



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 244**

51 Int. Cl.:
C09D 175/04 (2006.01)
C08L 75/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06011177 .0**
96 Fecha de presentación : **31.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1731582**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.12.2006**

54 Título: **Agentes de recubrimiento que contienen oligocarbonato para lacas de recubrimiento resistentes a los arañazos.**

30 Prioridad: **10.06.2005 DE 10 2005 026 863**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
28.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
28.07.2011

73 Titular/es: **BAYER MATERIALSCIENCE AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Hofacker, Steffen;**
Wamprecht, Christian;
Mechtel, Markus y
Yuva, Nusret

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 363 244 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

Agentes de recubrimiento que contienen oligocarbonato para lacas de recubrimiento resistentes a los arañazos

La presente invención trata de nuevos agentes de recubrimiento fabricados a partir de poliisocianatos, olicarbonatopolioles alifáticos y poliacrilatopolioles, de un procedimiento para su producción y de su uso para la fabricación de recubrimientos.

Las lacas de recubrimiento resistentes a los arañazos, sobre todo en el ámbito de las lacas de recubrimiento de automóviles, así como de las lacas de reparación de automóviles, resultan de gran interés desde hace ya muchos años. Además de la característica de que las lacas de recubrimiento de este tipo deben mostrar una propensión baja a los arañazos, por ejemplo en un túnel de lavado de automóviles, también se exige el requisito de que este sistema de lacado ofrezca una resistencia considerable a los disolventes y a los ácidos.

Así, sobre todo durante los últimos años, se han impuesto en el mercado sistemas de poliuretano de dos componentes que se caracterizan sobre todo por las altas resistencias que presentan a los disolventes y sustancias químicas, a la vez que por una alta resistencia a los arañazos y una resistencia excepcional a las condiciones meteorológicas.

A menudo se usan poliácridatos, dado el caso, mezclados con poliésteres, como aglutinantes de base polioliol, en estos sistemas. Como agentes reticulantes sirven principalmente poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos a base de diisocianato de hexametileno e diisocianato de isoforona.

Estos agentes de recubrimiento a base de poliuretano de dos componentes han alcanzado un nivel general de propiedades muy bueno, aunque se observa frecuentemente, sobre todo en el caso de los tonos de color oscuros, que la laca transparente, tras pasar por ciclos de lavado frecuentes en los túneles de lavado, se araña. Si, en función del ajuste de la elasticidad de la capa de laca, se vuelven a producir, con el paso del tiempo, los arañazos, se habla del denominado reflujo. Sin embargo, si, para el perfeccionamiento del comportamiento del reflujo, se aumenta la elasticidad de la capa de laca transparente, entonces la laca pierde dureza de superficie y empeoran, sobre todo, la resistencia a los disolventes y a las sustancias químicas, en particular la resistencia a los ácidos [Editorial Carl Hanser, Munich, MO Metalloberfläche 54 (2000) 60-64]. Así, en el estado de la técnica hay esfuerzos para perfeccionar la resistencia a los arañazos de las lacas de PUR de 2C mediante el incremento de la elasticidad de los componentes de polioliol, principalmente mediante las combinaciones de poliácridatos y poliésteres elásticos.

El documento DE-A 198 24 118 describe aglutinantes pobres en disolventes, a base de poliéster-acrilato, que se pueden endurecer con di- y/o poliisocianatos, para producir recubrimientos de secado rápido con una buena adherencia. Sin embargo, debido a la gran proporción de poliéster presente, estos sólo muestran una resistencia insuficiente a los ácidos, y no resultan apropiados para su uso en lacas de recubrimiento de automóviles.

El documento WO 96/20968 describe un agente de recubrimiento para automóviles y camiones que contiene un poliácridato a base de monómeros de (met)acrilato cicloalifáticos sustituidos con alquilo o monómeros de vinilo aromáticos sustituidos con alquilo, un oligoéster multihidroxifuncional y un poliisocianato. Puesto que los oligoésteres muestran, no obstante, de una forma condicionada por la fabricación, además de grupos hidroxilo primarios, un gran número de grupos hidroxilo secundarios, y que para el agente de recubrimiento de baja viscosidad ($< 3000 \text{ mPa}\cdot\text{s} / 23 \text{ }^\circ\text{C}$) se deben usar cantidades muy elevadas de estos ésteres ($> 60 \%$ en peso, referido a la formulación global), éstos sólo se endurecen muy lentamente y en presencia de temperaturas muy altas, de modo que no resultan apropiados para los sustratos sensibles a la temperatura.

El documento EP-A 0 896 991 describe agentes de recubrimiento a base de mezclas de poliácridato y poliéster con proporciones de poliéster de $\leq 10 \%$ en peso e índices de hidroxilo de 40 a 125 mg KOH/g. Debido a la densidad de reticulación reducida resultante, las lacas de PUR producidas a partir de éstos no muestran disolventes ni sustancias químicas suficientes. Además, la viscosidad con valores de 3000 a 5000 mPa·s / 23 °C con un contenido sólido del 70 % en peso, es demasiado alta para la formulación de lacas de PUR ricas en contenidos sólidos.

En el estado de la técnica, así como en los documentos EP 1 101 780 A, EP 819 710 A y EP 778 298 A, a menudo se menciona, generalmente, el uso de mezclas de poliácridatos con otros polioles, como poliésteres y/o policarbonatos como aglutinante a base de polioliol y correactante para reticulantes de poliisocianato en las lacas de PUR de 2C, sin, no obstante, entrar en detalles acerca de las ventajas especiales de estas mezclas. Además, no se ha realizado ninguna indicación acerca de la composición cuantitativa ni del peso molecular y la funcionalidad de OH del policarbonatopoliole de este sistema de mezclas.

Así, ha sido objetivo de la presente invención facilitar nuevos agentes de recubrimiento que muestren una mejora de la resistencia a los arañazos sin que, de este modo, se influya negativamente en la resistencia a los ácidos y a los disolventes de los sistemas de lacas de recubrimiento.

Se ha descubierto que, con el uso de oligocarbonatopolioles en una combinación determinada con poliácridatopolioles y poliisocianatos, se pueden producir agentes de recubrimiento que muestren una resistencia a los arañazos significativamente mejorada, con un perfeccionamiento simultáneo de las resistencias a los disolventes y a los ácidos.

Así, son objeto de la invención los agentes de recubrimiento que contienen

A) Un componente de polioliol que conste de

a) del 1 al 50 % en peso de oligocarbonatopolioles alifáticos con un peso molecular numérico medio M_n de 200 a 2 000 g/mol y

b) del 50 al 99 % en peso de poli(acrilato)polioles hidroxifuncionales y

B) uno o más reticulantes de (poli)isocianato reactivos, frente a los grupos OH, con una funcionalidad NCO media $\geq 2,0$.

Las cantidades de a) y b) se siman para dar a este respecto el 100 % en peso.

5 Preferiblemente, en a) se usan oligocarbonatopolioles alifáticos que presentan un peso molecular numérico medio de 200 a 2000 g/mol, con especial preferencia de 200 a 1000 g/mol.

Preferiblemente, en a) se usan oligocarbonatopolioles alifáticos del tipo señalado anteriormente, que muestran una funcionalidad OH de 1,5 a 5, con especial preferencia de 1,7 a 3 y, con muy especial preferencia, de 1,9 a 2,5.

10 Preferiblemente, la cantidad del componente a) alcanza del 1 al 20 % en peso y la del componente b) del 80 al 99 %, con especial preferencia, en a) se usan cantidades del 1 al 10 % en peso y en b) , cantidades del 90 al 99 % en peso.

15 La producción de los oligocarbonatopolioles alifáticos usados en a) puede realizarse mediante la transesterificación de carbonatos de dialquilo monoméricos, como el carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etcétera, con polioles con una funcionalidad OH $\geq 2,0$, como 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, ciclohexanodimetanol, trimetilolpropano, etcétera, y se describe, por ejemplo, en el documento EP 1 404 740 B1, en los ejemplos del 1 al 5, y en el EP 1 477 508 A1, en el ejemplo 3.

Para el agente de recubrimiento acorde a la presente invención se usan preferiblemente oligocarbonatodiolos alifáticos con un peso molecular de 200 a 2000 g/mol a base de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexanodimetanol o sus mezclas.

20 Los poli(acrilato)polioles b) usados se pueden obtener copolimerizados entre sí, según los métodos conocidos por el especialista,

b1) del 0 al 10 % en peso de uno o más polibutadienos funcionales, dado el caso, con un peso numérico molecular medio de 500 a 10.000 g/mol y con una proporción de enlaces dobles vinílicos 1,2 laterales de al menos el 10 % en moles con respecto a todos los enlaces dobles vinílicos del polibutadieno,

25 b2) del 1 al 30 % en peso de uno o varios monómeros aromáticos no saturados, escogidos del grupo de estireno, α metilestireno y viniltolueno,

b3) del 20 al 80 % en peso de uno o más ésteres de hidroxialquilo del ácido acrílico o metacrílico con grupos hidroxilo primarios.

30 b4) del 0 al 30 % en peso de uno o más ésteres cicloalifáticos del ácido acrílico o metacrílico y de los monoalcoholes C₃-C₁₂,

b5) del 10 al 60 % de uno o más ésteres alifáticos del ácido acrílico o metacrílico y de los monoalcoholes C₁-C₈,

b6) del 0,1 al 5 % de uno o más ácidos mono- o dicarboxílicos C₃ - C₇ α,β insaturados o de uno o más hemiésteres del ácido maleico o del ácido fumárico y monoalcoholes C₁ - C₁₄ y

35 b7) del 0 al 30 % en peso de otros compuestos copolimerizables distintos de los compuestos de los componentes b1) a b6),

y siendo la suma del % en peso de los componentes b1) a b7) el 100 % en peso.

Preferiblemente, los copolimerizados del componente b) se componen de

40 b1) del 0,1 al 8 % en peso de uno o más polibutadienos funcionales, dado el caso, con un peso molecular numérico medio de 500 a 5.000 g/mol y con una proporción de enlaces dobles vinílicos 1,2 laterales de al menos un 20 % en moles con respecto a todos los enlaces dobles vinílicos del polibutadieno,

b2) del 2 al 28 % en peso de estireno,

b3) del 25 al 70 % en peso de uno o más compuestos del grupo compuesto por acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y monoacrilato de 1,4-butanodiol,

45 b4) del 0 al 25 % en peso de uno o más ésteres cicloalifáticos del ácido acrílico o metacrílico y de los monoalcoholes C₃-C₁₂,

b5) del 15 al 60 % en peso de uno o más ésteres del ácido acrílico o metacrílico y de los monoalcoholes alifáticos C₁ - C₈,

50 b6) del 0,3 al 4 % en peso de uno o más compuestos del grupo formado por el ácido acrílico, el ácido metacrílico, hemiésteres del ácido maleico y hemiésteres del ácido fumárico de los ácidos correspondientes y de los monoalcoholes C₁ - C₈ y

b7) del 0 al 25 % en peso de uno o más compuestos del grupo compuesto por acrilonitrilo, metacrilonitrilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos C₁ - C₁₀, dado el caso, ramificados, de dialquilo o de dicalquilo del ácido maleico o fumárico y monoalcoholes C₃ a C₈,

y siendo la suma del % en peso de los componentes b1) a b7) el 100 % en peso.

5 De una forma especialmente preferible, los copolimerizados del componente b) se componen de

b1) del 0,2 al 6 % en peso de uno o más polibutadienos funcionales, dado el caso, con un peso molecular numérico medio de 500 a 3.000 g/mol y con una proporción de enlaces dobles vinílicos 1,2 laterales de al menos un 30 % en moles con respecto a todos los enlaces dobles vinílicos del polibutadieno,

b2) del 5 al 25 % en peso de estireno,

10 b3) del 30 al 65 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroximetilo o sus mezclas,

b4) del 0 al 20 % en peso de uno o más compuestos del grupo compuesto por acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,5,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de 4-terc-butilciclohexilo,

15 b5) del 20 al 50 % en peso de uno o más ésteres de ácido acrílico o metacrílico y de monoalcoholes alifáticos C₁ a C₈,

b6) del 0,5 al 3 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o de sus mezclas,

b7) del 0 al 20 % en peso de uno o más compuestos del grupo compuesto por acrilonitrilo, metacrilonitrilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos C₁ - C₁₀, dado el caso ramificados, y ésteres de dialquilo o de dicalquilo del ácido maleico o fumárico y monoalcoholes C₃ a C₈,

20 donde la suma del % en peso de los componentes b1) a b7) asciende al 100 % en peso.

Con muy especial preferencia, los copolimerizados del componente b) se componen de

b1) del 0,4 al 5 % en peso de uno o más polibutadienos funcionales, dado el caso, con un peso molecular numérico medio de 500 a 2.000 g/mol y con una proporción de enlaces dobles vinílicos 1,2 laterales de al menos un 40 % en moles con respecto a todos los enlaces dobles vinílicos del polibutadieno,

25 b2) del 5 al 20 % en peso de estireno,

b3) del 30 al 60 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o sus mezclas,

b4) del 0 al 15 % en peso de uno o más compuestos del grupo compuesto por acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,5,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de 4-terc-butilciclohexilo,

30 b5) del 25 al 45 % en peso de uno o más ésteres de ácido acrílico o metacrílico y de monoalcoholes alifáticos C₁ a C₄,

b6) del 0,5 al 2 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o de sus mezclas,

35 b7) del 0 al 15 % en peso de uno o más compuestos del grupo compuesto por (met)acrilato de hidroxipropilo, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos ramificados C₁ - C₉, dado el caso, y ésteres de dialquilo o de dicalquilo del ácido maleico o fumárico y monoalcoholes C₃ a C₆,

donde la suma del % en peso de los componentes b1) hasta b7) asciende al 100 % en peso.

40 La producción de la resina del componente b) se lleva a cabo mediante la copolimerización de los constituyentes b1) a b7) según los métodos convencionales familiares para el especialista [Houben-Weyl (editor): Methods of Organic Chemistry, cuarta edición, E 20/2. Thieme, Stuttgart 1987, pág 1156], prefiriéndose una polimerización en solución de los componentes a1) a b7) con temperaturas de 140 a 240 °C en presencia de formadores de radicales.

Los monómeros oligómeros b1) a b7) se usan generalmente en las mismas proporciones que las usadas para la polimerización, en las que se integran en el copolímero. Las unidades integradas están distribuidas de una forma esencialmente estadística.

45 Como materiales de partida b1) para los productos de copolimerización b) esenciales para la invención son adecuados, fundamentalmente, todos los polibutadienos con un peso molecular numérico medio de 500 a 10.000 g/mol, que tienen una proporción de enlaces dobles vinílicos en una posición 1,2 lateral de al menos 10 % en moles, preferiblemente de al menos 20 % en moles, con especial preferencia, de al menos 40 % en moles, con respecto a todos los enlaces dobles vinílicos que se encuentran en el polibutadieno.

50 Normalmente, como compuestos del componente b1) se usan mezclas isoméricas de polibutadieno cuyos enlaces dobles vinílicos en la posición 1,2 son del 10 al 90 % en moles, en la posición 1,4-cis y/o 1,4-trans del 10 al 70 % en moles, y en estructuras cíclicas, presentan del 0 al 30 % en moles.

Los polibutadienos usados también pueden portar, eventualmente, grupos funcionales, como por ejemplo, grupos hidroxilo y grupos carboxilo.

Se ofrece una sinopsis de los polibutadienos adecuados del tipo anteriormente señalado en "*Makromoleküle*" ("Macromoléculas"), de H. G. Elias, cuarta edición, editorial Hüthig und Wepf, Basilea, Heidelberg, Nueva York, págs. 676, 744-746, 1012 y siguientes.

La producción de los productos de copolimerización b) puede realizarse en presencia de un disolvente. Para ello, son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, como los alquilbencenos, por ejemplo tolueno, xileno; ésteres, como el acetato de etilo, el acetato de n-propilo, el acetato de isopropilo, el acetato de n-butilo, el acetato de n-hexilo, el acetato de 2-hetilhexilo, el propionato de etilo, el propionato de butilo, el propionato de pentilo, el acetato de éter de monoetilo de etilenglicol, el acetato de éter de metilo correspondiente; éteres, como el éter de monometilo del acetato de etilenglicol, el éter de monoetilo del acetato de etilenglicol y el éter de monobutilo del acetato de etilenglicol; cetonas, como la acetona, la metiletilcetona, la metilisobutilcetona, la metil-n-amilcetona o mezclas del mismo tipo de disolventes.

La producción de los productos de copolimerización b) puede realizarse de forma continua o discontinua.

En una producción continua, se dosifican la mezcla monomérica y el iniciador en un reactor de polimerización, de una manera uniforme y continua, y, al mismo tiempo, se elimina continuamente la cantidad correspondiente del producto de polimerización, de modo que se obtienen productos de copolimerización muy homogéneos.

En una producción discontinua, se dosifican la mezcla monomérica y el reactor, en el reactor de polimerización, con lo que el producto de polimerización se mantiene en el reactor. Para obtener los copolímeros estructurados del modo más homogéneo posible, se dosifican la mezcla monomérica y el iniciador a una velocidad constante en el reactor.

Por copolímero homogéneo, en el sentido de la invención, se entienden los copolimerizados con una distribución estrecha del peso molecular y una baja de heterogeneidad (M_w/M_n) de, preferiblemente, $\leq 2,5$, así como con casi la misma composición monomérica de las cadenas moleculares.

En general, la copolimerización se realiza en un intervalo de temperatura de 40 a 240 °C, preferiblemente de 145 a 220 °C y, de una forma especialmente preferible, de 150 a 200 °C.

La copolimerización se puede realizar, a este respecto, bajo una presión de hasta 1500 kPa.

Los iniciadores se usan en cantidades del 0,05 al 15 % en peso, preferiblemente del 1 al 10 % en peso, especialmente del 2 al 8 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes b1) a b7). Los iniciadores adecuados para la producción de los productos de copolimerización b) son iniciadores por radicales convencionales a base de peróxidos o azoperóxidos, aunque sólo los que poseen, dentro del intervalo de temperatura anteriormente mencionado, un tiempo de semivida lo suficientemente largo para la polimerización, de aproximadamente 5 segundos hasta aproximadamente 30 minutos. Resultan adecuados, por ejemplo, el 2,2'-azobis-(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis-(2-metilbutanonitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-carbonitrilo), peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, acetato de terc-peroxidietilbutilo, isobutirato de terc-peroxibutilo, 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilhexanoato, 1,1-di-terc-butilperociclohexano de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, carbonato de terc-peroxibutiloisopropilbutilo, peroxiacetato de terc-butilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de terc-butilcumilo, peróxido de di-terc-butilo y peróxido de di-terc-amilo.

En una forma de realización especial, se producen los policrilatopoliolos en presencia de al menos uno de los oligocarbonatopoliolos a) según el procedimiento anteriormente descrito. Así, la polimerización puede efectuarse tanto en ausencia de disolventes orgánicos, donde el oligocarbonatopoliol representa el medio de reacción para la polimerización radicalica, como también en mezclas de disolventes orgánicos y oligocarbonatopoliolos a).

En los reticulantes de (poli)isocianato B) reactivos frente a los grupos OH se trata de poliisocianatos discrecionales conformados a partir de, al menos, dos diisocianatos, y producidos mediante la modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con una estructura de uretdiona, isocianurato, alofanato, biuret, iminooxadiazindiona y/o oxadiazintriona, como se ha descrito, por ejemplo, en J. Prakt. Chem. 336 (1994) 185 - 200, los documentos DE-A 16 70 666, 19 54 093, 24 14 413, 24 52 532, 26 41 380, 37 00 209, 39 00 053 y 39 28 503 o las EP-A 336 205, 339 396 y 798 299, a modo de ejemplo.

Son diisocianatos apropiados para la producción de estos poliisocianatos todos los diisocianatos del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol, accesibles mediante la fosgenación o, mediante procedimientos exentos de fosgenos, por ejemplo mediante la disociación térmica de uretano, con grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente como 1,4-diisocianatobutano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforóndiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano, 1-isocianato-1-metil-4(3)isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norbornano, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianatonaftaleno o mezclas discrecionales de estos diisocianatos.

Preferiblemente, se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo señalado con grupos isocianato unidos únicamente alifática y/o cicloalifáticamente.

Con muy especial preferencia, son poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano.

Así, además, es posible usar los denominados poliisocianatos y/o isocianatos bloqueados, preferiblemente poliisocianatos y/o mezclas de poliisocianatos bloqueados, con muy especial preferencia poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos bloqueados con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

- 5 El bloqueo de los (poli)isocianatos para una protección temporal de los grupos isocianato es un método de trabajo que se conoce desde hace mucho tiempo y se describe, por ejemplo, en Houben Weyl, "*Methoden der organischen Chemie*" ("Métodos de la química orgánica") XIV/2, pág 61-70.

10 Como agente de bloqueo, se consideran todos los componentes que se pueden disociar al calentar el (poli)isocianato bloqueado, dado el caso, en ausencia de un catalizador. Son agentes de bloqueo adecuados, por ejemplo, aminas con impedimento estérico, como diciclohexilamina, la diisopropilamina, la N-terc-butil-N-bencilamina, la caprolactama, la butanonoxima, los imidazoles con todos los patrones de sustitución posibles, los pirazoles, como el 3,5-dimetilpirazol, los triazoles y tetrazoles, del mismo modo que los alcoholes como el isopropanol y el etanol. Además, también existe la posibilidad de bloquear el grupo isocianato de tal modo que, en una reacción subsiguiente, no se disocie el agente de bloqueo, sino que el estado intermedio formado de manera intermedia reaccione. Este es especialmente el caso del éster de etilo del ácido ciclopentanon-2-carboxílico, que, en la reacción térmica de reticulación, reacciona completamente integrándose en la red polimérica y no vuelve a disociarse.

15 Especialmente en el uso de los poliisocianatos bloqueados, se pueden usar, del mismo modo, otros compuestos reactivos que muestran grupos reactivos frente a los grupos OH o NH, como componentes reticulantes adicionales, además de los componentes B). Por ejemplo, estos son resinas aminoplásticas.

20 Como resinas aminoplásticas se consideran los productos de condensación conocidos en la tecnología de lacas, de melamina y formaldehído, o urea y formaldehído. Aquí resultan adecuados todos los condensados de melamina y formaldehído habituales con o sin monoalcoholes saturados de 1 a 4 átomos de carbono. En el caso del uso conjunto de otros componentes reticulantes, se debe ajustar correspondientemente la cantidad al aglutinante con grupos hidroxilo reactivos frente a NCO.

25 Como catalizadores para la reacción de los componentes A) con el componente B) para la producción de los agentes de recubrimiento acordes a la invención, se pueden usar catalizadores como los componentes organometálicos de uso en el comercio, de los elementos aluminio, estaño, cinc, titanio, manganeso, hierro, bismuto o también circonio, como el laurato de dibutilestaño, el octoato de cinc, el tetraisopropilato de titanio. Además, también son adecuadas, sin embargo, las aminas terciarias, como por ejemplo el 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano.

30 Además, es posible acelerar la transformación del componente B) con el componente A), realizando el curado a temperaturas entre los 20 y los 200 °C, preferiblemente entre 60 y 180 °C, con especial preferencia entre 70 y 150 °C.

35 Además de la mezcla de polioles A) esencial para la invención, también se pueden usar otros compuestos polihidroxilíficos orgánicos o diluyentes amínicos reactivos conocidos por el especialista de la tecnología de lacas de poliuretano.

40 En estos otros compuestos polihidroxilíficos, se puede tratar de los poliésterpolioles convencionales, poliéterpolioles, poliuretanopolioles, o de otros policarbonatopolioles y poliacrilato que no se han descrito hasta el momento. Preferiblemente, como compuestos polihidroxilíficos orgánicos adicionales, siempre que éstos se usen además del componente de poliol A) esencial para la invención, se utilizan los poliésterpolioles conocidos y/o los poliéterpolioles del estado de la técnica. En el diluyente reactivo amínico, se puede tratar de productos con grupos amino bloqueados, como aldaminas o cetaminas, o de los que muestran grupos amino libres, aunque atenuados en su reactividad, como los ésteres de ácido aspártico. Por lo general, los diluyentes amínicos reactivos muestran más de un grupo amino (bloqueado), de modo que, durante la reacción de reticulación, contribuyen a la estructuración de la red de la película de lacado.

45 En caso de que, además de los componentes de poliol A) acordes a la invención, se usen otros compuestos polihidroxilíficos o diluyentes amínicos reactivos del tipo señalado anteriormente, la proporción de estos compuestos reactivos frente a los isocianatos adicionales alcanza un máximo del 50 % en peso, preferiblemente un máximo del 30 % en peso, con respecto a la cantidad del componente A) esencial para la invención. Preferiblemente, sin embargo, se usa el componente de poliol A) esencial para la invención como único componente de poliol en el agente de recubrimiento acorde a la invención.

50 La proporción del componente B) respecto al componente A) y, dado el caso, otros reticulantes y aceleradores del endurecimiento, se dimensiona a este respecto de tal modo que resulte una relación NCO/OH de los grupos NCO libres y, dado el caso, bloqueados, con respecto a los grupos reactivos frente al isocianato, de 0,3 a 2, preferiblemente de 0,4 a 1,5, con especial preferencia de 0,5 a 1,2.

55 En los agentes de recubrimiento esenciales para la invención, también se pueden usar conjuntamente, además de los componentes esenciales para la invención A) y B), de la tecnología de recubrimientos convencionales, coadyuvantes, como pigmentos orgánicos o inorgánicos, otros agentes fotoprotectores orgánicos, capturadores de radicales, o aditivos de lacas, como agentes de dispersión, agentes de nivelación, espesantes, antiespumantes y otros coadyuvantes, agentes adhesivos, fungicidas, bactericidas, estabilizadores o inhibidores y otros catalizadores.

60 Los agentes de recubrimiento acordes a la invención se usan preferiblemente en el ámbito de la pintura plástica, de la pintura industrial en general, del lacado de grandes vehículos, de la pintura de reparación de vehículos, de la primera pintura del vehículo, del recubrimiento de suelos y/o del barnizado de maderas/muebles.

65

También son objeto, por consiguiente, los recubrimientos y sustratos recubiertos que se obtienen usando los agentes de recubrimiento acordes a la invención.

Ejemplos:

5 Desmophen[®] A 870: poliacrilato que contiene grupos hidroxilo de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania; aproximadamente al 70 % en acetato de butilo, con un contenido de hidroxilo, acorde a la norma DIN 53 240/2, de aproximadamente un 2,95 %.

Desmophen[®] VP LS 2971: Desmophen con poliéster elastificante, que contiene grupos hidroxilo, de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania; aproximadamente al 80 % en acetato de butilo, con un contenido de hidroxilo, acorde a la norma DIN 53 240/2, de aproximadamente un 3,8 %.

10 Desmodur[®] N 3600: poliisocianurato alifático de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania; 100 % en peso, con un contenido de NCO, acorde a la norma DIN EN ISO 11909, del 23 % en peso.

Desmodur[®] N 3390 BA: poliisocianurato alifático de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania; al 90 % en peso en n-acetato de butilo, con un contenido de NCO, acorde a la norma DIN EN ISO 11909, de un 19,6 % en peso.

15 La determinación del índice de hidroxilo (índice de OH) se realizó acorde a la norma DIN 53240-2.

La determinación de la viscosidad se realizó mediante el viscosímetro rotacional "RotoVisco 1" de la empresa Haake, Alemania, acorde a la norma DIN EN ISO 3219.

La determinación del índice de ácido se realizó acorde a la norma DIN EN ISO 2114.

La determinación del índice colorimétrico (APHA) se realizó acorde a la DIN EN 1557.

20 **Ejemplo 1 Preparación de un oligocarbonatodiol alifático a base de 1,6-hexanodiol con un peso molecular numérico medio de 1000 g/mol**

En un reactor a presión de 5 litros con cabeza de destilación, agitador y recipiente, se añaden 2943 g de 1,6-hexanodiol con 0,7 g de acetilacetato de iterbio (III), así como 1051 g de carbonato de dimetilo a 80 °C. A continuación, se calienta, en una atmósfera de nitrógeno, la mezcla de reacción, durante 2 horas, a 150 °C, y luego se mantiene ahí durante 2 horas, bajo agitación y reflujo, aumentando la presión a 390 kPa (absolutos). Después, el producto de disociación metanol, en mezcla con el carbonato de dimetilo, se separa mediante destilación, bajándose la presión continuamente, durante las siguientes 4 horas, a 220 kPa total. A continuación, finaliza el proceso de destilación, y se bombean otros 1051 g de carbonato de dimetilo a 150 °C, hacia la mezcla de reacción, y ahí se mantiene durante 2 horas, bajo agitación y reflujo, aumentando la presión a 390 kPa (absolutos). A continuación, se separa nuevamente el producto de disociación metanol en la mezcla con carbonato de dimetilo, mediante destilación, reduciéndose la presión continuamente a, en total, 220 kPa. A continuación, finaliza el proceso de destilación, y se bombean otros 841 g de carbonato de dimetilo a 150 °C, hacia la mezcla de reacción, y ahí se mantiene durante 2 horas, bajo agitación y reflujo, aumentando la presión a 350 kPa (absolutos). A continuación, se separa nuevamente el producto de disociación metanol en la mezcla con carbonato de dimetilo, mediante destilación, reduciéndose la presión, durante 4 horas, hasta llegar a presión normal. Inmediatamente después, la mezcla de reacción se calienta, durante dos horas, a 180 °C, y se mantiene bajo agitación a esta temperatura. A continuación, la temperatura se reduce a 130 °C y se encauza una corriente de nitrógeno (5 l/h) por la mezcla de reacción, mientras que la presión se reduce a 2 kPa. Luego, la temperatura se aumenta durante 4 horas a 180 °C, y se mantiene ahí durante 6 horas. Así, se realiza la otra separación del metanol en la mezcla con carbonato de dimetilo, de la mezcla de reacción.

Tras la ventilación y el enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se obtiene un oligocarbonatodiol transparente, ceroso, con las siguientes características:

$M_n = 1035$ g/mol; índice de OH= 108,2 mg KOH/g; viscosidad: 510 mPa·s a 75 °C.

45 **Ejemplo 2 Preparación de un oligocarbonatodiol alifático a base de 3-Metil-1,5-pentanodiol con un peso molecular numérico medio de 650 g/mol**

El mismo procedimiento que en el ejemplo 1, donde, en lugar de 1,6-hexanodiol, se añaden 34092 g de 3-metil-1,5-pentanodiol y 8,0 g de acetilacetato de iterbio (III) en un recipiente a presión de 60 l, y se añade carbonato de dimetilo en tres fases, dos de las cuales, con 10223 g, y la otra, con 7147 g

50 Se obtiene un oligocarbonatodiol incoloro, líquido, con las siguientes características: $M_n = 675$ g/mol; índice de OH = 166,0 mg KOH/g; viscosidad: 4146 mPa·s a 23 °C.

Ejemplo 3

Preparación de un oligocarbonatodiol alifático a base de ciclohexanodimetanol con un peso molecular numérico medio de 500 g/mol

55 El mismo procedimiento que en el ejemplo 1, donde, en lugar de 1,6-hexanodiol, se añaden 3119 g de ciclohexanodimetanol y de carbonato de dimetilo, en tres fases, dos de las cuales con 659 g, y la otra con 527 g

Se obtiene un oligocarbonatodiol incoloro, líquido, con las siguientes características: $M_n = 518$ g/mol; índice de OH = 216,4 mg KOH/g; viscosidad: 5700 mPa·s a 75 °C.

Ejemplo 4**Preparación de un oligocarbonatodiol alifático a base de ciclohexanodimetanol con un peso molecular de 650 g/mol**

5 El mismo procedimiento que en el ejemplo 1, donde, en lugar de 1,6-hexanodiol, se añaden 2018 g de ciclohexanodimetanol y carbonato de dimetilo en tres fases, dos de las cuales con 1101 g, y la otra con 881 g

Se obtiene un oligocarbonatodiol incoloro, líquido, con las siguientes características: $M_n = 625$ g/mol; índice de OH = 179,3 mg KOH/g; viscosidad: 14000 mPa·s a 75 °C.

Ejemplo 5 Preparación de un oligocarbonatodiol alifático a base de 3-metil-1,5-pentanodiol con un peso molecular numérico medio de von 500 g/mol

10 El mismo procedimiento que en el ejemplo 1, donde, en lugar de 1,6-hexanodiol, se añaden 3018 g de 3-metil-1,5-pentanodiol y de carbonato de dimetilo, en tres fases, dos de las cuales con 835 g, y la otra con 668 g

Se obtiene un oligocarbonatodiol incoloro, líquido, con las siguientes características: $M_n = 539$ g/mol; índice de OH = 207,7 mg KOH/g; viscosidad: 2500 mPa·s a 23°C.

Ejemplo 6:**15 Preparación de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano**

En un reactor acorde al ejemplo 7, se introducen ya pesados 3155 g de trimetilpropano y 1345 g de ϵ -caprolactona y 2,2 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido del recipiente se calienta a 160 °C, se agita durante 6 horas a 160 °C y, a continuación, se enfría a 20 °C, con lo que se obtiene una resina clara con las siguientes características: contenido de sólidos: 99,5 % en peso, viscosidad a 23 °C: 4100 mPa·s, índice de ácido: 0,5 mg KOH/g, índice de hidroxilos: 881 mg KOH/g, contenido en hidroxilos: 26,7 % en peso, índice colorimétrico de Hazen: 44 APHA.

Ejemplo 7:**Especificaciones de preparación para los productos de copolimerización de A1 a A7 esenciales de la invención**

25 En un reactor a presión de acero fino de 5 litros con un agitador, un dispositivo de destilación, un recipiente para la mezcla monomérica y un iniciador, con inclusión de las bombas dosificadoras, así como de la regulación automática de la temperatura, se añade la parte 1, y se calienta a la temperatura deseada de polimerización. Entonces, se dosifican, comenzando conjuntamente, mediante diferentes entradas, la parte 2 (la mezcla monomérica) durante 3 horas, y la parte 3 (solución del iniciador) durante 3 horas y, manteniendo la temperatura de polimerización constante (± 2 °C). A continuación, se sigue agitando durante 60 minutos, a la temperatura de polimerización. Luego, en caso de que se use una parte 4, se enfría a 80 °C, esta parte 4 se dosifica y se agita durante 30 minutos a 80 °C. Entonces, se enfría a temperatura ambiente y se determina el contenido de sólidos. Los productos de copolimerización deberían tener un contenido de sólidos de 70 ± 1 %. Con un contenido de sólidos de ≤ 68 %, se activa a continuación con el 5 % de la cantidad original del iniciador, durante 30 minutos, a 150 °C. Con un contenido de sólidos de entre el 68 y el 69 %, se destila a 70 ± 1 %. A continuación, el producto de copolimerización se filtra por un filtro (Supra T5500, tamaño de poro 25 - 72 μ m, Seitz-Filter-Werke GmbH, Bad Kreuznach, Alemania). Las composiciones de las partes de la 1 a la 4, así como los datos característicos de los productos obtenidos están expuestos en la tabla 1.

Tabla 1:

Copolimerizado	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Parte 1							
Acetato de butilo	23,18	23,18	23,18	23,18	-	-	-
Nafta disolvente ¹⁰⁰ ¹⁾	-	-	-	-	22,49	22,49	24,28
Oligocarbonatodiol del ejemplo N.º:	7,32 (3)	7,32 (4)	7,32 (5)	7,32 (2)	-	-	-
Parte 2							
Estireno	16,45	16,45	16,45	16,45	9,72	9,72	10,49
Metacrilato de hidroxietilo	30,13	30,13	30,13	30,13	19,64	19,64	21,19
Acrilato de butilo	15,26	15,26	15,26	15,26	30,15	30,15	32,55
Polibutadieno Nisso® B 1000 ²⁾	0,66	0,66	0,66	0,66	0,86	0,86	0,93
Ácido acrílico	0,66	0,66	0,66	0,66	0,98	0,98	1,05
Parte 3							
Peróxido de di-tercbutilo	2,64	2,64	2,64	2,64	2,56	2,56	2,76
Acetato de butilo	3,70	3,70	3,70	3,70	3,60	3,60	3,88
Parte 4							
Oligoéster ejemplo n.º 6	-	-	-	-	6,40	5,70	2,87
Oligocarbonato ejemplo n.º 2	-	-	-	-	0,70	1,40	-
Nafta disolvente 100 ¹⁾	-	-	-	-	2,90	2,90	-
Temperatura de polimerización °C	170	170	170	170	160	160	165
Datos característicos							
Contenido de sólidos % en peso	70,3	69,9	70,0	70,0	69,6	69,9	70,0
Viscosidad a 23 °C, mPa · s	3313	3503	2221	2642	3753	4754	4204
Índice de ácido, lff., mg KOH/g	8,2	7,8	8,3	7,7	8,9	8,8	9,5
Índice de OH, fs. mg KOH/g	143	144	149	132	132	134	113
Contenido de OH, FH, % en peso	6,16	6,30	6,50	5,71	5,75	5,81	4,89
Índice colorimétrico de Hazen, APHA	56	29	38	49	39	34	37

Todos los datos acerca de cantidades deben entenderse en % en peso.

¹⁾ Producto comercial de la DHC Solvent Chemie GmbH, D-45478 Mülheim, de la región del Ruhr

²⁾ Producto comercial de la Nippon Soda, Japón

Ejemplos de aplicación técnica:**Ejemplo 8:****Preparación de la laca madre (componente 8A)**

5 A 112,2 g de polioli A7, se añaden 8,7 g del oligocarbonatodiol alifático del ejemplo 2, 1,34 g de Baysilone[®] OL 17 (solución al 10 % en MPA; Borchers GmbH, Langenfeld), 2,69 g de Tinuvin[®] 292 (solución al 50 % en MPA, Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH, Lampertheim), 4,03 g de Tinuvin[®] 382/4 (solución al 50 % en MPA, Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH, Lampertheim), 1,34 g de Modaflow[®] (solución al 1 % en MPA; Brenntag AG, Mülheim/R), 26,21 g de una mezcla 1:1 de 2-acetato de 1-metoxipropilo y nafta disolvente100 y se agitan mezclando íntimamente.

10 Preparación de la solución del acelerador de endurecimiento (componente 8B)

A 47,2 g de Desmodur[®] N 3600 se le añaden 26,21 g de una mezcla 1:1 de 2-acetato de 1-metoxipropilo y nafta disolvente 100 y se agitan mezclando íntimamente.

Ejemplos 9 – 13:

15 El mismo procedimiento que en el ejemplo 8A u 8B. Sin embargo, se usan las materias primas citadas en la tabla 2:

Tabla 2:

Laca madre	9 A	10 A	11 A	12 A	13 A
Poliol	A1	A2	A3	A4	A5
Peso introducido [g]	95,9	95,5	94,6	98,8	118,4
Baysilone [®] OL 17 (10 % MPA) [g]	1,07	1,07	1,07	1,07	1,34
Tinuvin [®] 292 (50 % MPA) [g]	2,14	2,14	2,14	2,14	2,69
Tinuvin [®] 382/4 (50 % MPA) [g]	3,22	3,22	3,22	3,22	4,03
Modaflow [®] (1 % MPA) [g]	1,07	1,07	1,07	1,07	1,34
2-acetato de 1-metoxipropilo/nafta disolvente 100 (1:1) [g]	26,2	26,0	26,2	25,7	25,3
Acelerador de endurecimiento	9B	10B	11B	12 B	13B
Desmodur [®] N 3600 [g]					51,36
Desmodur [®] N 3390 BA [g]	44,14	44,9	45,53	42,27	
2-acetato de 1-metoxipropilo/nafta disolvente 100 (1:1) [g]	26,2	26,0	26,2	25,7	25,3

Ejemplo comparativo	1	2	3
Laca madre			
Poliol A7 de la tabla 1 [g]	--	--	16,2
Oligocarbonatodiol del ejemplo 2 [g]	--	--	26,5
Desmophen [®] A 870 [g]	64,6	86,9	--
Desmophen [®] VP LS 2971[g]	18,9	--	--
Baysilone [®] OL 17 (10 % de xileno) [g]	0,9	0,9	--
Baysilone [®] OL 17 (10 % de MP-A) [g]	--	--	0,6
Tinuvín [®] 292 (10 % de xileno) [g]	9,1	9,1	--
Tinuvín [®] 292 (50 % MPA) [g]	--	--	1,2
Tinuvín [®] 1130 (10 % de xileno) [g]	18,1	18,1	--
Tinuvín [®] 382/4 (50 % MPA) [g]	--	--	1,8
Modaflow [®] (1 % de xileno) [g]	0,9	0,9	--
Modaflow [®] (1 % MPA) [g]	--	--	0,6
2-acetato de 1-metoxipropilo / nafta disolvente 100 (1:1) [g]	11,9	8,7	--
Acetato de butilglicol[g]	---	3,6	--
Acelerador de endurecimiento			
Desmodur [®] N 3390 BA [g]	33,8	33,1	20,6
2-acetato de 1-metoxipropilo / nafta disolvente 100 (1:1) [g]	11,9	8,6	32,6

Entremezclado de la laca madre con el acelerador de endurecimiento y aplicación:

- 5 Los componentes citados anteriormente A (laca madre) y B (acelerador de endurecimiento) se mezclan y se agitan mezclando íntimamente. A continuación, se aplican las mezclas correspondientes con una pistola de aire comprimido en una plancha de recubrimiento de rollos precubierta con una capa de laca base negra, se ventilan a temperatura ambiente y, a continuación, se secan durante 30 minutos a 140 °C en estufa de ventilación forzada. Se obtienen recubrimientos especialmente brillantes, con un grosor de capa de película seca de aproximadamente 40 µm. En la tabla 3, se recoge una sinopsis acerca de las características determinadas de la técnica de lacas, de
- 10 los recubrimientos.

Tabla 3: Características de la técnica de lacado de los recubrimientos

Ejemplo	8	9	10	11	12	13	Compa- ración 1	Compa- ración 2	Compa- ración 3
Dureza pendular en cristal	143	196	199	189	187	171	182	197	25
FAM / XILENO 10 min	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 2	2 / 2
Turbidez	9	9	9	9	9	8	11	10	13
Resistencia a los arañazos									
Brillo previo (20°)	86	89	89	89	89	87	91	92	79
Brillo después de 10 ciclos (20°)	76	62	61	64	63	68	58	52	77
Brillo restante relativo (%)	87	69	68	72	71	78	63	56	97
Brillo después de 2 horas de reflujo a 60 °C	80	79	79	79	78	78	75	76	77
Brillo relativo restante después del reflujo (%)	92	89	89	89	88	90	82	82	97
Resistencia a las sustancias químicas									
Resina	36	40	40	36	36	36	36	38	36
Pancreatina	36	36	36	36	36	36	36	36	36
Agua desmineralizada	42	42	45	45	42	42	40	44	36
NaOH ,1 %	42	48	44	48	52	54	42	42	42
H ₂ SO ₄ , 1 %	44	44	45	44	45	43	41	45	36

Métodos de ensayo:**Dureza pendular:**

- 5 La dureza pnedular se determina acorde a la norma DIN EN ISO 1522.

Resistencia a la gasolina:

Prueba con el combustible de prueba FAM acorde a la norma DIN 51 635, conforme a la VDA 621-412 (Ensayos A 4.1.1 Y y 4.1.3 Y) y xiol; duración de carga, 10 min:

Resistencia a los arañazos:

- 10 La resistencia a los arañazos se determina acorde a la norma DIN 55668 (método para el "ensayo de la resistencia a los arañazos de los recubrimientos con una instalación de lavado de laboratorio"). La medición del grado de brillo como valor de reflectómetro acorde a la norma DIN 67 530 se realiza antes y después de la carga mediante 10 pasadas dobles, así como, una vez más, tras 2 horas de almacenamiento a 60 °C (comportamiento de reflujo).

Resistencia a las sustancias químicas:

- 15 La resistencia a las sustancias químicas se determina, acorde a la norma DIN EN ISO 2812/5 (proyecto) en el horno de gradiente.

Los recubrimientos acordes a la invención según los ejemplos 8 a 13 muestran una resistencia a los arañazos mejorada (tanto antes como después del reflujo), con respecto a los ejemplos comparativos 1 y 2. La resistencia a

las sustancias químicas y, especialmente, la resistencia a los ácidos de los recubrimientos acordes a la invención es, así, en conjunto, mejor que la de los ejemplos comparativos citados.

REIVINDICACIONES

1. Agente de recubrimiento que contiene
 - A) Un componente de poliol que consta de
 - 5 a) del 1 al 50 % en peso de oligocarbonatopoliolios alifáticos con un peso molecular numérico medio M_n de 200 a 2 000 g/mol y
 - b) del 50 al 99 % en peso de poliacrilatopoliolios hidroxifuncionales y
 - B) uno o más reticulantes de (poli)isocianato reactivos, frente a grupos ON, con una funcionalidad NCO media de $\geq 2,0$.
- 10 2. Agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad del componente a) asciende al 1 al 10 % en peso y la del componente b), al 90 al 99 %.
3. Agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en a) se usan oligocarbonatopoliolios alifáticos a base de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexanodimetanol o sus mezclas.
- 15 4. Agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en b) se usan productos de copolimerización de
 - b1) del 0,4 al 5 % en peso de uno o más polibutadienos funcionales, dado el caso, con un peso molecular numérico medio de 500 a 2.000 g/mol y con una proporción de enlaces dobles vinílicos 1,2 laterales de al menos un 40 % en moles con respecto a todos los enlaces dobles vinílicos del polibutadieno,
 - b2) del 5 al 20 % en peso de estireno,
 - 20 b3) del 30 al 60 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o sus mezclas,
 - b4) del 0 al 15 % en peso de uno o más compuestos del grupo formado por acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,5,5-trimetilciclohexilo y (met)acrilato de 4-terc-butilciclohexilo,
 - 25 b5) del 25 al 45 % en peso de uno o más ésteres de ácido acrílico o metacrílico y de monolcoholes alifáticos C_1 a C_4 ,
 - b6) del 0,5 al 2 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o de sus mezclas, y
 - b7) del 0 al 15 % en peso de uno o más compuestos del grupo formado por (met)acrilato de hidroxipropilo, ésteres de vinilo de ácidos monocarboxílicos alifáticos ramificados $C_1 - C_9$, dado el caso, y ésteres de dialquilo o de dicicloalquilo del ácido maleico o fumárico y monoalcoholes C_3 a C_6 ,
 - 30 ascendiendo la suma del % en peso de los componentes b1) a b7) al 100 % del peso.
5. Agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque los copolímeros usados en b) muestran una heterogeneidad (M_w/M_n) $-1 \leq 2,5$.
- 35 6. Agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el componente de poliol A) se produce mediante la polimerización de los monómeros correspondientes del producto de copolimerización b) en los oligocarbonatopoliolios alifáticos a).
7. Agente de recubrimiento, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque en B) se usan poliisocianatos y/o mezclas de poliisocianatos con una estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.
- 40 8. Agente de recubrimiento, de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la relación de NCO/OH de los grupos NCO libres y, dado el caso, bloqueados, con respecto a los grupos reactivos frente al isocianato, es de 0,5 a 1,2.
9. Los recubrimientos que se obtienen usando el agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Los sustratos recubiertos con recubrimientos de acuerdo con la reivindicación 9.