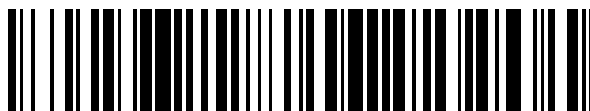


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 435**

51 Int. Cl.:

C08G 18/71 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2014 PCT/EP2014/057239**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014 WO14180623**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2014 E 14716335 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **22.09.2021 EP 2994495**

54 Título: **Reticulación de aductos de IPMS con aminosilanos**

30 Prioridad:

07.05.2013 DE 102013208356

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
15.03.2022

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HALLACK, MARKUS y
BIEBEL, ANDREA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

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

ES 2 704 435 T5

DESCRIPCIÓN

Reticulación de aductos de IPMS con aminosilanos

5 La presente invención se refiere a agentes de recubrimiento que contienen al menos A) un aducto a partir de isocianatosilanos en compuestos hidroxifuncionales, B) un compuesto que contiene estaño y C) un aminosilano, al uso de los agentes de recubrimiento, así como a los recubrimientos obtenidos.

10 Para el recubrimiento protector duradero de sustratos termosensibles se utilizan hoy en día por regla general barnices de 2 componentes, que pueden endurecer ya a temperatura ambiental. Están compuesto por resinas de barniz con grupos funcionales y reticulantes, que reaccionan con reticulación con estos grupos funcionales ya a temperatura ambiental. Debido a su alta reactividad, estos reticulantes presentan con frecuencia un potencial de peligro toxicológico intrínseco para el ser humano. Por tanto, existe el deseo de proporcionar sistemas de recubrimiento alternativos, que presenten un espectro de aplicación comparativamente amplio, con al mismo tiempo una alta resistencia de los recubrimientos endurecidos frente a influencias por productos químicos o atmosféricas, pero también frente a una solicitud mecánica. Como criterio de referencia técnica puede recurrirse a los sistemas bicomponente de PUR alifático conocidos desde hace mucho tiempo.

20 Un sistema bicomponente alternativo lo describe el documento DE 10 2007 013 262. A este respecto se trata sin embargo de sistemas bicomponente, que no pueden endurecerse hasta temperaturas de 140°C.

25 El documento WO 2010/004038 describe composiciones endurecibles a partir de polímeros terminados con alcoxi- y/o aciloxisilano. Sin embargo, las composiciones descritas en el mismo son solo adecuadas para la producción de adhesiones, no son adecuadas como agentes de recubrimiento puros.

30 En el documento US 2004/0132949 A1 se dan a conocer polieteruretanos con un grupo silano reactivo, que pueden usarse en combinación con polieteruretanos, que contienen dos o más grupos silano reactivos, para la producción de uretanos endurecibles con humedad, que son adecuados como sellantes, adhesivos y recubrimientos.

35 El documento WO 02/077072 A1 da a conocer polímeros híbridos terminados en silano a base de copolímeros de polidiorganosiloxano-uretano con grupos terminales silano que se endurecen con humedad y su uso como polímero endurecible con humedad, como componente en adhesivos y sellantes, como sustancias de base para elastómeros termoplásticos y vulcanizados, para membranas, como aditivos endurecibles en mezclas de polímeros, para aplicaciones de recubrimiento o como materiales biocompatibles.

40 El objetivo de la presente invención es proporcionar un agente de recubrimiento, que pueda endurecerse preferiblemente ya a temperaturas en el intervalo de desde 0°C hasta 40°C y en el estado endurecido conduzca a recubrimientos con alta resistencia mecánica. Dicho objetivo se alcanza mediante los agentes de recubrimiento de la presente invención.

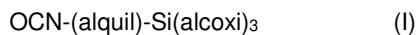
45 Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención es un agente de recubrimiento que contiene al menos A) un aducto a partir de isocianatosilanos en compuestos hidroxifuncionales, B) un compuesto que contiene estaño y C) un aminosilano, seleccionándose los compuestos hidroxifuncionales de monoalcoholes, que se seleccionan de alcoholes lineales o ramificados monofuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, dioles, que se seleccionan de alcoholes lineales o ramificados difuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, trioles, que se seleccionan de alcoholes lineales o ramificados trifuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, y tetroles, que se seleccionan de alcoholes lineales o ramificados tetrafuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, y ascendiendo la cantidad de componente C) en el agente de recubrimiento a del 10 al 20% en peso con respecto al agente de recubrimiento.

50 Se ha mostrado sorprendentemente que agentes de recubrimiento que contienen los componentes anteriores A) a C) ya a 0°C conducen a recubrimientos estables. A este respecto, en el caso de los agentes de recubrimiento según la invención se trata de sistemas monocomponente, que son fáciles de aplicar. Debido a los porcentajes de bajo peso molecular de los agentes de recubrimiento, estos pueden formularse y procesarse en cuanto a una aplicación posterior sin disolventes orgánicos adicionales. Por consiguiente, es posible implementar un contenido en VOC de menos de 100 g/l.

60 Un objeto esencial de la presente invención es la combinación específica de A) un aducto a partir de isocianatosilanos en compuestos hidroxifuncionales, B) un compuesto que contiene estaño y C) un aminosilano, ascendiendo la cantidad de componente C) en el agente de recubrimiento a del 10 al 20% en peso con respecto al agente de recubrimiento.

65 En el caso del componente A) de los agentes de recubrimiento según la invención se trata de aductos a partir de isocianatosilanos en compuestos hidroxifuncionales. El experto en la técnica conoce tales aductos.

Preferiblemente, en el caso del isocianatosilano se trata de un compuesto de fórmula (I)



5 en la que alquil significa cadenas de alquileo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono, y en la que alcoxi significa al mismo tiempo o independientemente entre sí grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi.

Como compuestos de fórmula (I) $\text{OCN}-(\text{alquil})-\text{Si}(\text{alcoxi})_3$ son adecuados básicamente todos los posibles compuestos descritos anteriormente. De manera especialmente preferible, alcoxi se selecciona de grupos metoxi y etoxi.
 10 Compuestos adecuados de fórmula (I) son, por ejemplo, isocianatoalquilalcoxisilanos, que se seleccionan en particular del grupo que comprende 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropiltriisopropoxisilano, 2-isocianatoetiltrimetoxisilano, 2-isocianatoetiltriethoxisilano, 2-isocianatoetiltriisopropoxisilano, 4-isocianatobutiltrimetoxisilano, 4-isocianatobutiltriethoxisilano, 4-isocianatobutiltriisopropoxisilanos, isocianatometiltrimetoxisilano, isocianatometiltriethoxisilano y/o
 15 isocianatometiltriisopropoxisilano.

De manera especialmente preferible se utilizan 3-isocianatopropiltrialcoxisilanos, en particular 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y/o 3-isocianatopropiltriethoxisilano como compuesto de fórmula (I).

20 Los isocianatosilanos mencionados anteriormente se encuentran unidos como aducto en compuestos hidroxifuncionales.

Como compuestos hidroxifuncionales correspondientes son adecuados alcoholes monovalentes o polivalentes, así como polioles.

25 Compuestos hidroxifuncionales adecuados son monoalcoholes, dioles, trioles y tetroles.

En el caso de los monoalcoholes se trata de alcoholes lineales o ramificados monofuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, en particular de metanol, etanol y propanol.

30 Como dioles son adecuados alcoholes lineales o ramificados difuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, en particular etilenglicol, propilenglicol y neopentilglicol.

35 Como trioles son adecuados alcoholes lineales o ramificados trifuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, en particular trimetilolpropano y glicerol.

Como tetroles son adecuados alcoholes lineales o ramificados tetrafuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, en particular pentaeritritol.

40 El índice OH (OHZ) se determina según la norma DIN 53240-2. En este procedimiento se convierte la muestra con anhídrido de ácido acético en presencia de 4-dimetilaminopiridina als catalizador, acetilándose los grupos hidroxilo. A este respecto, por cada grupo hidroxilo se genera una molécula de ácido acético, mientras que la hidrólisis posterior del anhídrido de ácido acético en exceso proporciona dos moléculas de ácido acético. El consumo de ácido acético se determina de manera volumétrica a partir de la diferencia entre valor principal y un valor ciego que debe realizarse
 45 en paralelo. Los pesos moleculares promedio en número se determinan según la norma DIN 55672-1 por medio de cromatografía de permeación en gel en tetrahidrofurano como eluyente y poliestireno para la calibración.

Además, también pueden utilizarse mezclas de los compuestos hidroxilofuncionales mencionados anteriormente.

50 En el caso de los aductos A) se convierten preferiblemente al menos el 30% de los grupos OH de los compuestos que contienen hidroxilo, en particular preferiblemente todos los grupos OH mediante reacción con isocianatosilanos.

La producción de los aductos A) tiene lugar en general sin disolvente o usando disolventes apróticos, pudiendo tener lugar la conversión de manera discontinua o continua. La reacción puede realizarse a temperatura ambiente, es decir
 55 a temperaturas en el intervalo de desde 20 - 25°C, sin embargo, preferiblemente se usan temperaturas mayores en el intervalo de 30 - 150°C, en particular en el intervalo de desde 50 - 150°C. Para acelerar la reacción pueden utilizarse ventajosamente catalizadores conocidos en la química del uretano, tal como carboxilatos de Sn, Bi, Zn y otros carboxilatos de metal, aminas terciarias, tal como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), trietilamina, etc. La reacción se realiza preferiblemente con exclusión de agua.

60 A este respecto, la conversión de los isocianatosilanos y de los compuestos hidroxifuncionales para la formación de los aductos A) tiene lugar en particular de tal manera que la proporción de grupos OH de los compuestos hidroxifuncionales con respecto a grupos NCO de los isocianatosilanos ascienda a desde 0,8:1 hasta 1,2:1, preferiblemente de 0,9:1 a 1,1:1, prefiriéndose muy especialmente la conversión estequiométrica. Por consiguiente,
 65 en particular tiene lugar preferiblemente una conversión completa de todos los grupos OH de los compuestos hidroxifuncionales con grupos NCO de los isocianatosilanos, en particular aquellos los compuestos de fórmula (I).

Durante dicha conversión, los grupos NCO de los isocianatosilanos reaccionan con los grupos OH de los compuestos hidroxifuncionales con la configuración de grupos NH-CO-O, que enlazan entre sí dichos compuestos. Los aductos A) son líquidos en particular a temperaturas por encima de los 0°C. A este respecto se trata de compuestos de bajo peso molecular que no cristalizan. En función de la estequiometría seleccionada de ambas parejas de reacción, el producto de reacción puede contener además grupos hidroxilo o isocianato libres.

En una forma de realización preferida, los aductos A) están esencialmente libres de grupos hidroxilo o isocianato. Los aductos en la forma sin disolvente son de viscosidad baja a media y a 0°C líquidos. Sin embargo, para una manipulación mejor, los productos pueden estar mezclados con disolventes, que como los alcoholes también pueden ser próticos. Los contenidos en sólidos de tales preparaciones ascienden preferiblemente a > 80% en peso y a este respecto presentan una viscosidad máxima de 500 mPas (norma DIN EN/ISO 3219 23°C).

La cantidad de componente A) en el agente de recubrimiento según la invención asciende preferiblemente a del 10 al 90% en peso, en particular preferiblemente del 10 al 80% en peso, en cada caso con respecto al agente de recubrimiento.

En el caso del componente B) de los agentes de recubrimiento según la invención se trata de un compuesto que contiene estaño, preferiblemente de un compuesto de organoestaño. De manera especialmente preferible se trata de al menos un compuesto de organoestaño de fórmula (II)



seleccionándose a 1, 2 o 3, R¹ se selecciona independientemente del grupo, que está compuesto por grupos alquilo C1-C30, grupos cicloalquilo C5-C14 o grupos arilo C6-C14 lineales o ramificados, dado el caso sustituidos, grupos triorganilsililo, así como diorganilalcoxisililo C1-C30, y X se selecciona del grupo que está compuesto por halógeno, -OR², -OC(O)R³, -OH, -SR⁴, -NR⁵₂, -NHR⁶, -OSiR⁷₃, -OSi(OR⁸)₃, en los que los sustituyentes R² a R⁸ se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de grupos alquilo C1-C8, arilo C6-C14 y/o alqueno C2-C8 dado el caso sustituidos.

Los grupos alquilo C1-C30 lineales o ramificados, dado el caso sustituidos, mencionados en la definición de los compuestos de estaño orgánicos mencionados anteriormente, incluyen aquellos con de 1 a 30 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, cloretilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, etilhexilo, octilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, etc. Se prefiere butilo, hexilo u octilo.

Los grupos cicloalquilo C5-C14 mencionados en la definición de los compuestos de estaño orgánicos mencionados anteriormente incluyen grupos alquilo mono- o policíclicos, tal como, por ejemplo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexiletilo, ciclooctilo, decalinilo, hidrindanilo, biciclo[2.2.1]heptanilo, biciclo[2.2.2]octanilo, biciclo[4.2.3]nonilo, etc.

Los grupos arilo C6-C14 comprenden, por ejemplo, grupos fenilo y naftenilo o grupos fluorenilo.

Ejemplos preferidos de compuestos que contienen estaño adecuados del componente B) son cloruros de alquilestaño y sus mezclas, por ejemplo dicloruro de di-n-butilestaño así como cloruro de di-n-octilestaño, u óxidos de alquilestaño y sus mezclas, por ejemplo óxido de di-n-butilestaño así como óxido de di-n-octilestaño, carboxilatos de dibutilestaño, por ejemplo, diacetato de di-n-butilestaño, laurato de di-n-butilestaño, maleato de di-n-butilestaño, bis-2-etilhexanoato de di-n-butilestaño así como dineodecanoato de di-n-butilestaño, carboxilatos de dioctilestaño, tales como diacetato de di-n-octilestaño, dilaurato de di-n-octilestaño, maleato de di-n-octilestaño, bis-2-etilhexanoato de di-n-octilestaño o dineodecanoato de di-n-octilestaño, además complejos de dialquilestaño, por ejemplo diacetilacetato de di-n-butilestaño. En las mezclas según la invención pueden utilizarse por regla general de manera especialmente ventajosa aquellos compuestos de estaño, que se disuelven inmediatamente en los medios de recubrimiento según la invención o tras calentamiento.

Compuestos muy especialmente preferidos del componente B) son cetonatos.

La cantidad del compuesto que contiene estaño B) en el agente de recubrimiento según la invención asciende preferiblemente a del 0,01 al 1,0% en peso, en particular preferiblemente del 0,1 al 1% en peso, en cada caso con respecto al agente de recubrimiento.

En el caso del componente C) de los agentes de recubrimiento según la invención se trata de un aminosilano, en particular en el caso del aminosilano se trata de aminosilanos o aminoalquilsilanos de fórmula general (III)



en la que

A representa un grupo aminoalquilo sustituido o no sustituido, un grupo diaminodialquilo sustituido o no sustituido o grupo triaminodialquilo sustituido o no sustituido, los grupos Y son iguales o diferentes, en la que Y representa OH, ONa, OK, OR', OCOR', OSiR'₃, Cl, Br, I o NR'₂, m es igual a 1 o 2 y n es igual a 1, 2 o 3, con la condición de que m+n = 4, siendo el grupo R' independientemente hidrógeno, grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alquino, cicloalquino, arilo o heteroarilo lineales o ramificados, presentando en cada caso de 1 a 18 átomos de C y pudiendo estar en cada caso dado el caso sustituidos.

Preferiblemente m es igual a 1 y n es igual a 3. Además, preferiblemente Y se selecciona de OH u OR', prefiriéndose especialmente OR'. En este caso, R' se selecciona en particular de grupos metilo o etilo, prefiriéndose en particular grupos metilo.

Tales aminosilanos o aminoalquilsilanos son, por ejemplo, pero no exclusivamente, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropil(dietoximetoxisilano), 3-aminopropil(tripropoxisilano), 3-aminopropil(dipropoximetoxisilano), 3-aminopropil(tridodecanoxisilano), 3-aminopropil(tritradecanoxisilano), 3-aminopropil(trihexadecanoxisilano), 3-aminopropil(trioctadecanoxisilano), 3-aminopropil(didodecanoxi)tetradecanoxisilano, 3-aminopropil(dodecanoxi)-tetradecanoxi(hexadecanoxi)silano, 3-aminopropil(dimetoximetilsilano), 3-aminopropil(metoxidimetilsilano), 3-aminopropil(hidroxdimetilsilano), 3-aminopropil(dietoximetilsilano), 3-aminopropil(etoxidimetilsilano), 3-aminopropil(dipropoximetilsilano), 3-aminopropil(propoxidimetilsilano), 3-aminopropil(diisopropoximetilsilano), 3-aminopropil(isopropoxidimetilsilano), 3-aminopropil(dibutoximetilsilano), 3-aminopropil(butoxidimetilsilano), 3-aminopropil(diisobutoximetilsilano), 3-aminopropil(isobutoxidimetilsilano), 3-aminopropil(didodecanoximetilsilano), 3-aminopropil(dodecanoxidimetilsilano), 3-aminopropil(ditradecanoximetilsilano), 3-aminopropil(tetradecanoxi-dimetilsilano), 2-aminoetil(trimetoxisilano), 2-aminoetil(trietoxisilano), 2-aminoetil(dietoximetoxisilano), 2-aminoetil(tripropoxisilano), 2-aminoetil(dipropoximetoxisilano), 2-aminoetil(tridodecanoxisilano), 2-aminoetil(tritradecanoxisilano), 2-aminoetil(trihexadecanoxisilano), 2-aminoetil(trioctadecanoxisilano), 2-aminoetil(didodecanoxi)tetradecanoxisilano, 2-aminoetil(dodecanoxi)tetradecanoxi(hexadecanoxi)silano, 2-aminoetil(dimetoximetilsilano), 2-aminoetil(metoxidimetilsilano), 2-aminoetil(dietoximetilsilano), 2-aminoetil(etoxidimetilsilano), 1-aminometil(trimetoxisilano), 1-aminometil(trietoxisilano), 1-aminometil(dietoximetoxisilano), 1-aminometil(dipropoximetoxisilano), 1-aminometil(tripropoxisilano), 1-aminometil(trimetoxisilano), 1-aminometil(dimetoximetilsilano), 1-aminometil(metoxidimetilsilano), 1-aminometil(dietoximetilsilano), 1-aminometil(etoxidimetilsilano), 3-aminobutil(trimetoxisilano), 3-aminobutil(trietoxisilano), 3-aminobutil(dietoximetoxisilano), 3-aminobutil(tripropoxisilano), 3-aminobutil(dipropoximetoxisilano), 3-aminobutil(dimetoximetilsilano), 3-aminobutil(dietoximetilsilano), 3-aminobutil(dimetilmetoxisilano), 3-aminobutil(dimetiletoxisilano), 3-aminobutil(tridodecanoxisilano), 3-aminobutil(tritradecanoxisilano), 3-aminobutil(trihexadecanoxisilano), 3-aminobutil(didodecanoxi)tetradecanoxisilano, 3-aminobutil(dodecanoxi)tetradecanoxi(hexadecanoxi)silano, 3-amino-2-metil-propil(trimetoxisilano), 3-amino-2-metil-propil(trietoxisilano), 3-amino-2-metil-propil(dietoximetoxisilano), 3-amino-2-metil-propil(tripropoxisilano), 3-amino-2-metil-propil(tritradecanoxisilano), 3-amino-2-metilpropil(trihexadecanoxisilano), 3-amino-2-metilpropil(trioctadecanoxisilano), 3-amino-2-metil-propil(didodecanoxi)tetradecanoxisilano, 3-amino-2-metilpropil(dodecanoxi)tetradecanoxi(hexadecanoxi)silano, 3-amino-2-metilpropil(dimetoximetilsilano), 3-amino-2-metilpropil(metoxidimetilsilano), 3-mercapto-2-metil-propil(dietoximetilsilano), 3-mercapto-2-metilpropil(etoxidimetilsilano), 3-mercapto-2-metil-propil(dipropoximetilsilano), 3-amino-2-metil-propil(propoxidimetilsilano), 3-amino-2-metilpropil(diisopropoximetilsilano), 3-amino-2-metil-propil(isopropoxidimetilsilano), 3-amino-2-metilpropil(dibutoximetilsilano), 3-amino-2-metilpropil(butoxidimetilsilano), 3-amino-2-metil-propil(diisobutoximetilsilano), 3-amino-2-metil-propil(isobutoxidimetilsilano), 3-amino-2-metilpropil(didodecanoximetilsilano), 3-amino-2-metilpropil(dodecanoxi-dimetilsilano), 3-amino-2-metil-propil(ditradecanoximetilsilano) o 3-amino-2-metilpropil(tetradecanoxidimetil-silano), propiltrimetoxisilano triaminofuncional, bis(3-trimetoxisililpropil)-amina, bis(3-trietoxisililpropil)-amina, hidrocloreuro de N-bencil-N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidroacetato de N-bencil-N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-vinilbencil-N-(2-aminoetil)-3-aminopropilpolisiloxano y N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano.

Aminosilanos o aminoalquilsilanos preferidos son compuestos de aminosilano sustituidos o no sustituidos, en particular 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-aminopropil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-aminopropil-3-aminopropiltriethoxisilano, 2-aminoetil-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 2-aminoetil-2-aminoetil-3-aminopropiltriethoxisilano y N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano. De manera especialmente preferible se utilizan 3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN[®] AMMO), 3-aminopropiltriethoxisilano (DYNASYLAN[®] AMEO), 3-aminopropilmetildietoxisilano (DYNASYLAN[®] 1505), N-(n-butil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN[®] 1189) y N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (DYNASYLAN[®] DAMO), (H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (Bis-AMMO), (H₅C₂O)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ (Bis-AMEO), (H₃CO)₃Si(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ (Bis-DAMO), en cada caso de la empresa Evonik Industries AG, como aminosilanos C).

La cantidad de componente C) en el agente de recubrimiento según la invención asciende a del 10 al 20% en peso, en cada caso con respecto al agente de recubrimiento.

Además, el agente de recubrimiento según la invención puede contener opcionalmente uno o varios componentes aglutinantes. Básicamente son adecuados como componentes aglutinantes todos los tipos de aglutinantes conocidos por el experto en la técnica, por ejemplo, también los aglutinantes termoplásticos, es decir no reticulables, que habitualmente presentan un peso molecular medio > 10000 g/mol. Sin embargo, preferiblemente se utilizan aglutinantes que disponen de un grupo funcional reactivo con átomos de hidrógeno ácidos. Los aglutinantes adecuados de dicho tipo presentan, por ejemplo, al menos uno, pero preferiblemente dos o más grupos hidroxilo. Otros grupos funcionales adecuados del aglutinante son, por ejemplo, funcionalidades trialcóxisilano.

Como aglutinantes con grupos funcionales se utilizan preferiblemente polímeros que contienen grupos hidroxilo, en particular poliésteres, poliéteres, poliacrilatos, policarbonatos y poliuretanos que contienen grupos hidroxilo con un índice OH de desde 20 hasta 500 mg de KOH/g y una masa molar media de desde 250 hasta 6000 g/mol. De manera especialmente preferible, en el marco de la presente invención se utilizan poliésteres o poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo con un índice OH de desde 20 hasta 150 mg de KOH/g y un peso molecular medio de desde 500 hasta 6000 g/mol como componentes aglutinantes.

Como copolímeros (met)acrílicos que contienen grupos hidroxilo pueden usarse resinas con una composición monomérica, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 93/15849 (de pág. 8, línea 25 a pág. 10, línea 5), o también en el documento DE 195 29124. A este respecto, el índice de acidez que debe ajustarse mediante el uso porcentual de ácido (met)acrílico como monómero del copolímero (met)acrílico debería ascender a 0 - 30, preferiblemente 3 - 15 mg de KOH/g. El peso molar promedio en número (determinado mediante cromatografía de permeación en gel frente a un patrón de poliestireno) del copolímero (met)acrílico asciende preferiblemente a 2000 - 20000 g/mol, la temperatura de transición vítrea asciende preferiblemente a de -40°C a +60°C. El contenido en hidroxilo que debe ajustarse mediante el uso porcentual de (met)acrilatos de hidroxialquilo de los copolímeros (met)acrílicos que deben usarse según la invención asciende preferiblemente a 70 - 250 mg de KOH/g, de manera especialmente preferible a 90 - 190 mg de KOH/g.

Los poliesterpolioles adecuados según la invención son resinas con una composición monomérica de ácidos di- y policarboxílicos y di- y polioles, tal como se describe, por ejemplo, en Stoye/Freitag, Lackharze, C. Hanser Verlag, 1996, pág. 49 o también en el documento WO 93/15849. Como poliesterpolioles también pueden usarse productos de poliadición de caprolactona a di- y trioles de bajo peso molecular, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, con la denominación CAPA® (Perstorp). El peso molar promedio en número determinado de manera calculatoria asciende preferiblemente a 500 - 5000 g/mol, de manera especialmente preferible a 800 - 3000 g/mol, la funcionalidad media asciende preferiblemente a 2,0 - 4,0, preferiblemente a 2,0 - 3,5.

Como polioles que contienen grupos uretano y éster que deben usarse según la invención se utilizan principalmente también aquellos que se describen en el documento EP 140 186. Preferiblemente se utilizan polioles que contienen grupos uretano y éster, para cuya producción se usan HDI, IPDI, diisocianato de trimetilhexametileno (TMDI) o (H₁₂-MDI). El peso molar promedio en número asciende preferiblemente a 500-2000 g/mol, la funcionalidad media se encuentra en particular en el intervalo de desde 2,0 - 3,5. Naturalmente, también pueden utilizarse mezclas de los aglutinantes descritos anteriormente. Aglutinantes preferidos son poliésteres o poliacrilatos que contienen grupos hidroxilo, solos o en mezclas.

El porcentaje de posibles aglutinantes adicionales en el agente de recubrimiento según la invención asciende en particular al 5-60% en peso, con respecto al agente de recubrimiento, en particular a del 10 al 40% en peso.

El agente de recubrimiento según la invención puede contener adicionalmente adyuvantes y/o aditivos conocidos en la tecnología del barniz, tales como estabilizadores, agentes fotoprotectores, catalizadores, cargas, pigmentos, agentes de nivelación o adyuvantes de reología, tal como, por ejemplo, los denominados "sag control agents" (agentes de control del pandeo), microgeles o dióxido de silicio pirogénico, en concentraciones típicas. En el caso de que sea necesario, al agente de recubrimiento según la invención también pueden incorporarse pigmentos de color y/o de efecto inorgánicos u orgánicos habituales en la tecnología de los barnices.

Los adyuvantes y/o aditivos están contenidos, en el caso de agentes de recubrimiento libres de pigmento, preferiblemente en cantidades de desde el 0,01 hasta el 90% en peso, en particular del 0,1 al 20% en peso, con respecto al agente de recubrimiento, en el agente de recubrimiento según la invención. En el caso de agentes de recubrimiento que contienen pigmento y/o carga, el contenido en adyuvantes y/o aditivos puede ascender a del 0,01 al 99% en peso, en particular del 0,1 al 90% en peso, con respecto al agente de recubrimiento.

Además, el agente de recubrimiento según la invención puede contener disolventes orgánicos. Disolventes adecuados son, por ejemplo, cetonas, ésteres, alcoholes o compuestos aromáticos.

Los disolventes están contenidos preferiblemente en cantidades de desde el 1 hasta el 50% en peso, en particular del 5 al 75% en peso, con respecto al agente de recubrimiento, en el agente de recubrimiento según la invención. La cantidad de los disolventes se orienta en la viscosidad de aplicación que debe ajustarse del agente de recubrimiento.

5 La suma de todos los porcentajes de los componentes A) a C) así como de los aglutinantes, adyuvantes y aditivos posibles adicionalmente da como resultado el 100% en peso.

10 La producción de los agentes de recubrimiento según la invención tiene lugar mediante el mezclado de los componentes descritos anteriormente. El mezclado puede tener lugar en mezcladoras conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo, recipientes con agitación, máquinas disolventes, molinos de perlas, molinos de cilindros, etc., pero también de manera continua por medio de mezcladoras estáticas.

15 Los agentes de recubrimiento según la invención pueden utilizarse en particular para el recubrimiento de madera, plástico, vidrio, metal. De esta manera se obtienen recubrimientos reticulables ya a temperaturas por debajo de los 100°C.

20 Por consiguiente, un objeto adicional de la invención es el uso de agentes de recubrimiento a partir de A) un aducto a partir de isocianatosilanos en compuestos hidroxifuncionales, B) un compuesto que contiene estaño y C) un aminosilano, pudiendo endurecerse los agentes de recubrimiento a partir de los componentes A) a C) en particular a temperaturas de 0°C a 80°C, para el recubrimiento de madera, plástico, vidrio o metal.

25 Los recubrimientos obtenidos basándose en los agentes de recubrimiento mencionados anteriormente se caracterizan por una alta resistencia frente a una sollicitación mecánica. Además, muestran una resistencia muy buena frente a productos química, una resistencia atmosférica excepcionalmente buena y un muy buen equilibrio entre dureza y flexibilidad.

Recubrimientos que contienen los agentes de recubrimiento según la invención son igualmente objeto de la presente invención.

30 También sin realizaciones adicionales se parte de la base de que un experto en la técnica puede aprovechar la descripción anterior en su alcance más amplio. Las formas de realización preferidas y ejemplos deben interpretarse por ello únicamente como divulgación descriptiva, de ningún modo limitativa de alguna manera. A continuación, se explicará más detalladamente la presente invención mediante ejemplos. Formas de realización alternativas de la presente invención pueden obtenerse de manera análoga.

35 **Ejemplos:**

Instrucciones de producción de los agentes de recubrimiento:

40 Las sustancias individuales, según la preparación, se pesan consecutivamente en una botella de vidrio de 250 ml y se agitan bien con un agitador de laboratorio hasta que se forma una disolución homogénea bien mezclada.

Instrucciones de producción de los recubrimientos:

45 Las sustancias de recubrimiento individuales se aplican por medio de un marco de tracción de película cuadrado con un grosor de capa húmeda de 100 µm sobre una placa de vidrio. Las películas de recubrimientos se almacenan a lo largo de un periodo de tiempo de 24 horas en una sala climatizada a 23°C y una humedad del aire relativa del 50%. Tras una distancia de una 1 hora, 3 horas, 6 horas, 12 horas y tras un día se determinan las durezas pendulares según König en las películas producidas, para determinar el comportamiento de secado de las muestras individuales. Los resultados de los recubrimientos obtenidos se exponen en la tabla 1. La determinación de la dureza de la sustancia de recubrimiento tiene lugar mediante la determinación de la dureza pendular:

50 La base de la dureza pendular es que la amplitud de oscilación de un péndulo que se apoya disminuye más rápidamente, cuanto más amortigüe el sustrato y se absorba la energía de oscilación. La placa de muestra (película de recubrimiento) se coloca sobre el plato elevador. Con el brazo de palanca que puede manejarse desde fuera se acerca el plato elevador a continuación al péndulo. Este se desvía hasta una posición de escala de 6° y se fija con el cable disparador y a continuación se suelta. Se determina el número de oscilaciones que necesita el péndulo para bajar de 6° a 3° con respecto a la perpendicular. La medición se realiza dentro de la muestra en 2 puntos diferentes. Mediante la multiplicación de las oscilaciones con el factor 1,4 se calcula la amortiguación pendular según König en segundos.

60

Tabla 1

Ejemplo		A*1)	B*1)	C	D*1)	E*1)	F*1)
Vestanat M 95 (1)		100	90	89,7	50	45	44,9
Dynasytan AMMO (2)			10	10		5	5
TIB Kat 226 (3)				0,3			0,15
Desmophen A 450 BA; 25% (4)					50	50	50
Todos los datos en porcentaje en peso							
Determinación del secado		Dureza pendular					
1 h	líquido	19,6 / 29,4	44,8 / 44,8	pegajoso	9,8 / 9,8	22,4 / 22,4	
3 h	líquido	32,2 / 40,6	46,2 / 47,6	pegajoso	21,0 / 21,0	82,6 / 81,2	
6 h	líquido	33,6 / 35,0	85,4 / 84,0	pegajoso	39,2 / 37,8	121,8 / 121,8	
12 h	líquido	43,4 / 42,0	112,0 / 113,4	pegajoso	84,0 / 81,2	134,4 / 133,0	
1 d	líquido	81,2 / 84,0	134,4 / 140,0	pegajoso	141,4 / 138,6	155,4 / 152,6	
(1) aducto a partir de isocianatopropiltrimetoxisilano y 1,9-nonandiol (la proporción de isocianatopropiltrimetoxisilano con respecto a 1,9-nonandiol corresponde a 2:1) (2) 3-aminopropiltrimetoxisilano de la empresa Evonik Industries AG (3) dineodecanoato de di-n-butilestaño, TIB Chemicals AG (4) poliacrilato que contiene grupos hidroxilo de la empresa Viverso *1) = ejemplo no según la invención							

5 Resultado:

Los resultados muestran que una combinación de Vestanat M 95, Dynasytan AMMO y TIB Kat 226, proporción: 90:10:0,3, muestra C, como sustancia de recubrimiento presenta un buen comportamiento de secado a temperatura ambiente. También en relación con una resina acrílica reactiva disuelta adicional Desmophen A 450, muestra F, pueden reconocerse con esta combinación buenas propiedades de secado.

10 Las películas de recubrimiento Vestanat M 95, muestra A, y también la mezcla de Vestanat M 95 y Desmophen A 450 BA, muestra D, no presentan tras 24 horas todavía ningún secado de la superficie. Las películas son pegajosas. Mediante la adición de Dynasytan AMMO, muestra B y muestra E, puede reconocerse un secado de la superficie tras 1 hora y en el desarrollo adicional un secado completo. Sin embargo, las dos muestras no son llegan al buen comportamiento de secado de las muestras C y F. El uso del catalizador TIB Kat. 226 mejora y acelera el secado de nuevo claramente.

REIVINDICACIONES

1.- Agente de recubrimiento que contiene al menos A) un aducto a partir de isocianatosilanos en compuestos hidroxifuncionales, B) un compuesto que contiene estaño y C) un aminosilano, seleccionándose los compuestos hidroxifuncionales de monoalcoholes, que se seleccionan de alcoholes lineales o ramificados monofuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, dioles, que se seleccionan de alcoholes lineales o ramificados difuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, trioles, que se seleccionan de alcoholes lineales o ramificados trifuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, y tetroles, que se seleccionan de alcoholes lineales o ramificados tetrafuncionales o mezclas de los mismos con de 1 a 22 átomos de carbono, y ascendiendo la cantidad de componente C) en el agente de recubrimiento a del 10 al 20% en peso con respecto al agente de recubrimiento.

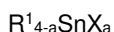
2.- Agente de recubrimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso del isocianatosilano se trata de un compuesto de fórmula (I)



en la que alquil representa cadenas de alquileo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono, alcoxi: al mismo tiempo o independientemente entre sí grupos metoxi, etoxi, propoxi o butoxi.

3.- Agente de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la proporción de grupos OH de los compuestos hidroxifuncionales con respecto a grupos NCO de los isocianatosilanos asciende a desde 0,8 : 1 hasta 1,2 : 1, preferiblemente de 0,9 : 1 a 1,1 : 1.

4.- Agente de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en el caso del compuesto que contiene estaño se trata de un compuesto de organoestaño de fórmula



en la que a es 1, 2 o 3, R¹ se selecciona independientemente del grupo, que está compuesto por grupos alquilo C1-C30, grupos cicloalquilo C5-C14 o grupos arilo C6-C14 lineales o ramificados, dado el caso sustituidos, grupos triorganilsililo así como diorganilcoxisililo C1-C30, y X se selecciona del grupo que está compuesto por halógeno, -OR², -OC(O)R³, -OH, -SR⁴, -NR⁵₂, -NHR⁶, -OSiR⁷₃, -OSi(OR⁸)₃, en los que los sustituyentes R² a R⁸ se seleccionan en cada caso independientemente entre sí de grupos alquilo C1-C8, arilo C6-C14 y/o alqueno C2-C8 dado el caso sustituidos.

5.- Agente de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto que contiene estaño se selecciona de dicloruro de di-n-butilestaño, dicloruro de di-n-octilestaño, óxido de di-n-butilestaño, óxido de di-n-octilestaño, diacetato de di-n-butilestaño, dilaurato de di-n-butilestaño, maleato de di-n-butilestaño, bis-2-etilhexanoato de di-n-butilestaño, dineodecanoato de di-n-butilestaño, diacetato de di-n-octilestaño, dilaurato de di-n-octilestaño, maleato de di-n-octilestaño, bis-2-etilhexanoato de di-n-octilestaño, dineodecanoato de di-n-octilestaño o diacetilacetato de di-n-butilestaño.

6.- Agente de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en el caso del aminosilano se trata de aminosilanos o aminoalquilsilanos de fórmula general (III)



en la que

A representa un grupo aminoalquilo sustituido o no sustituido, un grupo diaminodialquilo sustituido o no sustituido o grupo triaminotrialquilo sustituido o no sustituido, los grupos Y son iguales o diferentes, en la que Y representa OH, ONa, OK, OR', OCOR', OSiR'₃, Cl, Br, I o NR'₂, m es igual a 1 o 2 y n es igual a 1, 2 o 3, con la condición de que m+n = 4, siendo el grupo R' independientemente hidrógeno, grupos alquilo lineal no ramificado, cicloalquilo, alqueno, cicloalqueno, alquino, cicloalquino, arilo o heteroarilo, presentando en cada caso de 1 a 18 átomos de C y pudiendo estar en cada caso dado el caso sustituidos.

7.- Agente de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque contiene adicionalmente componentes aglutinantes, adyuvantes y aditivos y/o disolventes.

8.- Uso de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 para el recubrimiento de madera, plástico, vidrio o metal.

9.- Recubrimientos que contienen agentes de recubrimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7.