



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 954**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 4/06 (2006.01)

C08F 4/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02700225 .2**

86 Fecha de presentación : **12.02.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1368437**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.12.2003**

54 Título: **Composiciones de agentes de revestimiento.**

30 Prioridad: **13.02.2001 DE 101 06 543**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft**
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es: **Schwalm, Reinhold y**
Raether, Roman, Benedikt

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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 agentes de revestimiento.

5 La invención se refiere a composiciones de agentes de revestimiento, y a procedimientos para su obtención, así como a su empleo según la invención.

10 Las composiciones de agentes de revestimiento listas para empleo, es decir, mezclas de polímeros a endurecer con iniciadores a través de radicales, y en caso dado otros aditivos, adolecen frecuentemente del inconveniente de que no son estables al almacenaje, sino que endurecen completamente antes del verdadero empleo, ya que los iniciadores térmicos comunes se descomponen para dar un porcentaje reducido en radicales ya por debajo de la temperatura de descomposición. Para impedir esto, las mezclas se deben enfriar, lo que dificulta el transporte y encarece el almacenaje. El suministro separado de agentes de revestimiento iniciador es igualmente poco práctico, ya que el cliente prefiere una mezcla empleable inmediatamente por motivos de espacio, tiempo y costes.

15 En el caso de revestimientos de superficies bidimensionales se puede evitar el problema empleándose iniciadores UV. Se dan a conocer ejemplos a tal efecto en la DE-A 16 94 253, la US 5.369.140 y la US 4.833.038. En el caso de un revestimiento endurecible por radiación, como por ejemplo el esmalto UV de superficies tridimensionales de estructura compleja, que se describe, por ejemplo, en la DE-A 197 54 633, la exposición se debe efectuar uniformemente para evitar que permanezcan zonas no endurecidas en puntos críticos, como por ejemplo en aristas o en superficies internas. Las zonas que permanecen sin endurecer pueden conducir a uniones por pegado, a la emisión de compuestos de bajo peso molecular, unida parcialmente a una carga por olores o a un riesgo sanitario, así como a brillo deficiente y acción protectora deficiente del esmalte. Esto hace frecuentemente necesaria una elaboración subsiguiente costosa, o incluso la eliminación de substratos valiosos, vinculada a costes elevados.

25 Por lo tanto se emplearon iniciadores térmicos, o bien mezclas de iniciadores térmicos y UV ("dual cure"). Los sistemas Dual-cure comunes aprovechan reacciones de poliadición o condensación como endurecimiento térmico (véase, por ejemplo, Polymers Paint Colour J., Vol. 179, No. 4237, 1989). No obstante, estas reacciones son bastantes lentas en la velocidad de endurecimiento.

30 La WO 98/00456 describe un proceso de endurecimiento Dual-cure bajo empleo de una mezcla que contiene (a) un agente de revestimiento constituido por un poliol de poliácrlato o poliol de poliéster con melamina, o un poliol de poliácrlato y/o un poliol de poliéster con un poliisocianato, o un poliéster y/o un poliácrlato con un poliéster epoxi-funcionalizado y/o poliácrlato, (b) una resina funcionalizada con OH, NH₂, epoxi o NCO, con al menos un doble enlace con insaturación etilénica, y (c) un fotoiniciador.

35 La WO 00/39169 se refiere a agentes de revestimiento que contienen un producto de reacción (A), que es obtenible mediante reacción a través de radicales de un monómero que puede reaccionar a través de radicales (a) en presencia de difenileno o sus derivados en fase acuosa, y un aditivo (C). Además, el agente de revestimiento puede contener adicionalmente otro polímero (B).

40 La WO 99/00426 se refiere a un procedimiento para la polimerización en emulsión acuosa iniciada a través de radicales en presencia de un radical N-oxilo estable. Se da a conocer una mezcla que contiene un compuesto que presenta al menos un grupo con insaturación etilénica, y al menos un compuesto que se descompone en un radical N-oxilo y un reactivo iniciador de la polimerización a través de radicales, bajo acción de calor.

45 La DE-A 100 08 367 se refiere a aminas substituidas en el átomo de N con una unidad -O-E-OH, impedidas, que son especialmente eficaces contra las influencias nocivas, ocasionadas por oxidación, calor y radiación actínica, en el estabilizado de poliolefina y composiciones de agentes de revestimiento para automóviles, concediendo la presencia del grupo OH propiedades significativas a los compuestos, que no se pueden conseguir mediante el empleo de unidades normales -O-E. Por lo demás, la DE-A 100 08 367 se refiere a una composición que comprende un polímero orgánico o material de registro, que está sujeto a las acciones desfavorables de calor, oxígeno y luz, y una cantidad, estabilizadora de manera eficaz, de uno o varios compuestos que están substituidos en el átomo de N con una unidad -O-E-OH.

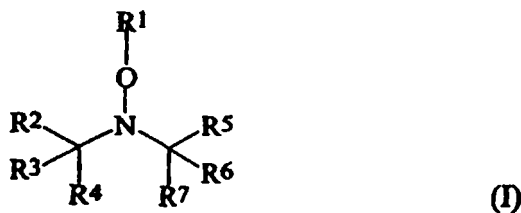
55 No obstante, el empleo concomitante de iniciadores térmicos o fotoiniciadores trae consigo el problema descrito anteriormente. En la técnica no se describe ninguna solución satisfactoria de este problema.

60 Por lo tanto, es tarea de la presente invención poner a disposición agentes de revestimiento y procedimientos para su obtención, con cuya ayuda se puedan obtener agentes de revestimiento estables al almacenaje listos para empleo, que son estables a temperaturas elevadas, y a pesar de ello garantizan un endurecimiento uniforme de un revestimiento.

65 Según la invención, este problema se soluciona mediante una composición de agente de revestimiento que contiene aductos estables, que generan radicales de acción iniciadora a temperaturas elevadas, y procedimientos para su obtención.

ES 2 274 954 T3

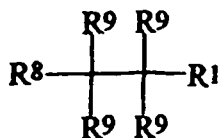
El objeto de la invención es una composición de agente de revestimiento que comprende al menos un compuesto de la fórmula general (I):



en la que

- R^1 representa un resto con al menos un átomo de carbono, y el radical libre $R^1\bullet$ correspondiente a R^1 puede iniciar una polimerización a través de radicales de monómeros insaturados,
- los restos R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 representan grupos alquilo iguales o diferentes, de cadena lineal o ramificados, sustituidos o no sustituidos, grupos aralquilo, alquilarilo o arilo sustituidos o no sustituidos, pudiendo ser $-CR^2R^3$ y/o $-CR^6R^7$ parte de una estructura cíclica,
- los restos R^4 y R^5 para grupos que contienen ciano, éter, hidroxilo, nitro o carbonilo, o R^4CNCR^5 , representa una parte de una estructura cíclica sustituida o no sustituida, en la que se puede condensar al menos otro anillo saturado o insaturado, o
- $-CR^2R^3R^4$ o $-CR^5R^6R^7$ son parte de un anillo aromático;

o al menos un compuesto de la fórmula general (Ia):



en la que

- R^1 representa un resto con al menos un átomo de carbono, y el radical libre $R^1\bullet$ correspondiente a R^1 puede iniciar una polimerización a través de radicales de monómeros insaturados,
- R^8 y R^9 representan hidrógeno, grupos alquilo iguales o diferentes, de cadena lineal o ramificados, sustituidos o no sustituidos, grupos aralquilo, alquilarilo o arilo sustituidos o no sustituidos, que pueden poseer un carácter polímero,
- al menos dos de los restos R^9 son un resto fenilo o un resto fenilo sustituido;

o una mezcla de dos o más de los mismos.

En el ámbito de la presente invención, una “mezcla de dos o más de los mismos” significa que se trata de una mezcla que contiene al menos un compuesto de la fórmula general (I) y al menos un compuesto de la fórmula general (Ia), o una mezcla de dos o más compuestos de la fórmula general (I), o una mezcla de dos o más compuestos de la fórmula general (Ia).

Estas composiciones de agentes aglutinantes son endurecibles a través de radicales por vía puramente térmica, o bien mediante polimerización térmica a través de radicales y UV a través de radicales combinada. Es preferente el endurecimiento combinado.

En el ámbito de la presente invención se entiende por un aducto estable un aducto que es estable al aire y/o a temperatura elevada y/o en humedad del aire elevada y/o luz, durante un intervalo de tiempo más largo, y se descompone en radicales iniciadores, no peroxídicos, por regla general por encima de 80°C , de modo preferente por encima de 100°C , bajo disociación de enlaces homolítica.

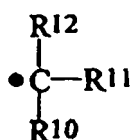
En el ámbito de la presente invención se entiende por un radical de acción iniciadora un radical que transforma monómeros en polímeros en una reacción en cadena cuando se ha generado.

En el ámbito de la invención es posible controlar selectivamente un proceso de polimerización mediante selección de un compuesto apropiado de la fórmula (I) con restos R^1 a R^7 , o un compuesto de la fórmula (Ia) con los restos R^1 , R^8 y R^9 .

El resto R^1 del compuesto de la fórmula general (I) puede presentar uno o varios grupos $ONC(R^{2-4})C(R^{5-7})$, en tanto cada radical $R^1\bullet$, que se produce en una disociación del enlace R^1-O , puede iniciar una polimerización a través de radicales de monómeros insaturados.

En la descomposición térmica de un compuesto de la fórmula general (Ia), además del radical $R^1\bullet$, se produce un radical carbono adicional. Ambos radicales actúan como iniciadores.

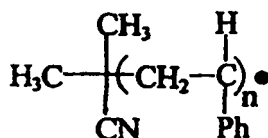
El resto R^1 puede poseer un carácter polímero. No obstante, es preferente que el resto R^1 no presente más de 10, en especial no más de 4 unidades recurrentes. Los grupos apropiados para R^1 son grupos fenilo, metilo, terc-butilo, cianoisopropilo, o similares. En una posible forma de ejecución de la presente invención, $R^1\bullet$ posee una estructura general de la fórmula (II):



(II)

siendo R^{10} , R^{11} y R^{12} grupos iguales o diferentes seleccionados a partir de hidrógeno, alquilo, fenilo, ciano, carboxilo, o grupos cíclicos o grupos sustituidos de los mismos. Los grupos R^{10} , R^{11} y R^{12} pueden poseer también un carácter polímero.

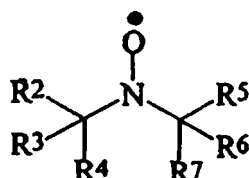
En este caso, preferentemente dos de los restos R^{10} , R^{11} y R^{12} son restos alquilo, en especial restos metilo, el tercer resto es un grupo ciano. En una forma de ejecución adicional, uno de los restos R^{10} , R^{11} y R^{12} puede estar constituido por varias unidades recurrentes. En especial es preferente una estructura de la fórmula general (IIa):



(IIa)

pudiendo ser n un número entero de 0 a 10.

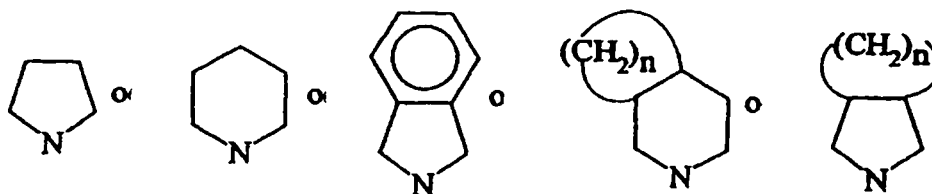
El compuesto de la fórmula (I) contiene como radicales estables radicales N-oxilo estables de la fórmula general (III), que se derivan de una amina secundaria:



(III)

en esta, R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 significan grupos alquilo iguales o diferentes, de cadena lineal o ramificados, sustituidos o no sustituidos, grupos aralquilo, alquilarilo o arilo sustituidos o no sustituidos, pudiendo ser $-CR^2R^3$ o $-CR^6R^7$ parte de una estructura cíclica. Los restos R^4 y R^5 pueden representar también grupos que contienen ciano, éter, hidroxilo, nitro o carbonilo, o R^4CNCR^5 puede ser una parte de una estructura cíclica saturada o insaturada, en la que puede estar condensado al menos otro anillo saturado o insaturado. Del mismo modo, $-CR^2R^3R^4$ o $-CR^5R^6R^7$ puede ser parte de un anillo aromático.

Son ejemplos a tal efecto radicales N-oxilo estables de la fórmula general (III), en los que R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 y R^7 representan grupos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, pentilo lineal o ramificado, fenilo, o grupos sustituidos, iguales o diferentes, o R^4 y R^5 -en tanto R^4CNCR^5 forme una parte de una estructura cíclica- representan la estructura cíclica



en la que n es igual a un número entero de 1 a 10, preferentemente 1 a 6, incluyendo grupos cíclicos substituidos de tal manera. Como representantes ejemplares cítense 2,2,6,6-tetrametil-1-oxil-piperidina, 2,2,5,5-tetrametil-1-oxil-pirrolidina, y 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-oxil-piperidina.

Los radicales N-oxilo estables se pueden obtener a partir de las correspondientes aminas secundarias mediante oxidación, por ejemplo con peróxido de hidrógeno. Por regla general, éstos son sintetizables como substancia pura.

Otros radicales N-oxilo estables apropiados en el procedimiento según la invención se describen en la DE-A-19 803 098.

De modo especialmente preferente se emplean los radicales N-oxilo estables 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (HO-TEMPO), o nitróxido de di-terc-butilo (DTBN).

Los compuestos de la fórmula general (I) se pueden obtener según métodos conocidos de química orgánica, como se mencionan, a modo de ejemplo, en la WO 98/13392.

Preferentemente se emplea un aducto iniciador de la fórmula (I) 1-fenil-1-(2',2',6',6'-tetrametil-1'-piperidiniloxi)-etano.

La descomposición del compuesto de la fórmula general (I) se efectúa generalmente entre 80 y 180°C, preferentemente entre 95 y 160°C, de modo especialmente preferente entre 100 y 140°C. Es sabido que los grupos que desplazan electrones estabilizan el enlace R-O-, mientras que los substituyentes que atraen electrones debilitan este enlace. Por consiguiente, se pueden seleccionar y combinar casi arbitrariamente substancias apropiadas para adaptar la temperatura de descomposición a los requisitos en un amplio intervalo, en tanto el compuesto de la fórmula (I) presente la estabilidad necesaria según la invención.

El radical estable producido en la descomposición de aductos de la fórmula (I) puede retrasar la velocidad de polimerización de manera indeseable, ya que con los radicales, en el extremo del polímero creciente, se pueden formar aductos que son estables por debajo de una temperatura crítica. Por lo tanto, es posible que la composición de agente de revestimiento contenga ácidos orgánicos, ya que éstos destruyen el radical estable producido. No obstante, el radical que actúa como iniciador no es atacado por ácidos orgánicos. Como ácido orgánico se emplea preferentemente ácido p-toluenosulfónico.

La descomposición del compuesto de la fórmula general (Ia) se efectúa generalmente entre 80 y 180°C, preferentemente entre 75 y 160°C, de modo especialmente preferente entre 100 y 140°C, es sabido que el enlace C-R¹ se debilita debido a substituyentes con impedimento estérico R⁹. Por consiguiente, se pueden seleccionar y combinar casi arbitrariamente substituyentes apropiados para adaptar la temperatura de descomposición a los requisitos en un amplio intervalo, en tanto el compuesto de la fórmula (I) presente la estabilidad necesaria según la invención. En la descomposición del compuesto de la fórmula (Ia) se producen dos radicales que actúan como iniciadores.

Preferentemente, en el caso del compuesto de la fórmula general (Ia) se trata de un compuesto con un carácter polímero, en especial un oligómero, que presenta unidades etano substituidas.

En una forma de ejecución especialmente preferente, el compuesto de la fórmula general (I) es un polímero con unidades difeniletano.

A modo de ejemplo, se pueden obtener compuestos de la fórmula general (Ia) mediante procedimientos de polimerización radicalarios o aniónicos. A modo de ejemplo, se describen procedimientos apropiados en la DE-A 199 10 339, la DE-A 198 05 586 o la WO 00/39169.

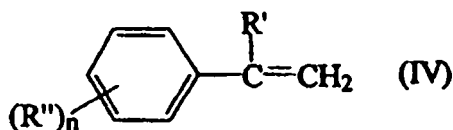
Como componentes adicionales de la composición de agente aglutinante según la invención, en principio se pueden emplear todos los componentes aplicables en este campo y conocidos por el especialista.

A continuación se citan algunos ejemplos.

La composición de agente de revestimiento puede contener uno o varios monómeros con insaturación etilénica, que son polimerizables a través de radicales, es decir, polimerizan en presencia de radicales que actúan como iniciadores.

Como monómeros que presentan al menos un grupo con insaturación etilénica entran en consideración, por ejemplo: olefinas, como etileno o propileno, monómeros aromáticos vinílicos, como estireno, divinilbenceno, 2-vinilnafalina y 9-vinilantraceno, monómeros aromáticos vinílicos sustituidos, como p-metilestireno, α -metilestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-vinilbifenilo y viniltolueno, ésteres de alcohol vinílico y ácidos monocarboxílicos que presentan 1 a 18 átomos de carbono, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, n-butirato de vinilo, laurato de vinilo y estearato de vinilo, ésteres de ácidos mono- y dicarboxílicos con insaturación α, β -monoetilénica que presentan 3 a 6 átomos de carbono, como en especial ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maléico, ácido fumárico y ácido itacónico, con alcoholes que presentan en general 1 a 20, preferentemente 1 a 12, de modo especialmente preferente 1 a 8, y de modo muy especialmente preferente 1 a 4 átomos de carbono, como en especial acrilato y metacrilato de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo y 2-etilhexilo, maleinato de dimetilo o maleinato de n-butilo, los nitrilos de los ácidos carboxílicos con insaturación α, β -monoetilénica citados anteriormente, como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, así como dienos conjugados con 4 a 8 átomos de carbono, como 1,3-butadieno e isopreno, así como ácido acrílico y ácido metacrílico.

Como compuestos de estireno entran en consideración aquellos de la fórmula general IV:



en la que R' y R'', independientemente entre sí, representan H o alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, y n representa 0, 1, 2 o 3.

Por consiguiente, en el procedimiento según la invención se emplean preferentemente monómeros con insaturación etilénica seleccionados a partir de

- compuestos de estireno de la fórmula general IV,
- ácido acrílico o ácido metacrílico, o sus ésteres de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono,
- dienos con dobles enlaces conjugados,
- ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica y sus derivados, y
- compuestos de nitrilo con insaturación etilénica.

En el procedimiento según la invención se emplean de modo especialmente preferente los monómeros estireno, α -metilestireno, divinilbenceno, diviniltolueno, (met)acrilatos de alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, en especial acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo o metacrilato de metilo y butadieno, además acrilonitrilo, así como mezclas de monómeros, que están compuestos al menos en un 85% en peso por los monómeros citados anteriormente, o mezclas de los monómeros citados anteriormente, de modo muy especialmente preferente estireno y metacrilato de metilo.

Además, en la obtención de polímeros se pueden emplear concomitantemente, a modo de ejemplo, monómeros reticulantes. Los monómeros reticulantes son comonómeros bi- o polifuncionales con al menos dos dobles enlaces olefínicos, a modo de ejemplo butadieno e isopreno, ésteres divinílicos de ácidos dicarboxílicos, como ácido succínico y ácido adípico, éteres de dialilo y divinilo, alcoholes bifuncionales, como etilenglicol y butano-1,4-diol, los ésteres de ácido acrílico y ácido metacrílico con los alcoholes bifuncionales citados, 1,4-divinilbenceno y cianurato de trialilo. Son especialmente preferentes los acrilatos de alcohol triciclododecenílico, que es conocido bajo el nombre acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, así como los ésteres alílicos de ácido acrílico y de ácido metacrílico.

Por lo demás se pueden añadir aditivos que conceden determinadas propiedades a los polímeros. A modo de ejemplo, como tales aditivos cítense polímeros, colorantes y pigmentos, y pigmentos ferromagnéticos.

La fracción de aditivos asciende generalmente a un 0,1% en peso, de modo preferente al menos a un 0,5% en peso, referido a la masa total de la mezcla.

Por lo tanto, la presente invención se refiere también al empleo de una sustancia de la fórmula general (I) o (Ia) para mezclado en composiciones de agentes de revestimiento.

La invención se refiere además a un procedimiento para la obtención de al menos un revestimiento sobre al menos una superficie sustrato, empleándose una composición de agente de revestimiento que contiene un compuesto de la fórmula general (I) o de la fórmula general (Ia). En el procedimiento según la invención se pone en contacto una composición de agente aglutinante según la invención con la superficie sustrato.

Los agentes de revestimiento según la invención pueden contener aditivos apropiados correspondientemente a su campo de empleo, como polímeros, en especial reticulantes, catalizadores para el reticulado, en especial pigmentos, o agentes auxiliares habituales para esmaltes, colorantes, cargas, cargas de refuerzo, agentes auxiliares reológicos, agentes humectantes y dispersantes, antiespumantes, agentes adhesivos, aditivos para la mejora de la lisura superficial, agentes de mateado, agentes de dilución, agentes auxiliares filmógenos, sustancias desecantes, agentes inhibidores de película, agentes antisolares, inhibidores de corrosión, biozidas, agentes ignífugos, inhibidores de polimerización, en especial fotoinhibidores o plastificantes, como son habituales y conocidos, a modo de ejemplo, en el sector de materiales sintéticos o esmaltes. La selección de aditivos se ajusta al perfil de propiedades deseado del agente de revestimiento, y a su fin de empleo.

Las composiciones de agentes de revestimiento según la invención se emplean preferentemente como o en un agente aglutinante para sistemas de esmaltes líquidos o dispersiones de esmaltes.

Las composiciones de agentes de revestimiento según la invención se pueden aplicar con los métodos conocidos de aplicación de fases líquidas, como inmersión, inyección, aplicación por rasqueta, extensión, laminado (Roller Coating) o colada en forma de una pantalla líquida. Son ejemplos de bases apropiadas películas, láminas, fibras, chapas, tejidos o piezas moldeadas, en especial componentes de carrocería de automóviles, constituidas por metal, vidrio, madera, papel, material sintético, cuero, fondos minerales o materiales compuestos. Estas bases pueden descansar de manera estática o agitarse, como por ejemplo en el procedimiento Coil-Coating.

Además, las composiciones de agentes de revestimiento según la invención se pueden aplicar en forma de polvo, en especial en el esmaltado de polvo.

En especial, las composiciones de agentes de revestimiento según la invención pueden ser componentes de estructuras de esmalte multicapa, como se pueden encontrar, a modo de ejemplo, en el esmaltado en serie de automóviles, el esmaltado de reparación de automóviles, el esmaltado de materiales sintéticos, el esmaltado industrial, el revestimiento de contenedores, el procedimiento Coil Coating, o el esmaltado de muebles.

A continuación, la presente invención se explicará ahora por medio de algunos ejemplos.

Ejemplos

Para todos los ensayos expuestos se empleó como esmalte un acrilato de uretano, constituido por el isocianurato de diisocianato de hexametileno, transformado con acrilato de hidroxietilo. Como aducto radicalario se empleó en todos los casos 1-fenil-1-(2',2',6',6'-tetrametil-1'-piperidiniloxi)-etano.

Estabilidad al almacenaje

Para mostrar el efecto positivo de aductos respecto a la estabilidad al almacenaje se mezcló el acrilato de uretano una vez con un 3% en peso de peróxido de benzoilo, un iniciador térmico común en la química de polímeros, y una vez con un 3% en peso de aducto, y se conservó a 130°C. La tabla 1 muestra el resultado.

TABLA 1

	Después de 1 h.	Después de 24 h.
formulación de esmalte con aducto	líquido	líquido
formulación de esmalte con peróxido de benzoilo	sólido	sólido

Influencia del ácido añadido

El acrilato de uretano se mezcló una vez con aducto radicalario (formulación de esmalte 1), y una vez con aducto radicalario y ácido p-toluenosulfónico (formulación de esmalte 2). A continuación se calentaron las formulaciones de esmalte 10 minutos a 150°C. Para la medida del proceso de endurecimiento se determinó la dureza pendular de los esmaltes endurecidos según DIN 53157. La tabla 2 muestra los resultados.

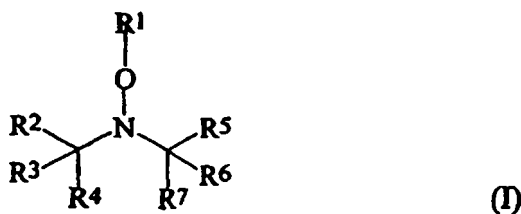
ES 2 274 954 T3

TABLA 2

% en peso de aducto, o bien aducto/ácido	Dureza pendular de esmalte 1	Dureza pendular de esmalte 2
5	6	59
2,5	14	89
1,7	61	106

REIVINDICACIONES

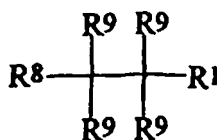
1. composición de agente de revestimiento que comprende al menos un compuesto de la fórmula general (I):



en la que

- R^1 representa un resto con al menos un átomo de carbono, y el radical libre $R^1\bullet$ correspondiente a R^1 puede iniciar una polimerización a través de radicales de monómeros insaturados,
- los restos R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 para grupos alquilo iguales o diferentes, de cadena lineal o ramificados, sustituidos o no sustituidos, representan grupos aralquilo, alquilarilo o arilo sustituidos o no sustituidos, pudiendo ser $-CR^2R^3$ y/o $-CR^6R^7$ parte de una estructura cíclica,
- los restos R^4 y R^5 para grupos que contienen ciano, éter, hidroxilo, nitro o carbonilo, o R^4CNCR^5 , representa una parte de una estructura cíclica sustituida o no sustituida, en la que se puede condensar al menos otro anillo saturado o insaturado, o
- $-CR^2R^3R^4$ o $-CR^5R^6R^7$ son parte de un anillo aromático;

o al menos un compuesto de la fórmula general (Ia):



en la que

- R^1 representa un resto con al menos un átomo de carbono, y el radical libre $R^1\bullet$ correspondiente a R^1 puede iniciar una polimerización a través de radicales de monómeros insaturados,
- R^8 y R^9 representan hidrógeno, grupos alquilo iguales o diferentes, de cadena lineal o ramificados, sustituidos o no sustituidos, grupos aralquilo, alquilarilo o arilo sustituidos o no sustituidos, que pueden poseer un carácter polímero,
- al menos dos de los restos R^9 son un resto fenilo o un resto fenilo sustituido;

o una mezcla de dos o más de los mismos,

y ácido p-toluenosulfónico.

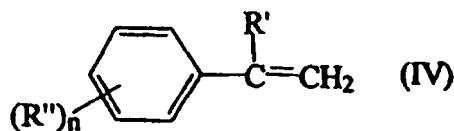
2. Composición de agente de revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el compuesto de la fórmula general (Ia) contiene unidades difeniletano.

3. Composición de agente de revestimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** porque se presentan 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), 4-hidroxil-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (HO-TEMPO), o nitróxido de di-terc-butilo (DTBN) como radicales N-oxilo estables en el aducto iniciador de la fórmula general (I).

4. Composición de agente de revestimiento según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada** porque contiene monómeros con insaturación etilénica.

5. Composición de agente de revestimiento según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el monómero con insaturación etilénica es seleccionado a partir del grupo constituido por;

- compuestos de estireno de la fórmula general (IV)



en la que R' y R'', independientemente entre sí, representan H o alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, y n representa 0, 1, 2 o 3;

- ácido acrílico o ácido metacrílico, o sus ésteres de alquilo con 1 a 20 átomos de carbono,
- dienos con dobles enlaces conjugados,
- ácidos dicarboxílicos con insaturación etilénica y sus derivados, y
- compuestos de nitrilo con insaturación etilénica.

6. Composición de agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque como aducto iniciador de la fórmula (I) se emplea 1-fenil-1-(2',2',6',6'-tetrametil-1'-piperidinilo)-etano.

7. Procedimiento para la obtención de al menos un revestimiento sobre al menos una superficie sustrato, **caracterizado** porque se pone en contacto una composición de agente de revestimiento según una de las reivindicaciones precedentes con la superficie de sustrato.

8. Empleo de una composición de agente de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, como o en un agente aglutinante para sistemas de esmalte líquidos o dispersiones de esmalte.

9. Empleo de una composición de agente de revestimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque están contenidos pigmentos adicionales o agentes auxiliares habituales para esmaltes.

10. Empleo de una sustancia de la fórmula general (I) o (Ia) según la reivindicación 1, presentando R¹ una estructura general de la fórmula (II):



siendo R¹⁰, R¹¹ y R¹² grupos iguales o diferentes seleccionados a partir de hidrógeno, alquilo, fenilo, ciano, carboxilo, o grupos cíclicos o grupos substituidos de los mismos, para el mezclado en composiciones de agentes de revestimiento.