas dadas a continuación, se preparó respectivamente el primer componente de una pintura transparente de dos componentes. Para preparar los recubrimientos de pintura transparente de dos componentes, se homogeneizan los primeros componentes, preparados respectivamente de acuerdo según las indicaciones anteriores, con las cantidades pesadas, mencionadas en la tabla 2, del segundo componente, la poliamina (A1) con contenido de grupo éter y la mezcla de amina (A2) y se aplican inmediatamente después.

15 Tabla 2: Composición de las composiciones de pintura transparente en partes en peso

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Copolímero de carbonato acrilato (B-V)	100,00	100,00			

ES 2 763 833 T3

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Copolímero de acrilato Exo VC (B-E)			107,00	107,00	107,00
Acetato de butilo	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
Agente de dilatación, al 10% en acetato de butilo ³⁾	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Protector de luz ⁴⁾	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Protector de luz ⁵⁾	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Jeffamine® T 403 ¹⁾	15,60	13,26	12,50	10,60	
Mezcla de aminas (A1) ²⁾					4,80
Suma	129,10	126,76	133,00	131,1	125,3
Carbonato: amina ⁶⁾	1 : 1	1 : 0,85	1 : 1	1 : 0,85	1 : 1

Clave de la tabla 2:

1) polioxipropileneretriamina comercial que tiene un AHEW (peso equivalente de hidrógeno amina) de 81 g/eq, de Huntsman

2) mezcla de dietilentiamina : dimetilpropilendiamina : isoforondiamina = 1:1:1

3) agente de dilatación comercial a base de un polidimetilsiloxano modificado con poliéter, al 10% en acetato de butilo

4) protector de luz comercial a base de un absorbente de UV a base de benzotriazol, al 95% en acetato de 1-metoxi-2-propilo

5) protector de luz comercial a base de una amina estéricamente impedida (HALS), al 100%

6) relación de carbonato a amina: calculada a partir de la relación molar de grupos carbonato a grupos amina primaria

Las composiciones de pintura transparente de los ejemplos 1 a 3 y aquellas de los ejemplos comparativos V1 y V2 se aplicaron a chapas de acero que se habían recubierto de antemano con una electrocapa catódica cocida habitual en el comercio, con un rellador de superficies cocido convencional habitual en el comercio y con una pintura de base blanca acuosa que se había secado a 80°C durante 10 minutos. El recubrimiento resultante se curó luego durante 30 minutos a 100°C y el recubrimiento resultante se sometió a los ensayos indicados en la tabla 3. Adicionalmente, se determinó el amarilleo directamente después de cocer, después de almacenamiento en horno durante 7 días a 100°C y después de almacenamiento en horno de 1 h a 150°C. Los resultados del ensayo se representan respectivamente en la tabla 3.

10 Tabla 3: Resultados de ensayo de los recubrimientos de los ejemplos 1 a 3 y de los ejemplos comparativos V1 y V2

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Curado pintura transparente	30 min 100°C	30 min 100°C	30 min 100°C	30 min 100°C	30 min 100°C
Superficie ¹⁾	transparente, lisa	transparente, lisa	Transparente, lisa	transparente, lisa	Transparente, lisa
Dureza de superficie ²⁾	blanda	blanda	dura	dura	dura
Delta B 45° después de curado ³⁾	1,5	1,1	-0,4	-0,1	-0,5

ES 2 763 833 T3

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Delta B 45° después del horno 7 días 100°C ³	9,7	10,3	4,6	4,0	2,6
Delta B 45° después del horno 1 h 150°C ³	9,0	8,8	3,7	3,3	2,9
Delta B 45° después del horno 1 h 150°C y 24 h sol ⁴	3,4	3,4	0,4	0,0	0,5
% de brillo residual después de 1000h WOM-CAM-180 Q/B ⁵	-b	76	95	100	95

Clave de la tabla 3:

1) La superficie se evaluó visualmente.

2) La dureza se evaluó con la uña.

3) Los valores de color se determinaron usando el instrumento MA 68 11 de X-Rite.

4) El efecto de la luz diurna aquí se simula usando el así llamado filtro Suntest con luz diurna, en donde una lámpara de xenón de alta presión como fuente de radiación imita la distribución y la intensidad de radiación de luz solar en el intervalo de longitud de onda de 270 a 800 nm en condiciones de laboratorio. Instrumento "SUNTEST" de Heraeus Instruments, fuente de radiación: 1 lámpara de xenón de alta presión, 1800 vatios, enfriado en aire, filtro Suprax

5) Aparato de ensayo: Weather-Ometer Ci 65 A o Ci 5000 de Atlas, fuente de radiación: 1 lámpara de xenón de alta presión, enfriada con agua

6) La muestra se retiró del ensayo después de 750 horas, debido a una superficie fuertemente atacada e hinchada

Discusión de los resultados de ensayo:

5 Sorprendentemente se halló que, según los ejemplos de la invención 1 a 3, los compuestos (B-E) con contenido de grupo carbonato activados empleados según la invención, junto con agentes de curado amínicos, conducen a recubrimientos con mucho menor amarilleo que los recubrimientos de los ejemplos comparativos V1 y V2, preparados usando el copolímero convencional de acrilato carbonato de glicerina.

10 Los resultados en la tabla 3 muestran claramente además que, en el caso de sobrecocción, con las composiciones de recubrimiento de la invención, directamente después de cocer, no se logra un amarilleo extremadamente bajo de delta B < 1 que es requerido por los fabricantes de automóviles. Sorprendentemente, sin embargo, se halló que el amarilleo térmico de los recubrimientos según la invención de los ejemplos 1 a 3 es totalmente reversible por exposición a la luz diurna dentro de las 24 horas, y de esta manera se hace posible una aplicación de las composiciones de material de recubrimiento de la invención para la pintura para reparación de automóviles mientras que, en el caso de los recubrimientos, si bien se logra una reducción del amarilleo debido a la luz UV, no obstante, no se logra una completa reversibilidad, como muestran los ejemplos comparativos V1 y V2. Del mismo modo, las composiciones de recubrimiento según la invención de los ejemplos 1 a 3 muestran valores de brillo muy buenos, de más del 95% de brillo residual, después de 1000 horas de erosión acelerada a la intemperie. Por el contrario, el ejemplo comparativo V1 no alcanza las 1000 horas y el ejemplo comparativo V2 ya está mostrando una caída considerable del brillo (sólo el 76% de brillo residual) después de 1000 horas.

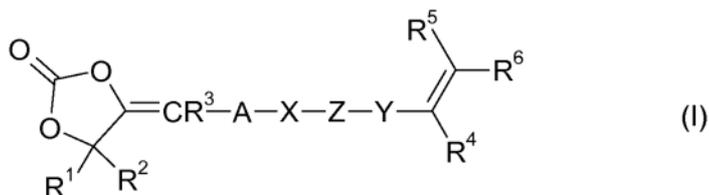
REIVINDICACIONES

1. Composición de material de recubrimiento no acuosa que contiene

(A) al menos un compuesto (A) con al menos dos grupos amino, y

5 (B) al menos un compuesto (B) oligomérico y/o polimérico con al menos dos grupos alquiliden-1,3-dioxolan-2-ona, caracterizado porque el compuesto (B) puede obtenerse usando

i. Al menos un monómero (B1) de la fórmula (I)



en donde

10 R¹, R² representan, independientemente entre sí hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₄-alquilo de C₁-C₄, cicloalquilo de C₅-C₆, fenilo o fenilalquilo de C₁-C₄;

R³ representa hidrógeno, alquilo de C₁-C₆, alcoxi de C₁-C₄-alquilo de C₁-C₄, cicloalquilo de C₅-C₆, fenilo o fenil- alquilo de C₁-C₄, en donde R³ principalmente representa hidrógeno;

R⁴ representa hidrógeno, alquilo de C₁-C₄, CH₂COOR⁸, fenilo o fenil-alquilo de C₁-C₄;

15 R⁵, R⁶, independientemente entre sí, representan hidrógeno o alquilo de C₁-C₄ uno de los residuos R⁵ o R⁶ también puede representar COOR⁸ o CH₂COOR⁸;

A representa un enlace químico o alcanodiilo de C₁-C₄, en donde A representa principalmente alcanodiilo de C₁-C₄;

X representa O o NR⁷;

Z representa un enlace químico, PO₂, SO₂ o C=O, en donde Z representa principalmente C=O;

Y representa un enlace químico, CH₂ o CHCH₃, en donde Y representa principalmente un enlace químico;

20 R⁷, si está presente, representa alquilo de C₁-C₆;

R⁸, si está presente, representa hidrógeno o alquilo de C₁-C₆;

y

ii. Al menos dos comonómeros (B2) y (B3) respectivamente diferentes del monómero (B1).

25 2. Composición de material de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque R¹ y R² representan respectivamente hidrógeno o alquilo de C₁-C₆, principalmente representan metilo o etilo y/o porque R³ representa hidrógeno.

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

30 4. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el compuesto (B) puede obtenerse usando 2 a 6 comonómeros (B2) a (B7) monoetilénicamente insaturados, distintos entre sí.

35 5. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque los comonómeros distintos de (B1) se seleccionan del grupo de los compuestos vinilaromáticos y de los ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes alifáticos o los ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes cicloalifáticos o mezclas de al menos 2 de estos comonómeros.

40 6. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los comonómeros distintos de (B1) se seleccionan del grupo de los ésteres de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₆ alifáticos monoetilénicamente insaturados con alcoholes de C₁-C₈ o los ésteres de ácidos monocarboxílicos de C₃-C₆ alifáticos monoetilénicamente insaturados con cicloalcoholes de C₅-C₈ o los hidrocarburos vinilaromáticos o mezclas de al menos 2 de estos comonómeros.

7. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como comonomeros se emplea una mezcla de un hidrocarburo vinilaromático y 2 a 4 diferentes ésteres alquílicos de alcoholes de C₁-C₈ con ácido acrílico y/o con ácido metacrílico.
- 5 8. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el compuesto (B) puede obtenerse usando
- 10 a 80, de preferencia 25 a 70% en peso y de modo particularmente preferido 35 a 65% en peso, de monómero (B1)
- y
- 20 a 90% en peso, de preferencia 30 a 75% en peso y de modo particularmente preferido 35 a 65% en peso, de al menos dos distintos comonomeros (B2), (B3), opcionalmente (B4), opcionalmente (B5) a opcionalmente (Bn), respectivamente diferentes del monómero (B1),
- 10 en cuyo caso los porcentajes en peso se refieren respectivamente al peso total de todos los monómeros (B1) más (B2) más (B3) más opcionalmente otros comonomeros (B4) más (B5) a (Bn) empleados para la preparación del compuesto (B).
- 15 9. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el compuesto (A) que contiene grupos amino presenta en el material al menos dos grupos amino primarios y/o secundarios por molécula.
10. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el compuesto (A) que contiene grupos amino se selecciona del grupo de las diaminas (ciclo)alifáticas, de las triaminas (ciclo)alifáticas y/o las polieteteraminas.
- 20 11. Composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el compuesto (A) que contiene grupos amino se selecciona del grupo de las polieteteraminas, principalmente polieteteraminas primarias difuncionales y trifuncionales a base de óxido de propileno, las mezclas de diferentes diaminas alifáticas y/o triaminas alifáticas, las mezclas de diferentes diaminas cicloalifáticas y/o triaminas cicloalifáticas y las mezclas de diferentes diaminas alifáticas y/o triaminas alifáticas con diaminas cicloalifáticas y/o triaminas cicloalifáticas
- 25 12. Procedimiento de recubrimiento de varias etapas, caracterizado porque a un sustrato opcionalmente pre-recubierto se aplica una capa de pintura de base pigmentada y luego una capa de la composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 30 13. Procedimiento de recubrimiento de varias etapas según la reivindicación 12, caracterizado porque después de aplicar la capa de pintura de base pigmentada, la pintura de base aplicada se seca primero a temperaturas desde la temperatura ambiente hasta 80°C y después de la aplicación de la composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 se cura a temperaturas desde 20 a 200°C durante un tiempo de un minuto a 10 horas.
- 35 14. Uso de la composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11 como pintura transparente y aplicación del procedimiento según la reivindicación 12 o 13 para la pintura en serie de automóviles, la pintura de piezas de montaje en automóviles y/o vehículos de servicio y la temperatura para reparación de automóviles.
- 40 15. Pintura de varias capas que proporciona efecto el color compuesta por al menos una capa de pintura de base pigmentada y al menos una capa de pintura transparente dispuesta encima de la primera, caracterizado porque la capa de pintura transparente ha sido preparada a partir de una composición de material de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.