



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 343**

51 Int. Cl.:
C09D 201/02 (2006.01)
C08G 2/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02731471 .5**
86 Fecha de presentación : **23.04.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1397450**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2004**

54 Título: **Composiciones de revestimiento endurecibles que poseen una mayor compatibilidad y una mejor resistencia al rayado y al deterioro, sustratos endurecidos revestidos con las mismas y procedimientos para su obtención.**

30 Prioridad: **23.04.2001 US 296851 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2008

73 Titular/es: **BASF CORPORATION**
26701 Telegraph Road
Southfield, Michigan 48034-2442, US

72 Inventor/es: **Campbell, Donald;**
Cook, Vincent;
Oermann, Bruce y
Bearyman, William

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 295 343 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 revestimiento endurecibles que poseen una mayor compatibilidad y una mejor resistencia al rayado y al deterioro, sustratos endurecidos revestidos con las mismas y procedimientos para su obtención.

Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento endurecibles con una resistencia al rayado mejorada, en particular a composiciones de laca transparente para automóviles con una mejor resistencia al rayado.

Antecedentes de la invención

Los revestimientos compuestos laca de color-laca transparente son muy habituales en el campo de los revestimientos. Son especialmente deseables en los casos en los que se demandan valores extraordinariamente altos de brillo, intensidad de color y nitidez de imagen reflejada o efectos metálicos especiales.

En el marco de la presente invención, el concepto “revestimiento compuesto laca de color-laca transparente” se refiere a sistemas de revestimiento compuestos, donde se aplica un primer revestimiento, por regla general una laca base de color, y, después, sobre el primer revestimiento no endurecido o “húmedo” se aplica un segundo revestimiento, en general una laca transparente. A continuación se endurecen los dos revestimientos aplicados. Con frecuencia estos sistemas se denominan “húmedo-sobre-húmedo” o “two coat/one bake” (dos capas/una cocción). En las aplicaciones de los revestimientos se pueden emplear procedimientos de secado, pero éstos no deben producir un endurecimiento completo.

Con frecuencia, se eligen estos sistemas de revestimiento compuestos laca de color-laca transparente cuando el revestimiento exterior ha de presentar un aspecto óptico óptimo y una durabilidad y una resistencia a la intemperie superiores. Por ello, en la industria del automóvil se utilizan mucho los revestimientos compuestos laca de color-laca transparente, en particular para la chapa de las carrocerías en automóviles.

Entre los requisitos técnicos mínimos impuestos a las composiciones de revestimiento para su uso sobre chapas de carrocerías se encuentran: una alta resistencia a la corrosión, buena adhesión intermedia, buena adhesión de reparación, adhesión al sustrato, resistencia al rayado, resistencia a los golpes de piedras, resistencia a la humedad, resistencia a la intemperie según el ensayo QUV y similares. Además, los revestimientos compuestos laca de color-laca transparente y/o sus componentes individuales han de proporcionar un aspecto óptico caracterizado por un alto brillo, una alta nitidez de imagen reflejada (DOI) y una gran lisura. Estos últimos requisitos son especialmente importantes en el caso de las composiciones de laca transparente.

Se ha comprobado que la resistencia al rayado es una propiedad técnica particularmente difícil de lograr en cuanto al equilibrio de las otras propiedades técnicas y ópticas requeridas. En general, por “resistencia al rayado” se entiende la capacidad de un revestimiento para resistir el rayado debido a cargas mecánicas provocadas por cepillos en las instalaciones de lavado de coches, por ramas de árboles, llaves, uñas y similares. Como afirmaba un investigador: “el aumento de la resistencia al rayado de los revestimientos ha sido un objetivo perseguido durante mucho tiempo en la industria del automóvil... Sin embargo, la capacidad para cuantificar la contribución al aumento de la resistencia al rayado de los diferentes atributos de un revestimiento sigue siendo objeto de controversia”, Ryntz, R.A., Abell, B.D., Pollano, G.M., Nguyen, L.H. y Shen., W.C., “Scratch Resistance Behaviour of Model Coating Systems”, JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY, 72, nº 904, 47 (2000). Dado que las composiciones de laca transparente constituyen el revestimiento exterior del sistema de revestimiento compuesto laca de color-laca transparente, es particularmente importante que éstas posean una resistencia al rayado ventajosa.

Además de proporcionar los parámetros técnicos y ópticos arriba indicados, los diferentes componentes del revestimiento también han de ser fácilmente aplicables en el entorno de fabricación. Preferentemente, todos los componentes de un revestimiento compuesto laca de color-laca transparente serán resistentes a los defectos de aplicación resultantes del entorno de la aplicación y/o del endurecimiento.

Por último, toda composición de revestimiento prevista para ser utilizada en un sistema de revestimiento compuesto laca de color-laca transparente ha de ser compatible con una amplia gama de otras composiciones de revestimiento. Por ejemplo, una composición de laca base quizá no sólo se formule para ser utilizada exclusivamente con una composición de imprimación o de laca transparente especial. Además, en muchos talleres de lacado de automóviles, el proveedor de las lacas transparentes quizá no suministre todas las lacas transparentes aplicadas en el procedimiento de aplicación húmedo-sobre-húmedo. En aquellos casos en los que el proveedor de las lacas transparentes no tenga ningún control sobre la formulación de la laca base, es especialmente importante la compatibilidad con una amplia gama de tipos de laca base. Por consiguiente, los componentes individuales de un sistema de revestimiento compuesto laca de color-laca transparente han de ser compatibles y fácilmente utilizables con numerosas composiciones de revestimiento comerciales. Una composición de laca transparente eficaz será compatible con composiciones de laca base tanto acuosas como con contenido en disolventes, y también con sus variantes con contenidos de sólidos medios y altos. Ha de existir esta compatibilidad con independencia de las diferencias en la tecnología de formación de película. En el marco de la presente invención, por “compatible” se ha de entender una combinación de dos o más compo-

ES 2 295 343 T3

nentes individuales del revestimiento que proporciona a los sistemas de revestimiento compuestos laca de color-laca transparente niveles admisibles para los requisitos técnicos, ópticos y de aplicación arriba indicados.

5 Para los fabricantes de lacas transparentes, determinadas formulaciones de laca base son especialmente problemáticas en lo que respecta a su compatibilidad. Por ejemplo, algunas lacas base acuosas, en particular aquellas que contienen aminas terciarias, con frecuencia parecen producir arrugas inaceptables en las formulaciones de laca transparente aplicadas y posteriormente endurecidas. De forma muy similar, se ha comprobado que algunas lacas base que contienen resinas aminoplásticas de alta funcionalidad imino plantean problemas para las composiciones de laca transparente aplicadas con posterioridad, sobre todo en lo que respecta a la adherencia entre capas.

10 El reto para los fabricantes de revestimientos consiste en poner a disposición composiciones de revestimiento, en particular composiciones de laca transparente, que proporcionen todas las propiedades técnicas, ópticas y de aplicación necesarias arriba indicadas, y que, además, sean compatibles con una amplia gama de composiciones de revestimiento comerciales, incluyendo, entre otras, formulaciones de laca base acuosas y formulaciones de laca base que contienen resinas aminoplásticas de alta funcionalidad imino. Sería particularmente ventajoso conservar los parámetros técnicos de las lacas transparentes del estado actual de la técnica, pero sin los problemas de compatibilidad con las lacas base arriba indicados.

20 Sin embargo, el estado actual de la técnica no ha logrado estas ventajas.

25 Los documentos de patente japoneses 3006400 y 3006408 describen composiciones de revestimiento de resinas acrílicas acuosas que contienen reticulantes de resina aminoplástica y catalizadores de ácidos bloqueados con amina. Las composiciones se utilizan para recubrir latas revestidas de poliéster producidas por embutición profunda. Los documentos indican que se ha de utilizar una combinación de catalizadores ácidos bloqueados con amina que tengan temperaturas de disociación diferentes para obtener mejoras y/o un rendimiento deseable en cuanto a la adhesión, a la resistencia en retorta, resistencia al rayado, elaborabilidad y brillo. En particular, las composiciones han de incluir un catalizador de ácido bloqueado con amina (A) con una temperatura de disociación de 45 a 65°C y dos o más catalizadores ácidos (B/2a), (C/2b) o (D/2c) con temperaturas de disociación de 100 a 120°C, 120 a 140°C y/o 150 a 170°C.

30 En el documento de patente japonés no examinado 7-62269 se describen composiciones de revestimiento de laca en polvo a utilizar en un procedimiento para producir diseños decorativos en forma de panal o de caparazón de tortuga. Las composiciones requieren la utilización de una resina de melamina modificada con toluensulfonamida con una temperatura de transición vítrea específica y un ácido sulfónico bloqueado con un compuesto amínico que contiene grupos amino secundarios o terciarios.

40 En la solicitud de patente japonesa 2645494 se describe una composición de laca con una resina de poliéster o acrílica que contiene grupos hidroxilo, una resina reticulable de como mínimo una melamina metilada o butilada y un ácido sulfónico bloqueado con una amina terciaria con un punto de ebullición de 80-115°C.

45 En el documento US 5,115,083, de Piedrahita y col., se describen composiciones endurecibles con como mínimo una resina aminoplástica (A) y un catalizador (B) seleccionado de entre el ácido, el anhídrido, el éster, la sal amónica o la sal metálica de tres compuestos especiales que contienen fósforo y azufre, y correactivos aminoplásticos (C) que pueden consistir en cualquier agente reactivo con la resina aminoplástica. Como ejemplos de correactivos (C) adecuados se incluyen aminas polifuncionales, como aquellas que incluyen como mínimo un grupo amino terciario.

50 En el documento US 5,175,227, de Gardon y col., se describe una composición de revestimiento con un alto contenido en sólidos utilizable en un revestimiento monocomponente libre de isocianatos. El revestimiento requiere un poliol de poliuretano hidroxilo funcional particular y un reticulante reactivo con los grupos hidroxilo. El documento de patente también indica que se pueden utilizar catalizadores ácidos conocidos, por ejemplo PTSA bloqueado con amina, tal como VP-451 de Byk Mallinkrodt, y DDBSA bloqueado con amina, tal como Nacure® 5226 y Nacure® XP-158.

55 En la US 5,288,820, de Rector y col., se describen composiciones de revestimiento termoendurecibles con un material polimérico filmógeno que presenta residuos acetoacetato (1), un reticulante de resina amínica (2), un ácido sulfónico orgánico como catalizador (3), tal como Nacure® XP-379, un DDBSA bloqueado experimental y un compuesto especial que contiene grupos epóxido.

60 En la US 5,439,710, de Vogt et y col., se describe un procedimiento para producir revestimientos multicapa en el que se aplican al menos tres capas directamente adyacentes que contienen resinas con polaridad alterna. En el ejemplo D se describe una laca acuosa catiónica en la que se emplea una resina de melamina de alto peso molecular con grupos metoxiimino de alto peso molecular y un catalizador de tipo ácido sulfónico bloqueado con amina.

65 En la US 5,549,929, de Scheibelhoffer y col., se describe una composición de revestimiento para serigrafía que contiene uno o más materiales hidroxilo funcionales (I), uno o más reticulantes (II), uno o más diluyentes reactivos cristalinos (III) y uno o más catalizadores (IV). En el documento se indica que como reticulantes (II) adecuados se pueden utilizar, entre otros, resinas de melamina de alta funcionalidad imino; mientras que como catalizadores (IV) adecuados se pueden utilizar, entre otros, aminas terciarias o cuaternarias, ácidos sulfónicos bloqueados, ácidos

ES 2 295 343 T3

bloqueados y otros ácidos de Bronsted y también ácidos de Lewis complejos. Entre los catalizadores específicamente mencionados se incluyen los catalizadores adquiribles de King Industries bajo las denominaciones Nacure® 155, 3525, 3300, XP49-110, 1419, 1323, 3327, 4054 y 1040.

5 En la US 5,886,085, de Heuwinkel y col., se describe un producto de revestimiento acuoso. En el ejemplo 17 se describe una laca transparente diluible con agua y producida con un poliacrilato oligomérico de poliéster determinado, una melamina comercial de alta funcionalidad imino y un fotoestabilizador tipo HALS, neutralizándose la composición con dimetiletanolamina.

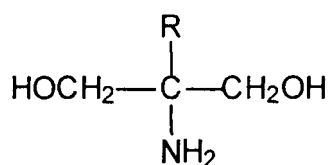
10 En la US 5,965,646, de Norby, se describe un adhesivo termoendurecible que contiene un látex acrílico (a), una dispersión de poliuretano (b), una amina terciaria volátil (c) seleccionada de entre dietiletanolamina y dimetiletanolamina, y una metoximetilimino-melamina (d).

15 En la US 5,980,993, de Mauer y col., se describe un procedimiento para aplicar una composición laca de color-laca transparente en el que es necesario calentar la composición de laca transparente antes de su aplicación. La descripción de los reticulantes indica que son preferentes las melaminas de alta funcionalidad imino, y también se señala el uso preferente de catalizadores de ácido fuerte.

20 Por último, en el documento US 5,989,642, de Singer y col., se describe un procedimiento para producir un revestimiento compuesto laca de color-laca transparente en el que se emplean materiales de funcionalidad carbamato y/o urea junto con reticulantes aminoplásticos en la composición de laca transparente. En el ejemplo 1 se describe una composición que contiene una resina acrílica carbamato funcional, una melamina de alta funcionalidad imino, fosfatos ácidos de fenilo y una amina terciaria impedida estéricamente como fotoestabilizador.

25 La US 3,810,853 se refiere a una composición de endurecimiento con ácido que presenta buenas propiedades de almacenamiento y que no tiene ningún efecto corrosivo sobre los recipientes de acero, y que consiste esencialmente en (a) una resina de endurecimiento con ácido endurecible térmicamente del grupo formado por aldehído-ureas, aldehído-aminotriazinas, aldehído-fenoles y mezclas de los mismos, (b) una resina del grupo formado por alcohol polivinílico y copolímeros del mismo, poliuretano, poliacrilatos y otras resinas de poliéster con grupos disponibles que pueden reaccionar con la resina de endurecimiento con ácido, en una proporción de aproximadamente 2-4 partes en peso por cada parte en peso de la resina de endurecimiento con ácido, y (c) de un 2 a un 20% en peso de una composición latente consistente en aproximadamente un 17-22% en peso de un clorhidrato de aminoalcanodiol y una alcanolamina en una relación molar de aproximadamente 1,5-2,0:1, cada uno de ellos disuelto en un alcohol inferior de 1 a 4 átomos de carbono o en un alcohol éter, correspondiendo el aminoalcanodiol a la fórmula

35

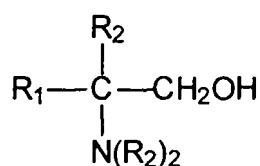


40

donde R representa metilo o etilo,

45 y la alcanolamina corresponde a la fórmula

50



55 en la que R₁ y R₂ representan hidrógeno, metilo o etilo.

En el documento EP 0 409 301 A2 se describe una composición de revestimiento que contiene (1) un polioliol y (2) un reticulante reactivo frente a grupos hidroxilo, comprendiendo el polioliol (1) un polioliol de poliuretano que presenta un peso molecular promedio en número de entre aproximadamente 600 y aproximadamente 3.000 y un grado de dispersión de entre aproximadamente 1,1 y aproximadamente 3,5, y que incluye el producto de reacción de (A) un componente diol seleccionado de entre los dioles asimétricos, en gran parte monoméricos, en los que los grupos hidroxilo están separados por 3 o menos átomos de carbono, y (B) un componente isocianato seleccionado de entre poliisocianatos n-funcionales, siendo n un número entero entre 2 y 5.

65 A pesar de lo anteriormente dicho, el estado actual de la técnica no ha puesto a disposición ninguna composición de laca transparente que posea el equilibrio necesario entre los requisitos técnicos, ópticos y de aplicación y que, además, sea compatible con una amplia gama de formulaciones de laca base, en particular con las formulaciones de laca base más problemáticas.

ES 2 295 343 T3

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención consiste en poner a disposición una composición de revestimiento que se pueda utilizar como laca transparente sobre una amplia gama de formulaciones de laca base, incluyendo aquellas que contienen aminas terciarias o resinas aminoplásticas de alta funcionalidad imino y que, en consecuencia, de como resultado objetos con revestimientos multicapa esencialmente libres de arrugas.

5

Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición una composición de revestimiento con mejor resistencia al rayado, que pueda ser utilizada para dar como resultado un aspecto esencialmente libre de arrugas sobre una amplia gama de formulaciones de laca base, incluyendo las lacas base acuosas que contienen aminas terciarias.

10

Otro objetivo de la invención consiste en poner a disposición composiciones de revestimiento de este tipo que proporcionen al mismo tiempo niveles deseables de durabilidad y de resistencia a la corrosión.

Breve descripción de la invención

15

Inesperadamente, éstos y otros objetivos de la invención se han resuelto mediante una combinación especial de una resina aminoplástica de alta funcionalidad imino, un catalizador de ácido bloqueado con un agente de bloqueo que no consiste en una amina terciaria y una amina terciaria volátil presente en una cantidad de entre el 30 y el 100% en peso con respecto al agente de bloqueo.

20

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, el catalizador ácido bloqueado consiste en un ácido fuerte con un pK_a de 2,5 o inferior y un agente de bloqueo consistente en una amina primaria o secundaria.

25

De acuerdo con otra forma de realización preferente de la invención, la amina terciaria volátil presenta un punto de ebullición de al menos 100°C.

30

Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento para producir una película endurecida térmicamente con una mejor resistencia al rayado, donde la composición según la invención se aplica sobre un sustrato para obtener un sustrato revestido. Después, el sustrato revestido se endurece térmicamente para obtener una película endurecida.

35

Otro objeto de la invención consiste en un procedimiento para producir un sustrato provisto de un revestimiento multicapa con un aspecto esencialmente libre de arrugas y con una resistencia al rayado mejorada. En este procedimiento según la invención, sobre un sustrato se aplica una primera composición de revestimiento para producir un sustrato con un primer revestimiento, comprendiendo dicha primera composición de revestimiento un compuesto seleccionado de entre el grupo consistente en una amina terciaria y una resina aminoplástica de alta funcionalidad imino.

40

Después, se aplica una segunda composición de revestimiento sobre el sustrato con el primer revestimiento, con lo que se obtiene un sustrato con un segundo revestimiento, conteniendo la segunda composición de revestimiento (A) un componente filmógeno que incluye (a) uno o más compuestos con contenido en hidrógeno activo y (b) un reticulante que comprende como mínimo una resina aminoplástica (bi) con 0,5 a 3,5 mol de NH por mol de resina aminoplástica, (B) un catalizador ácido bloqueado con un agente de bloqueo que no consiste en una amina terciaria y (C) una amina terciaria presente en una cantidad de entre el 10 y el 150% en peso con respecto al agente de bloqueo. Entonces, el sustrato con el segundo revestimiento se endurece térmicamente para obtener un sustrato provisto de un revestimiento multicapa con un aspecto esencialmente libre de arrugas.

45

De acuerdo con una forma de realización preferente de este procedimiento para producir un sustrato provisto de un revestimiento multicapa, la primera composición de revestimiento consiste en una composición de laca base acuosa que contiene una amina terciaria, mientras que la segunda composición de revestimiento consiste en una composición de laca transparente con contenido en disolventes.

Descripción detallada de la invención

50

Inesperadamente se ha comprobado que utilizando una composición de revestimiento endurecible especial se puede mejorar la resistencia al rayado y la compatibilidad con otras composiciones de revestimiento.

55

Las composiciones de revestimiento endurecibles según la invención requieren un componente filmógeno (A), un catalizador (B) y un soporte de catalizador volátil (C). El componente filmógeno (A) ha de contener uno o más endurecedores (b), de los cuales como mínimo uno ha de ser una resina aminoplástica (bi) con 0,5 a 3,5 mol de NH por mol de resina aminoplástica (bi). Otro aspecto de la invención consiste en que el catalizador (B) es un catalizador ácido bloqueado con un agente de bloqueo que no consiste en una amina terciaria.

60

Sin que se establezca ningún compromiso con una teoría en particular, se cree que la combinación de estos componentes especiales conduce a una mayor densidad de reticulación en la superficie superior de una película aplicada y endurecida de dicha composición de revestimiento. Se supone que esta mayor densidad de reticulación en la parte más alta de la superficie de la película endurecida contribuye a la mejora observada en la resistencia al rayado.

65

Generalmente, el componente filmógeno (A) puede ser polimérico u oligomérico y generalmente comprende uno o más compuestos o componentes con un peso molecular promedio en número de 900 a 1.000.000, preferentemente de 900 a 10.000. Los compuestos que comprenden el componente filmógeno (A) en general tienen un peso equivalente de 114 a 2.000, de forma especialmente preferente de 250 a 750. De forma especialmente preferente, la composición

ES 2 295 343 T3

de revestimiento según la invención consiste en una composición de revestimiento termoendurecible en la que el componente filmógeno (A) comprende un componente (a) que tiene varios grupos funcionales que contienen hidrógeno activo y un reticulante o endurecedor (b) que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del componente (a). Se entiende que las composiciones de revestimiento según la invención pueden ser composiciones de un solo componente o de dos componentes, pero de forma totalmente preferente consisten en composiciones de un solo componente.

El componente filmógeno (A) puede estar presente en la composición de revestimiento en cantidades de entre el 0 y el 90%, preferentemente entre el 1 y el 70% y de forma totalmente preferente entre el 5 y el 40%, en cada caso con respecto al contenido de sólidos de ligante fijados de la composición de revestimiento, es decir, con respecto a la proporción en porcentaje de sustancias no volátiles (NV) de todos los componentes filmógenos. De acuerdo con la forma de realización totalmente preferente, el componente filmógeno que contiene hidrógeno activo (a) está presente en una cantidad de entre el 1 y el 99%, de forma especialmente preferente entre el 40 y el 90% y de forma totalmente preferente entre el 60 y el 90%, en cada caso con respecto al porcentaje de NV del componente filmógeno (A). Del mismo modo, el componente reticulante filmógeno (b) está presente en una cantidad de entre el 1 y el 99%, de forma especialmente preferente entre el 10 y el 60% y de forma totalmente preferente entre el 10 y el 40%, en cada caso con respecto al porcentaje de NV del componente filmógeno (A).

El componente filmógeno que contiene hidrógeno activo (a) comprende uno o más compuestos con grupos con contenido en hidrógeno activo. En el marco de la presente invención, la expresión "grupo con contenido en hidrógeno activo" se refiere a grupos funcionales que ceden un grupo hidrógeno durante la reacción con los grupos funcionales del o de los reticulantes (b). Grupos con contenido en hidrógeno activo son, por ejemplo, grupos carbamato, grupos hidroxilo, grupos amino, grupos tiol, grupos ácido, grupos hidrazina, grupos metileno activados y similares. Los grupos con contenido en hidrógeno activo preferentes son los grupos carbamato, hidroxilo y mezclas de los mismos.

Ejemplos de resinas poliméricas de este tipo que portan grupos con contenido en hidrógeno activo son, entre otras, polímeros acrílicos, polímeros acrílicos modificados, poliésteres, poliepóxidos, policarbonatos, poliuretanos, poliimidazidas, poliimidazidas y polisiloxanos, todos ellos muy conocidos. Preferentemente, el componente (a) es un polímero seleccionado de entre el grupo consistente en polímeros acrílicos, polímeros acrílicos modificados, polímeros de poliéster y de poliuretano. De forma especialmente preferente, el polímero es un polímero acrílico o de poliuretano. De forma totalmente preferente, el componente (a) consiste en uno o más polímeros acrílicos.

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, el polímero que incluye el componente (a) es un polímero acrílico. Preferentemente, el polímero acrílico tiene un peso molecular de 500 a 1.000.000, de forma especialmente preferente de 1.500 a 50.000. En el marco de la presente invención, la expresión "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio en número, que se puede determinar mediante el método GPC utilizando un patrón de poliestireno. Estos polímeros son muy conocidos y se pueden preparar a partir de monómeros tales como acrilato de metilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de butilo y metacrilato de ciclohexilo. El grupo funcional con contenido en hidrógeno activo, por ejemplo hidroxilo, puede estar contenido en la parte éster del monómero acrílico. Como monómeros acrílicos hidroxilo funcionales para la preparación de dichos polímeros se pueden utilizar, por ejemplo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroxipropilo y similares. Los monómeros acrílicos con funcionalidad amino incluirían, por ejemplo, metacrilato de t-butilaminoetilo y acrilato de t-butilaminoetilo. También entran en consideración otros monómeros acrílicos que tienen grupos funcionales con contenido en hidrógeno activo en la parte éster del monómero.

Como componente (a) también entran en consideración polímeros acrílicos modificados. Éstos pueden consistir en polímeros acrílicos modificados con poliéster o con poliuretano, como es bien sabido. En el documento US-4,546,046 de Etzell y col., al que se hace aquí referencia de forma explícita, se describen polímeros acrílicos modificados con poliéster modificado con ϵ -caprolactona. Los polímeros acrílicos modificados con poliuretano también son muy conocidos y se describen por ejemplo en el documento US-4,584,354, al que se hace aquí referencia de forma explícita.

Los polímeros acrílicos con funcionalidad carbamato preferentes a utilizar como componente (a) se pueden preparar de diversos modos. Un modo de preparación de estos polímeros consiste en obtener un monómero acrílico con una funcionalidad carbamato en la parte éster del monómero. Estos monómeros son muy conocidos y se describen, por ejemplo, en los documentos de patente US- 3,479,328, 3,674,838, 4,126,747, 4,279,833 y 4,340,497, 5,356,669 y WO 94/10211, a los que se hace aquí referencia de forma explícita. En un procedimiento de síntesis, se somete a reacción un hidroxieéster con urea para formar el carbamiloxicarboxilato (es decir, el compuesto acrílico modificado con carbamato). En otro procedimiento de síntesis, se somete a reacción un éster de un ácido α,β -insaturado con un éster hidroxicarbamato para formar el carbamiloxicarboxilato. Aún en otro procedimiento, se produce un carbamato de hidroxialquilo mediante la reacción de una amina o diamina primaria o secundaria con un carbonato cíclico, por ejemplo con carbonato de etileno. Después, el grupo hidroxilo del carbamato de hidroxialquilo se esterifica con ácido acrílico o metacrílico para formar el monómero. También entran en consideración otros procedimientos descritos en la técnica para preparar monómeros acrílicos modificados con carbamato. En caso dado, el monómero acrílico se puede polimerizar después junto con otros monómeros etilénicamente insaturados mediante técnicas bien conocidas.

En otro método para preparar uno o más polímeros u oligómeros a utilizar como componente filmógeno (a), se somete a reacción un polímero ya formado, por ejemplo un polímero acrílico, con otro componente, con lo que

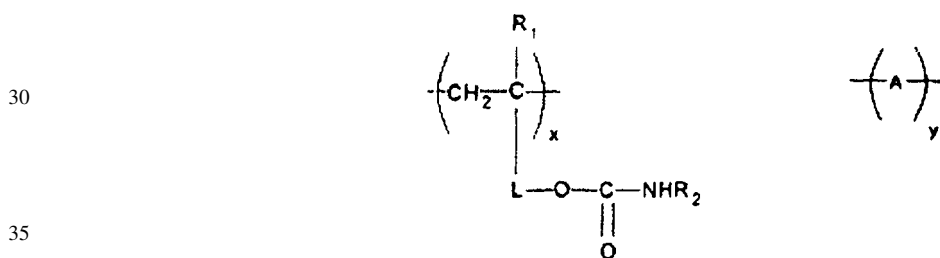
ES 2 295 343 T3

se forma un grupo funcional carbamato unido al esqueleto polimérico, tal como se describe en el documento US-4,758,632, al que se hace aquí referencia de forma explícita. Un procedimiento para preparar polímeros a utilizar como componente filmógeno (a) implica la descomposición térmica de urea en presencia de un polímero acrílico hidroxilo funcional para obtener amoníaco y HNCO, formándose después un polímero acrílico con carbamato funcional. En otro procedimiento, el grupo hidroxilo de un carbamato de hidroxialquilo se somete a reacción con el grupo isocianato de un monómero acrílico o vinílico con funcionalidad isocianato para formar un compuesto acrílico carbamato funcional. Los compuestos acrílicos con funcionalidad isocianato son conocidos y se describen, por ejemplo, en el documento US-4,301,257, al que se hace aquí referencia de forma explícita. Entre los monómeros vinílicos con contenido en isocianato que son muy conocidos se encuentra el isocianato de *m*-tetrametilxileno insaturado (vendido por American Cyanamid bajo la denominación TMI®). Aún otro procedimiento consiste en someter a reacción el grupo carbonato cíclico de un compuesto acrílico con funcionalidad carbonato cíclico con amoníaco para formar el compuesto acrílico carbamato funcional totalmente preferente. Los polímeros acrílicos con funcionalidad carbonato cíclico son conocidos y se describen, por ejemplo, en el documento US-2,979,514, al que se hace aquí referencia de forma explícita. En otro procedimiento, un acrílico con funcionalidad hidroxilo se transesterifica con un carbamato de alquilo. Un método más difícil pero totalmente factible de preparar el polímero consistiría en transesterificar un polímero de acrilato con un carbamato de hidroxialquilo.

Estos polímeros preferentes a utilizar como componente filmógeno (a) en general tienen un peso molecular promedio en número de 2.000 a 20.000, preferentemente de 3.000 a 6.000. El contenido en carbamato del polímero, expresado como el peso molecular por equivalente de funcionalidad carbamato, oscila generalmente entre 200 y 1.500, preferentemente entre 300 y 500.

Los polímeros acrílicos carbamato funcionales preferentes como componentes filmógenos (a) se pueden representar mediante las unidades repetitivas organizadas estadísticamente de la fórmula siguiente:

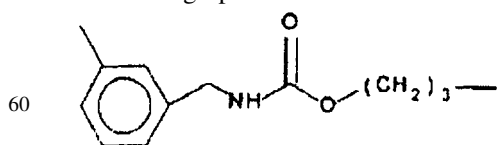
25



En la fórmula arriba mostrada, R₁ representa H o CH₃. R₂ representa H, alquilo, preferentemente de 1 a 6 átomos de carbono, o cicloalquilo, preferentemente de hasta 6 átomos de carbono en el anillo. Se ha de entender que los términos "alquilo" y "cicloalquilo" incluyen también alquilo y cicloalquilo sustituidos, por ejemplo alquilo o cicloalquilo sustituidos con halógenos. No obstante, se deben evitar aquellos sustituyentes que influyan negativamente en las propiedades del material endurecido. Por ejemplo, se considera que los enlaces éter son propensos a la hidrólisis y deberían evitarse en los lugares en los que el enlace éter estaría disponible en la matriz de reticulación. Los valores "x" e "y" representan porcentajes en peso, teniendo "x" un valor del 10 al 90% y preferentemente del 40 al 60%, y teniendo "y" un valor del 90 al 10%, preferentemente del 60 al 40%.

En la fórmula arriba mostrada, A representa unidades repetitivas derivadas de uno o más monómeros etilénicamente insaturados. En el estado actual de la técnica ya se conocen monómeros de este tipo para la copolimerización con monómeros acrílicos, que incluyen alquil ésteres de los ácidos acrílico o metacrílico, por ejemplo acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de butilo, metacrilato de isodecilo, metacrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo y similares, y monómeros vinílicos tales como isocianato de *m*-tetrametilxileno insaturado (vendido por American Cyanamid bajo la denominación TMI®), estireno, viniltolueno y similares.

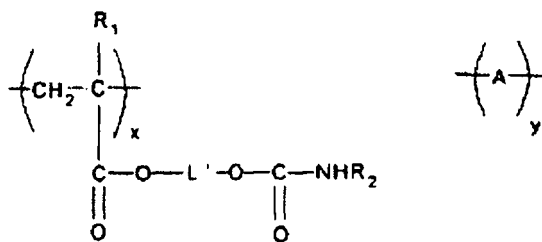
L representa un grupo de enlace divalente, preferentemente un grupo de enlace alifático de 1 a 8 átomos de carbono o un grupo de enlace cicloalifático o aromático de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de L incluyen



, -(CH₂)-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₄- y similares. En una forma de realización preferente, -L- está representado por -COO-L'-, siendo L' un grupo de enlace divalente. Por consiguiente, de acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, el componente polimérico (a) está representado por unidades repetitivas dispuestas de forma estadística de acuerdo con la siguiente fórmula:

65

ES 2 295 343 T3



5

10

15

En esta fórmula, R₁, R₂, A, "x" e "y" tienen los significados arriba definidos. L' puede ser un grupo de enlace alifático divalente, preferentemente de 1 a 8 átomos de carbono, por ejemplo -(CH₂)-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₄- y similares, o un grupo de enlace cicloalifático divalente, preferentemente de hasta 8 átomos de carbono, por ejemplo ciclohexilo y similares. No obstante, dependiendo de la técnica utilizada para preparar el polímero, también entran en consideración otros grupos de enlace divalentes. Por ejemplo, si se añade un carbamato de hidroxialquilo a un polímero acrílico isocianato funcional, el grupo de enlace L' incluiría un enlace -NHCOO-uretano como residuo del grupo isocianato.

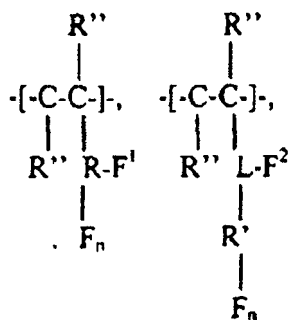
20

El polímero con funcionalidad carbamato e hidroxilo totalmente preferente como componente filmógeno (a) tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 5.000, un peso equivalente de carbamato de 300 a 600 y una T_g de 0 a 150°C. De acuerdo con una forma de realización especialmente preferente, el polímero carbamato funcional tiene un peso molecular promedio en número de 1.500 a 3.000, un peso equivalente de carbamato de 350 a 500 y una T_g de 25 a 100°C.

25

Este polímero carbamato funcional especialmente preferente como componente filmógeno (a) incluye entre como mínimo entre un 66 y un 100% en peso, con respecto al peso total del polímero, de una o más unidades repetitivas A seleccionadas de entre el grupo consistente en

30

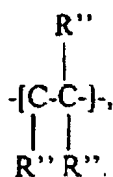


35

40

y mezclas de las mismas, y entre un 0 y menos de un 35% en peso, con respecto al peso total del polímero, de una o más unidades iterativas A' con la siguiente estructura

45



50

55

De forma especialmente preferente, este polímero carbamato funcional totalmente preferente como componente filmógeno con contenido en hidrógeno activo (a) incluye entre un 80 y un 100 por ciento en peso de una o más unidades repetitivas A y entre un 20 y un 0 por ciento en peso de una o más unidades repetitivas A', y de forma totalmente preferente entre un 90 y un 100 por ciento en peso de una o más unidades repetitivas A y entre un 10 y un 0 por ciento en peso de una o más unidades repetitivas A', con respecto al peso total del polímero final carbamato funcional. Un polímero carbamato funcional según la invención particularmente preferente incluye más de un 90 por ciento en peso de una o más unidades repetitivas A y menos de un 10 por ciento en peso, preferentemente entre un 1 y un 9 por ciento en peso, de una o más unidades repetitivas A', con respecto al peso total del polímero carbamato funcional según la invención.

60

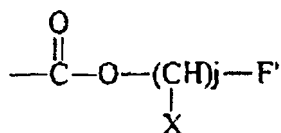
65

En las realizaciones arriba mostradas, R es un grupo de enlace no funcional y como mínimo divalente que tiene de 1 a 60 átomos de carbono y entre 0 y 20 heteroátomos seleccionados de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos. En el marco de la presente invención, la expresión "no funcional" se refiere a la ausencia de grupos que sean reactivos frente a agentes reticulantes bajo las condiciones de endurecimiento de revestimiento usuales.

ES 2 295 343 T3

Como ejemplos de grupos R adecuados se mencionan grupos de enlace alifáticos o cicloalifáticos de 1 a 60 átomos de carbono, grupos de enlace aromáticos de 1 a 10 átomos de carbono y mezclas de los mismos. Los grupos R preferentes son, entre otros, grupos alifáticos o cicloalifáticos de 2 a 10 átomos de carbono. R puede incluir, y preferentemente incluye, uno o más heteroátomos a través de uno o más grupos de enlace interno divalentes, tales como ésteres, amidas, carbamatos secundarios, éteres, ureas secundarias, cetonas y mezclas de los mismos. Los grupos de enlace internos seleccionados de entre ésteres, carbamatos secundarios y mezclas de los mismos son especialmente preferentes, siendo los ésteres totalmente preferentes.

Un grupo R totalmente preferente es

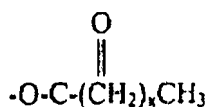
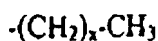
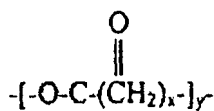


donde "j" tiene un valor de 1 a 6 y X es H o un grupo de enlace no funcional monovalente de 1 a 20 átomos de carbono y con 0 a 20 heteroátomos seleccionados de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos.

R' es un grupo de enlace no funcional monovalente de 1 a 60 átomos de carbono y con 0 a 20 heteroátomos seleccionados de entre el grupo consistente en oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silano y mezclas de los mismos. En el marco de la presente invención, la expresión "no funcional" se refiere a la ausencia de grupos que sean reactivos frente a agentes reticulantes bajo las condiciones de endurecimiento de revestimiento usuales.

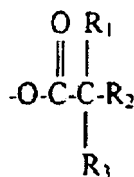
Como ejemplos de grupos R' adecuados se mencionan grupos de enlace alifáticos o cicloalifáticos de 1 a 60 átomos de carbono, grupos de enlace aromáticos de 1 a 10 átomos de carbono y mezclas de los mismos. Los grupos R' preferentes son, entre otros, grupos alifáticos o cicloalifáticos de 2 a 10 átomos de carbono. R' puede incluir, y preferentemente incluye, uno o más heteroátomos a través de uno o más grupos de enlace internos divalentes, tales como ésteres, amidas, carbamatos secundarios, éteres, ureas secundarias, cetonas y mezclas de los mismos. De forma totalmente preferente, como grupos de enlace internos se utilizan ésteres.

Grupos R' especialmente preferentes son, por ejemplo,



teniendo "x" e "y" un valor de 0 a 10, preferentemente de 3 a 8.

En una forma de realización preferente, el grupo de enlace no funcional como mínimo monovalente R' incluye al menos un grupo alquilo ramificado de 5 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 5 a 15 átomos de carbono y de forma totalmente preferente de 8 a 12 átomos de carbono. Un ejemplo de una estructura especialmente adecuada para la incorporación en el grupo de enlace R' es



donde R₁, R₂ y R₃ son grupos alquilo de 1 a 10 átomos de carbono cada uno. De forma totalmente preferente, R₁, R₂ y R₃ incluyen un total de 8 a 12 átomos de carbono, siendo como mínimo uno de los grupos R₁, R₂ y R₃ un grupo

ES 2 295 343 T3

3-hidroxipropionato. Otros glicoles adecuados incluyen bisfenol A hidrogenado, ciclohexanodiol, ciclohexanodimetanol, dioles basados en caprolactona tales como el producto de reacción de ϵ -caprolactona y etilenglicol, bisfenoles hidroxialquilados y poliéterglicoles tales como poli(oxitetrametilen)glicol.

5 Aunque el componente poliol puede comprender sólo dioles, también se pueden utilizar polioles de funcionalidad superior. Preferentemente, el poliol consiste en una mezcla de como mínimo un diol y como mínimo un triol o un poliol de funcionalidad superior. Los ejemplos de polioles de funcionalidad superior incluyen trimetiloletano, trimetilolpropano, pentaeritrita y similares. Son preferentes los trioles. Generalmente, la relación molar entre los polioles de funcionalidad superior y el diol es inferior a 3,3/1, preferentemente de hasta 1,4/1.

10 Para incorporar grupos carbamato en el poliéster, primero se puede preparar un carbamato de hidroxialquilo, el cual se puede someter a reacción con los poliácidos y polioles utilizados en la formación del poliéster. Para producir un oligómero de poliéster se puede someter a reacción un ácido policarboxílico, tal como los arriba mencionados, con un carbamato de hidroxialquilo. Un ejemplo de carbamato de hidroxialquilo es el producto de reacción de amoníaco y carbonato de propileno. El carbamato de hidroxialquilo se condensa con la funcionalidad ácido del poliéster o del ácido policarboxílico, con lo que se obtiene una funcionalidad carbamato terminal. Los grupos funcionales carbamato terminales también se pueden incorporar en el poliéster sometiendo a reacción ácido isocianico con un poliéster hidroxilo funcional. La funcionalidad carbamato también se puede incorporar en el poliéster sometiendo a reacción un poliéster hidroxilo funcional con urea.

20 Los grupos carbamato también se pueden incorporar en el poliéster mediante una reacción de transcarbamilación. Para ello, un material con funcionalidad carbamato de bajo peso molecular, derivado de un alcohol o de un glicol éter de bajo peso molecular, tal como carbamato de metilo, se somete a reacción con el grupo hidroxilo de un poliéster hidroxilo funcional, con lo que se obtiene un poliéster carbamato funcional y el alcohol o el glicol éter original. El material con funcionalidad carbamato de bajo peso molecular derivado de un alcohol o de un glicol éter se prepara sometiendo a reacción primero el alcohol o el glicol éter con urea, en presencia de un catalizador. Los alcoholes adecuados incluyen alcoholes alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos de bajo peso molecular, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, 2-etilhexanol y 3-metilbutanol. Ejemplos de glicol éteres adecuados incluyen etilenglicol metil éter y propilenglicol metil éter. El propilenglicol metil éter es preferente.

30 Además de la funcionalidad carbamato, los polímeros y oligómeros de poliéster adecuados como componentes filmógenos (a) también pueden contener otros grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, ácido carboxílico y/o anhídrido carboxílico. El peso equivalente de estos poliésteres con contenido en grupos carbamato terminales puede oscilar entre aproximadamente 140 y 2.500, basado en los equivalentes de grupos carbamato. El peso equivalente es un valor calculado a partir de las cantidades relativas de los diversos ingredientes utilizados en la preparación del poliéster, y se basa en el contenido de sólidos del material.

40 Los poliuretanos con grupos funcionales con contenido en hidrógeno activo tal como se describen más arriba, que son adecuados como componente filmógeno (a), también son muy conocidos. Estos se preparan mediante una reacción de prolongación de cadena entre un poliisocianato (por ejemplo diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, MDI, etc.) y un poliol (por ejemplo 1,6-hexanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano). Se pueden dotar de grupos funcionales con contenido en hidrógeno activo cerrando los grupos terminales de la cadena poliuretano con un exceso de diol, poliamina, aminoalcohol o similares.

45 Los poliuretanos con funcionalidad carbamato se pueden preparar sometiendo a reacción los grupos con contenido en hidrógeno activo con un material carbamato funcional de bajo peso molecular derivado de un alcohol o de un glicol éter de bajo peso molecular, tal como de metilo.

50 Otros compuestos con funcionalidad carbamato preferentes como componentes con contenido en hidrógeno activo (a) consisten en compuestos con funcionalidad carbamato que son el producto de reacción de una mezcla que comprende un poliisocianato o un polímero de cadena prolongada y un compuesto que comprende un grupo reactivo frente a isocianato o frente a un grupo funcional del polímero de cadena prolongada, y también un grupo carbamato o un grupo que se puede convertir en carbamato. Estos compuestos se describen en los documentos de patente US 5,373,069 y 5,512,639, a los que se hace aquí referencia de forma explícita.

55 En una forma de realización totalmente preferente, el componente con contenido en hidrógeno activo (a) se selecciona de entre el grupo consistente en polímeros acrílicos carbamato funcionales, polímeros acrílicos modificados carbamato funcionales, polímeros acrílicos hidroxilo funcionales, polímeros acrílicos modificados hidroxilo funcionales, poliuretanos, poliésteres y mezclas de los mismos, siendo especialmente preferentes los polímeros acrílicos con funcionalidad carbamato, los polímeros acrílicos con funcionalidad hidroxilo y los polímeros acrílicos con funcionalidad carbamato/hidroxilo.

60 Se ha de señalar que, de acuerdo con una realización totalmente preferente, las composiciones de revestimiento según la invención son composiciones que están libres de resinas con grupos funcionales tales como grupos ácidos, que requieren la presencia de una amina de salificación.

Las composiciones de revestimiento según la invención también requieren la utilización de uno o más reticulantes (b) con dos o más grupos funcionales reactivos con el compuesto que contiene hidrógeno activo (a). En general,

el reticulante (b) puede estar presente en la composición de revestimiento en cantidades de entre el 0 y el 90%, preferentemente de entre el 0 y el 70% y de forma totalmente preferente entre el 1 y el 35%, en cada caso con respecto al contenido de sólidos del ligante fijado de la composición de revestimiento, es decir, con respecto al NV porcentual del componente filmógeno (A). Los grupos funcionales del reticulante (b) pueden ser de más de un tipo, es decir, uno o más reticulantes (b) pueden consistir en una mezcla de agentes reticulantes.

Reticulantes o endurecedores (b) adecuados son, entre otros, materiales que contienen grupos metilol activos, metilalcoxi o imino, tales como reticulantes aminoplásticos o aductos fenol/formaldehído; endurecedores que tienen grupos isocianato, en particular endurecedores de isocianato bloqueado, endurecedores que tienen grupos epóxido, grupos amina, grupos ácido, grupos siloxano, grupos carbonato cíclicos y grupos anhídrido y mezclas de los mismos.

Sin embargo, un aspecto de la invención consiste en que como mínimo uno de los endurecedores (b) es una resina aminoplástica de alta funcionalidad imino (bi). Las resinas de melamina-formaldehído con funcionalidad imino, tales como las formadas mediante la reacción de menos de 5,5 moles de formaldehído con un mol de triazina, son especialmente adecuadas y preferentes para ser utilizadas en el marco de la presente invención. Los centros restantes están alquilados preferentemente con metanol o con butanol. Son adecuados tanto monómeros como polímeros, pero los monómeros son especialmente preferentes. De forma especialmente preferente, se utilizan resinas aminoplásticas de alta funcionalidad imino, como aquellas que tienen entre 0,5 y 3,5 moles de NH por mol de resina, siendo particularmente preferentes las que tienen entre 1,5 y 2,5 moles.

En una composición de revestimiento según la invención especialmente preferente, uno o más reticulantes (b) se seleccionan de tal modo que la reacción de como mínimo un compuesto con contenido en hidrógeno activo (a) y como mínimo un reticulante (b) produzca un enlace uretano. De acuerdo con una realización totalmente preferente, los componentes (a) y (b) se eligen de tal modo que en el componente filmógeno (A) sólo se formen enlaces uretano, siendo particularmente preferentes los enlaces uretano no cíclicos.

Ejemplos ilustrativos de reticulantes (b) adecuados incluyen, entre otros, resinas aminoplásticas monoméricas o poliméricas tales como resinas de melamina-formaldehído total o parcialmente metiloladas y/o alcoxiladas o resinas de urea-formaldehído.

Otros reticulantes (b) adecuados son, entre otros, poliisocianatos bloqueados o no bloqueados (por ejemplo TDI, MDI, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno e isocianuratos de éstos, que pueden estar bloqueados por ejemplo con alcoholes u oximas), resinas de urea (por ejemplo metilolureas como resina de urea-formaldehído, alcoxilureas como resina de urea-formaldehído butilada), polianhídridos (por ejemplo anhídrido polisuccínico) y polisiloxanos (por ejemplo trimetoxisiloxano). Los reticulantes (b) con funcionalidad isocianato son especialmente preferentes, siendo particularmente preferente el diisocianato de hexametileno (HDI).

El reticulante (b) puede consistir en combinaciones de éstos, en particular en combinaciones que incluyen reticulantes aminoplásticos y/o resinas aminoplásticas de alta funcionalidad imino. Del mismo modo, también son adecuadas y convenientes las combinaciones de resina de melamina-formaldehído de alta funcionalidad imino y un endurecedor de isocianato bloqueado.

Otro aspecto de las composiciones de revestimiento según la invención consiste en la presencia de un catalizador (B) para la reacción o reacciones entre uno o más compuestos con contenido en hidrógeno activo (a) y uno o más reticulantes (b). El catalizador (B) ha de ser un catalizador ácido bloqueado y el agente de bloqueo no es una amina terciaria.

En una forma de realización totalmente preferente, el catalizador (B) consiste en un catalizador muy ácido (Bi) con un pK_a de 2,5 o inferior, de forma totalmente preferente un pK_a de 1,5 o inferior. Ejemplos de catalizadores muy ácidos adecuados incluyen ácidos alquilsulfónicos (C_1 - C_{20}), ácido dinonilnaftaleno(mono)sulfónico (DNNSA), ácido dinonilnaftalenodisulfónico (DNNSA), ácido dodecibencenosulfónico (DDBSA), ácido *para*-toluensulfónico (p-TSA), fosfatos ácidos tales como fosfato ácido de fenilo, mezclas de los mismos y similares.

Agentes de bloqueo (Bii) adecuados para estos catalizadores muy ácidos incluyen donantes de pares de electrones no consistentes en aminas terciarias, tales como aminas primarias, aminas secundarias, epóxidos o mezclas de los mismos. El catalizador ácido (B) también puede estar bloqueado por compuestos unidos de forma covalente. Los agentes de bloqueo preferentes son aminas secundarias y aminas primarias, siendo especialmente preferentes las aminas secundarias.

En general, el agente de bloqueo incluido en el catalizador (B) está presente en una relación molar catalizador:agente de bloqueo de aproximadamente 1:1.

Los catalizadores ácidos bloqueados (B) pueden ser preparados por un técnico medio utilizando las reacciones químicas ácido/base tradicionales. Son preferentes las reacciones de las aminas básicas con los catalizadores muy ácidos a temperatura ambiente, especialmente aquellas que se completan en más de un 95%. De acuerdo con una forma de realización totalmente preferente, el catalizador ácido bloqueado (B) se prepara antes de su incorporación en las composiciones de revestimiento según la invención.

ES 2 295 343 T3

Generalmente, el catalizador (B) está presente en una cantidad de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, con respecto al peso de los sólidos del componente filmógeno (A). De forma especialmente preferente, el catalizador (B) está presente en una cantidad de entre el 0,1 y el 2,0% en peso y de forma totalmente preferente de entre el 0,5 y el 1,5% en peso, en cada caso con respecto al peso de los sólidos del componente filmógeno (A).

Las composiciones de revestimiento de la invención comprenden además una amina terciaria volátil (C). Aunque el mecanismo de interacción entre el componente filmógeno (A), el catalizador (B) y la amina terciaria volátil (C) no está del todo claro, se supone que conduce a la formación de un gradiente de densidad de reticulación especial desde la parte superior de la película endurecida hasta la parte inferior de la misma adyacente al sustrato.

En particular, una densidad de reticulación del 10% de la película endurecida en la parte más alta debería ser mayor que una densidad de reticulación del 10% de la película endurecida en la parte más baja, de forma especialmente preferente mayor que la densidad de reticulación del 25% de la película endurecida en la parte más baja y de forma totalmente preferente mayor que una densidad de reticulación del 50% de la película endurecida en la parte más baja. De forma especialmente preferente, una densidad de reticulación del 10% de la película endurecida en la parte más alta debería ser como mínimo el doble (es decir, 2,0 veces mayor) que una densidad de reticulación del 10% de la película endurecida en la parte más baja, de forma especialmente preferente el doble de una densidad de reticulación del 25% de la película endurecida en la parte más baja y de forma totalmente preferente el doble de una densidad de reticulación del 50% de la película endurecida en la parte más baja. En la realización totalmente preferente, el 10% de la película endurecida situado en la parte más alta tiene una densidad de reticulación que es de 2,1 a 3,5 veces mayor que la densidad de reticulación del 10% de la película endurecida en la parte más baja, de forma especialmente preferente de 2,1 a 3,5 veces mayor que la densidad de reticulación del 25% de la película endurecida en la parte más baja y de forma totalmente preferente de 2,1 a 3,5 veces mayor que la densidad de reticulación del 50% de la película endurecida en la parte más baja. La densidad de reticulación se mide utilizando técnicas tales como el análisis térmico mecánico-dinámico.

Como en el caso del catalizador (B), la selección de la amina terciaria volátil (C) depende en cierta medida de la selección del componente filmógeno (A) y de la naturaleza del catalizador no volátil (B). En el marco de la presente invención, el término "volátil" se refiere a compuestos que se volatilizan durante el endurecimiento de la película aplicada. Generalmente, la amina terciaria volátil (C) consiste en una amina terciaria con un punto de ebullición tal que se volatiliza durante el endurecimiento de la composición de revestimiento.

Son preferentes las aminas terciarias con un punto de ebullición de como mínimo 100°C. De forma especialmente preferente, la amina terciaria volátil (C) consiste en una amina terciaria con un punto de ebullición superior a 150°C y de forma totalmente preferente una amina terciaria con un punto de ebullición superior a 200°C. Las aminas terciarias con puntos de ebullición entre 200 y 260°C son particularmente preferentes.

Generalmente, las aminas terciarias volátiles están presentes en cantidades del 10 al 150%, preferentemente del 20 al 110%, de forma especialmente preferente del 30 al 110% y de forma totalmente preferente del 30 al 80%, en cada caso con respecto al peso del agente de bloqueo (Bii) del catalizador (Bi).

En consecuencia, aminas terciarias adecuadas pueden ser monoaminas o poliaminas, aunque son preferentes las monoaminas. También se pueden utilizar poliaminas que contengan mezclas de aminas diferentes de las aminas terciarias, aunque éstas no son preferentes. Pueden consistir en aminas cíclicas, alifáticas o aromáticas, aunque son preferentes las aminas alifáticas. También pueden contener heteroátomos, como en el caso de las alcanolaminas.

Como ejemplos de aminas terciarias a utilizar como soporte del catalizador volátil (C) se mencionan: trietanamina, trietilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetil-2-amino-2-metilpropanol, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N-dimetildodecilamina, N,N-dimetiloctilamina, N,N-dimetilnonilamina, mezclas de las mismos y similares. Son preferentes las monoaminas alifáticas, siendo particularmente preferentes las monoaminas alifáticas que tienen cadenas grasas de 8 a 16 átomos de carbono y son totalmente preferentes N,N-dimetiloctilamina, N,N-dimetilnonilamina y N,N-dimetildodecilamina.

En las composiciones de revestimiento según la invención se puede emplear opcionalmente un disolvente. Aunque la composición de revestimiento según la invención se puede utilizar, por ejemplo, en forma de un polvo esencialmente sólido, o de una dispersión, con frecuencia es conveniente que la composición se encuentre en un estado esencialmente líquido, lo que se puede lograr empleando un disolvente. El disolvente debería actuar como disolvente con respecto a los componentes de la composición. En general, el disolvente puede ser cualquier disolvente orgánico y/o agua. De acuerdo con una realización preferente, el disolvente es un disolvente orgánico polar. De forma especialmente preferente, el disolvente se selecciona de entre los disolventes alifáticos polares o aromáticos polares. De forma aun más preferente, el disolvente es una cetona, un éster, un acetato, una amida aprótica, un sulfóxido aprótico, un alcohol, un éter-alcohol, un éter-acetato y similares, o una combinación de éstos. Disolventes adecuados son, por ejemplo, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetato de n-amilo, acetato de etilenglicol butil éter, acetato de propilenglicol monometil éter, xileno, N-metilpirrolidona, combinaciones de hidrocarburos aromáticos y mezclas de los mismos.

ES 2 295 343 T3

De acuerdo con otra forma de realización preferente, el disolvente consiste en una mezcla de una pequeña cantidad de agua, es decir, menos del 20% en peso y de forma totalmente preferente menos de un 15% en peso de agua, con otros disolventes primarios seleccionados de entre disolventes orgánicos, disolventes miscibles con agua y sus mezclas.

De acuerdo con una forma de realización preferente, el disolvente está presente en la composición de revestimiento en una cantidad de entre aproximadamente el 0,01 por ciento en peso y aproximadamente el 99 por ciento en peso, preferentemente de entre aproximadamente el 10 por ciento en peso y aproximadamente el 60 por ciento en peso y de forma especialmente preferente de entre aproximadamente el 30 por ciento en peso y aproximadamente el 50 por ciento en peso.

En las composiciones de revestimiento según la invención también se pueden incorporar agentes adicionales, por ejemplo agentes tensioactivos, materiales de carga, estabilizantes, humectantes, dispersantes, promotores de adhesión, absorbentes UV, fotoestabilizadores de tipo HALS, agentes de control de reología como sílices y/o compuestos de urea, etc. Aunque éstos aditivos son muy conocidos, para evitar que influyan negativamente en las propiedades del revestimiento es necesario controlar la cantidad utilizada de los mismos.

Las composiciones de revestimiento según la invención se pueden utilizar como imprimaciones, en particular como imprimaciones resistentes a la intemperie, lacas base, lacas cubrientes y/o lacas transparentes. Son particularmente adecuadas para su utilización en las composiciones de revestimiento empleadas en sistemas de revestimiento compuestos laca de color-laca transparente y similares, y pueden consistir en composiciones de un solo componente o de dos componentes. De acuerdo con una realización especialmente preferente, las composiciones de revestimiento según la invención se utilizan preferentemente en lacas de alto brillo y/o como lacas transparentes de revestimientos compuestos laca de color-laca transparente. Las lacas de alto brillo se pueden definir como aquellas que tienen un brillo a 20° o más (ASTM D523-89) o una DOI (ASTM E430-91) de como mínimo 80.

Cuando la composición de revestimiento según la invención se utiliza como laca pigmentada de alto brillo, como pigmento se puede emplear cualquier compuesto orgánico o inorgánico o material de color, material de carga, material en copos metálicos u otros copos inorgánicos tales como copos de mica o aluminio, y otros materiales de aquellos que la técnica incluye normalmente en los revestimientos de este tipo. Los pigmentos y otros compuestos particulados insolubles, por ejemplo los materiales de carga, se utilizan normalmente en la composición en una cantidad de entre el 1% y el 100% con respecto al peso total de los sólidos de los componentes ligantes (es decir, una relación pigmento-ligante de 0,1 a 1).

Cuando la composición de revestimiento según la invención se utiliza como laca transparente en un revestimiento compuesto laca de color-laca transparente, la composición de laca base pigmentada puede ser cualquiera de los diversos tipos bien conocidos, que no necesitan ser explicados aquí de forma detallada. Como polímeros conocidos adecuados para ser utilizados en composiciones de laca base se mencionan: polímeros acrílicos, polímeros vinílicos, poliuretanos, policarbonatos, poliésteres, alquidas y polisiloxanos. Los polímeros preferentes incluyen polímeros acrílicos y poliuretanos. De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, la composición de laca base también contiene un polímero acrílico carbamato funcional. Los polímeros de laca base pueden ser termoplásticos, pero preferentemente son reticulables y comprenden uno o más tipos de grupos funcionales reticulables. Como ejemplos de grupos de este tipo se mencionan: grupos hidroxilo, isocianato, amino, epóxido, acrilato, vinilo, silano y acetoacetato. Estos grupos se pueden enmascarar o bloquear de tal modo que sólo se desbloqueen y estén disponibles para la reacción de reticulación bajo las condiciones de endurecimiento deseadas, por regla general a temperaturas elevadas. Como grupos funcionales reticulables son adecuados, entre otros, los grupos hidroxilo, epóxido, ácido, anhídrido, silano y acetoacetato. Los grupos funcionales reticulables preferentes incluyen grupos funcionales hidroxilo y grupos funcionales amino.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la laca base tiene una composición que plantea problemas de compatibilidad especiales con las composiciones de laca transparente del estado actual de la técnica posteriormente aplicadas. Como ejemplos de composiciones de laca base de este tipo se mencionan en particular lacas base acuosas o con contenido en disolventes con resinas aminoplásticas de alta funcionalidad imino. Se ha comprobado que es difícil lograr una adherencia intermedia deseable entre las lacas base de resinas aminoplásticas de alta funcionalidad imino y las composiciones de laca transparente aplicadas posteriormente. Otra formulación de laca base que plantea dificultades con respecto a la compatibilidad con las lacas transparentes consiste en las composiciones de laca base con aminas terciarias, sobre todo las lacas base acuosas con aminas terciarias, como agente de salificación para resinas dispersas de forma aniónica. Se ha comprobado que las lacas transparentes aplicadas después sobre estas lacas base con contenido en aminas terciarias frecuentemente forman arrugas durante el endurecimiento. Este efecto es especialmente conocido en aquellos casos en los que en la laca transparente se utiliza una resina aminoplástica de bajo contenido imino.

Los polímeros de laca base pueden ser autorreticulables o pueden requerir un reticulante independiente reactivo con los grupos funcionales del polímero. Cuando el polímero contiene por ejemplo grupos funcionales hidroxilo, el reticulante puede consistir en una resina aminoplástica, isocianato e isocianatos bloqueados (incluyendo isocianuratos), y también reticulantes con funcionalidad ácido o anhídrido.

ES 2 295 343 T3

Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar sobre los artículos deseados mediante diversos métodos bien conocidos. Estos incluyen, por ejemplo, aplicación por pulverización, por inmersión, a rodillo o por cortina. Para las chapas de carrocería de automóvil es preferente la aplicación por pulverización.

5 La composición según la invención se puede aplicar sobre los sustratos más diversos, en particular sobre aquellos que normalmente se pueden encontrar en la industria del transporte/del automóvil. Ejemplos ilustrativos incluyen, en particular, sustratos metálicos tales como acero, aluminio y diversas aleaciones, plásticos flexibles, plásticos rígidos y materiales plásticos compuestos.

10 Preferentemente, las composiciones de revestimiento aquí descritas se someten a las condiciones necesarias para endurecer las capas de laca. Aunque se pueden utilizar diversos métodos de endurecimiento, es preferente el endurecimiento térmico. De forma totalmente preferente, el endurecimiento se lleva a cabo exclusivamente mediante la aplicación de calor. En general, para ello el artículo revestido se expone a temperaturas elevadas proporcionadas principalmente por fuentes de calor radiantes. Las temperaturas de endurecimiento varían en función de los grupos de bloqueo particulares utilizados en los reticulantes, no obstante suelen oscilar entre 90°C y 180°C. Los primeros compuestos según la invención preferentemente son reactivos incluso a temperaturas de endurecimiento relativamente bajas. En consecuencia, de acuerdo con una forma de realización preferente, en caso de un sistema catalizado por ácido bloqueado la temperatura de endurecimiento oscila entre 115°C y 150°C, y de forma especialmente preferente entre 115°C y 140°C. En el caso de un sistema catalizado por ácido no bloqueado, la temperatura de endurecimiento oscila preferentemente entre 80°C y 100°C. El tiempo de endurecimiento varía dependiendo de los componentes utilizados en cada caso y de parámetros físicos tales como el espesor de capa. No obstante, los tiempos de endurecimiento típicos oscilan entre 15 y 60 minutos, y preferiblemente entre 15 y 25 minutos en caso de sistemas catalizados por ácido bloqueado y entre 10 y 20 minutos en caso de sistemas catalizados por ácido no bloqueado.

25 Se preparó una laca transparente basada en una resina aminoplástica carbamato funcional y de alta funcionalidad imino de acuerdo con la Tabla 1.

TABLA 1

30

Resina acrílica carbamato funcional ¹	46,29%
Melamina polimérica de alta funcionalidad imino ²	17,87%
DDBSA bloqueado con amina no terciaria	1,20%
Aditivo de nivelación ³	0,40%
Aditivo de nivelación ⁴	0,025%
Absorbente UV ⁵	3,00%
HALS ⁶	1,50%
Isocianato bloqueado ⁷	5,00%
Agente auxiliar de reología ⁸	1,25%
Plastificante ⁹	5,28%

50

¹ De acuerdo con la solicitud de patente US 09/677,063

² Resimene® BM-9539

³ Silwet® L7604

55

⁴ Disparlon® LC-955

⁵ Tinuvin® 400

⁶ Sanduvor® 3058

60

⁷ Desmodur® TP LS 2253

⁸ 3,45% cristales de diurea en resina acrílica con funcionalidad de carbamato

⁹ Pripol® 2033

65

ES 2 295 343 T3

Ejemplos 2 y 3

5 Para el Ejemplo 2, la composición de laca transparente del Ejemplo 1 se combinó con dimetil-AMP, una amina terciaria, en forma de su base libre, en una cantidad de entre el 0,25 y el 0,5% con respecto a la proporción total de sustancias no volátiles de los componentes filmógenos de la composición.

10 Para el Ejemplo 3 se preparó una composición de laca transparente como en el Ejemplo 1, pero utilizando otro DDBSA bloqueado con amina no terciaria. Esta composición de laca transparente se combinó con dimetil-AMP en forma de su base libre en las cantidades utilizadas en el Ejemplo 2.

15 Para la evaluación del aspecto, todas las muestras de laca transparente se pulverizaron sobre una laca base acuosa metálica de estaño basada en acrílico/resina aminoplástica de alta funcionalidad imino, que se puede adquirir comercialmente de BASF Corporation, Southfield, MI, USA, bajo la denominación E211KW045S. La laca base se pulverizó sobre chapas de acero electrorrevestidas y fosfatadas y se ventiló durante 10 minutos a 60°C (140°F). Después, se aplicaron por pulverización las muestras de laca transparente y se ventilaron durante 10 minutos a temperatura ambiente. A continuación, los revestimientos compuestos laca de color-laca transparente se endurecieron durante 20 minutos a 135°C (275°F) (temperatura del metal).

20 Se prepararon chapas para evaluar la formación de burbujas como las chapas para evaluar el aspecto, pero las muestras de laca transparente se pulverizaron en cuña de tal modo que el espesor de película mayor se encontraba en la parte inferior de la chapa e iba disminuyendo hasta su valor mínimo en el extremo superior de la misma. Las chapas se ventilaron durante 10 minutos a temperatura ambiente y se cocieron durante 30 minutos a 135°C (275°F).

25 La evaluación de los valores de aspecto horizontal y vertical se llevó a cabo utilizando un medidor Autospec™ modelo QMS BP, de Antospect, Ann Arbor, MI, USA. El valor Autospec refleja el brillo (BRILLO), la DOI (DORI) y las irregularidades superficiales (OPEEL). El índice Autospec "COMB" indicado es el promedio de las tres lecturas.

30

(Tabla pasa a página siguiente)

35

40

45

50

55

60

65

TABLA 2

	HORIZONTAL			VERTICAL					
	BRILLO	DORI	OPEEL	COMB	BRILLO	DORI	OPEEL	COMB	BURBUJAS
DDBSA bloqueado con amina no terciaria	18,5	32,4	29,7	29,0	27,3	39,3	42,7	39,2	-
DDBSA bloqueado con amina no terciaria + 0,25% DMAPM	33,5	44,0	51,8	46,3	41,2	51,3	56,6	52,5	-
DDBSA bloqueado con amina no terciaria + 0,50% DMAPM	45,2	55,0	67,0	59,6	48,5	58,3	59,0	57,2	-
DDBSA bloqueado con amina no terciaria	36,4	46,0	52,2	47,7	40,8	50,6	53,1	50,3	1,5
DDBSA bloqueado con amina no terciaria + 0,25% DMAPM	59,0	66,5	74,2	69,2	47,4	57,1	59,6	56,9	1,9
DDBSA bloqueado con amina no terciaria + 0,50% DMAPM	55,0	62,5	70,7	65,5	45,5	55,1	58,5	55,4	1,9

ES 2 295 343 T3

Se puede observar que los revestimientos compuestos laca de color-laca transparente producidos según la invención proporcionan mejoras de todos los aspectos de la apariencia. Además se puede ver que también se logran mejoras en la resistencia frente a la formación de burbujas debida a los disolventes.

5 Ejemplo 4

Se preparó una composición de laca transparente de acuerdo con la Tabla 3.

10 TABLA 3

15	Resina acrílica con funcionalidad carbamato ¹⁰	30,77%
	Poliéster de carbamato	21,11%
	Melamina polimérica ¹¹	29,85%
20	DDBSA bloqueado con amina no terciaria	1,20%
	Aditivo de nivelación ¹²	0,40%
	Aditivo de nivelación ¹³	0,025%
25	Absorbente UV ¹⁴	3,00%
	HALS ¹⁵	1,50%
	Isocianato bloqueado ¹⁶	5,00%
30	Agente auxiliar de reología ¹⁷	1,25%
	Plastificante ¹⁸	5,56%
	¹⁰ De acuerdo con la solicitud de patente US 09/677,063	
35	¹¹ Resimene BM-9539	
	¹² Silwet L7604	
	¹³ Disparlon LC-955	
40	¹⁴ Tinuvin 400	
	¹⁵ Sanduvor 3058	
	¹⁶ Desmodur® TP LS 2253	
45	¹⁷ Cristales de diurea en resina con funcionalidad carbamato	
	¹⁸ Pripol® 2033	

50 Esta laca transparente se combinó con un 0,64% de la amina terciaria N,N-dimetildodecilamina. Se prepararon chapas de acuerdo con los Ejemplos 2 y 3. La evaluación de la resistencia al rayado se llevó a cabo de acuerdo con el Ford Laboratory Test Method BI 161-01, al que se hace aquí referencia de forma explícita en todo su alcance. El aspecto se evaluó de acuerdo con los Ejemplos 2 y 3.

55

60

65

TABLA 4

	HORIZONTAL			VERTICAL			RESISTENCIA AL RAYADO
	BRILLO	DORI	OPEEL	BRILLO	DORI	OPEEL	
1,2% DDBSA bloqueado con amina no terciaria	25,8	38,2	44,1	28,1	41,2	46,2	63,9%
1,2% DDBSA bloqueado con amina no terciaria + 0,64% N,N-dimetildodecilamina	51,6	61,8	71,9	40,9	54,3	60,5	83,6%

Se puede observar que la composición de laca transparente según la invención mejora de la compatibilidad, el aspecto y la resistencia al rayado.

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento endurecible que contiene

(A) un componente filmógeno que incluye

(a) uno o más componentes que contienen hidrógeno activo y

(b) uno o más endurecedores que comprenden como mínimo una resina aminoplástica (bi) con 0,5 a 3,5 mol de NH por mol de resina aminoplástica (bi),

(B) un catalizador ácido bloqueado con un agente de bloqueo que no es una amina terciaria, y

(C) una amina terciaria volátil presente en una cantidad entre el 10 y el 150% en peso, con respecto al agente de bloqueo.

2. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque como mínimo un componente con contenido en hidrógeno activo (a) y como mínimo un endurecedor (b) reaccionan formando un enlace uretano.

3. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el compuesto que contiene hidrógeno activo (a) o los compuestos que contienen hidrógeno activo (a) incluyen un compuesto del grupo consistente en compuestos con funcionalidad carbamato, compuestos con funcionalidad OH, compuestos con funcionalidad carbamato e hidrógeno y mezclas de los mismos.

4. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 3, **caracterizada** porque el compuesto con contenido en hidrógeno activo (a) o los compuestos con contenido en hidrógeno activo (a) incluyen compuestos con funcionalidad carbamato.

5. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 3, **caracterizada** porque el compuesto con contenido en hidrógeno activo (a) o los compuestos con contenido en hidrógeno activo (a) incluyen compuestos con funcionalidad hidroxilo.

6. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 3, **caracterizada** porque el compuesto con contenido en hidrógeno activo (a) o los compuestos con contenido en hidrógeno activo (a) incluyen una mezcla de compuestos con funcionalidad carbamato y compuestos con funcionalidad hidroxilo.

7. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el endurecedor (b) o los endurecedores (b) consisten en como mínimo un endurecedor aminoplástico (bi) con 0,5 a 3,5 mol de NH por mol de endurecedor.

8. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el endurecedor (b) o los endurecedores (b) incluyen una resina con funcionalidad isocianato.

9. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la como mínimo una resina aminoplástica (bi) presenta de 1,0 a 3,5 mol de NH por mol de resina aminoplástica (bi).

10. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la como mínimo una resina aminoplástica (bi) presenta de 1,5 a 2,5 mol de NH por mol de resina aminoplástica (bi).

11. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 10, **caracterizada** porque la como mínimo una resina aminoplástica (bi) consiste en una resina aminoplástica monomérica.

12. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el catalizador ácido bloqueado (B) incluye (Bi) uno o más ácidos fuertes con un pK_a inferior o igual a 2,5 y (Bii) un agente de bloqueo que no consiste en una amina terciaria.

13. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 12, **caracterizada** porque el ácido fuerte o los ácidos fuertes (Bi) se seleccionan de entre el grupo consistente en DNNSA, DNNSA, DDBSA, p-TSA y mezclas de los mismos.

14. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 12, **caracterizada** porque el agente de bloqueo (Bii) se selecciona de entre el grupo formado por donantes de pares de electrones no consistentes en aminas terciarias.

15. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 14, **caracterizada** porque el agente de bloqueo (Bii) se selecciona de entre el grupo formado por aminas primarias, aminas secundarias y mezclas de las mismas.

ES 2 295 343 T3

16. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la amina terciaria (C) presenta un punto de ebullición de 100 a 180°C.

5 17. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 16, **caracterizada** porque la amina terciaria (C) presenta un punto de ebullición de como mínimo 200°C.

18. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 17, **caracterizada** porque la amina terciaria (C) presenta un punto de ebullición de 200 a 260°C.

10 19. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 1, **caracterizada** porque incluye la amina terciaria (C) en una cantidad del 20 al 110% en peso, con respecto al agente de bloqueo.

15 20. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 19, **caracterizada** porque incluye la amina terciaria (C) en una cantidad del 30 al 100% en peso, con respecto al agente de bloqueo.

21. Composición de revestimiento endurecible según la reivindicación 20, **caracterizada** porque incluye la amina terciaria (C) en una cantidad del 30 al 80% en peso, con respecto al agente de bloqueo.

20 22. Procedimiento para producir una película endurecida con resistencia al rayado mejorada, **caracterizado** porque se aplica una composición de revestimiento sobre un sustrato, con lo que se obtiene un sustrato revestido, conteniendo la composición de revestimiento

(A) un componente filmógeno que incluye

25 (a) uno o más componentes que contienen hidrógeno activo y

(b) uno o más endurecedores que comprenden como mínimo una resina aminoplástica (bi) con 0,5 a 3,5 mol de NH por mol de resina aminoplástica (bi),

30 (B) un catalizador ácido bloqueado con un agente de bloqueo que no es una amina terciaria, y

(C) una amina terciaria presente en una cantidad entre el 30 y el 100% en peso, con respecto al agente de bloqueo,

35 y el sustrato revestido se endurece térmicamente, con lo que se obtiene una película endurecida sobre el sustrato.

23. Procedimiento para producir un sustrato provisto de un revestimiento multicapa con un aspecto esencialmente libre de arrugas y con una resistencia al rayado mejorada, **caracterizada** porque

40 sobre un sustrato se aplica una primera composición de revestimiento, con lo que se obtiene un sustrato con un primer revestimiento, conteniendo la primera composición de revestimiento una amina terciaria, y

sobre el sustrato con el primer revestimiento se aplica una segunda composición de revestimiento, con lo que se obtiene un sustrato con un segundo revestimiento, conteniendo la composición de revestimiento

45 (A) un componente filmógeno que incluye

(a) uno o más compuestos que contienen hidrógeno activo y

50 (b) uno o más endurecedores que comprenden como mínimo una resina aminoplástica (bi) con 0,5 a 3,5 mol de NH por mol de resina aminoplástica (bi),

(B) un catalizador ácido bloqueado con un agente de bloqueo que no es una amina terciaria, y

55 (C) una amina terciaria presente en una cantidad entre el 30 y el 100% en peso, con respecto al agente de bloqueo,

y el sustrato con el segundo revestimiento se endurece, con lo que se obtiene un sustrato provisto de un revestimiento multicapa con un aspecto esencialmente libre de arrugas.

60

65