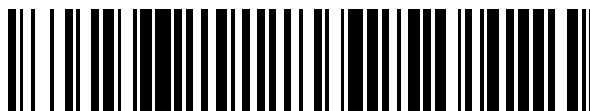


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 374**

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/44 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2007 E 07021439 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2013 EP 1923413**

54 Título: **Agente de recubrimiento**

30 Prioridad:

15.11.2006 DE 102006053740

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

09.04.2013

73 Titular/es:

**BAYER MATERIALSCIENCE AG (100.0%)
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**WAMPRECHT, CHRISTIAN, DR.;
MECHTEL, MARKUS, DR. y
KLIMMASCH, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 400 374 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

Agente de recubrimiento

La presente invención se refiere a nuevos agentes de recubrimiento de poliisocianatos, oligocarbonato-poliolés alifáticos, oligoéster-poliolés y poliacrilato-poliolés, a un procedimiento para su preparación y a su uso para la preparación de revestimientos.

Los barnices protectores resistentes a arañazos, sobre todo el sector de barnices protectores del automóvil así como el lacado para la reparación de automóviles, son de gran interés desde hace muchos años. Junto a la propiedad de que los barnices protectores de este tipo deben presentar una tendencia al rayado, por ejemplo en un tren de lavado de automóviles, también se aplican los requisitos de que también debe darse una marcada resistencia a disolventes y a ácidos de estos sistemas de barniz.

De este modo, sobre todo en los últimos años, se han introducido en el mercado sistemas de poliuretano de 2 componentes, que se caracterizan sobre todo por buenas resistencias frente a disolventes y a productos químicos y una excelente resistencia a la intemperie.

Con frecuencia, en tales sistemas se usan poliacrilatos dado el caso mezclados con poliésteres como aglutinantes de poliol. Como reticuladores sirven principalmente poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos a base de diisocianato de hexametileno y/o diisocianato de isoforona.

Estos agentes de recubrimiento de poliuretano de 2 componentes han alcanzado un nivel de propiedades globales muy bueno, no obstante se observa, sobre todo en los tonos de color claros, con frecuencia, un arañado del barniz transparente tras frecuentes procesos de lavado en trenes de lavado. Según el ajuste de la elasticidad de la capa de barniz vuelven a formarse los arañazos con el tiempo, se habla del denominado *reflow*. Sin embargo, si se aumenta la elasticidad de la capa de barniz transparente para mejorar el comportamiento de *reflow*, entonces el barniz pierde dureza superficial y se empeora sobre todo la resistencia a disolventes y a productos químicos, en particular la resistencia a ácidos [Carl Hanser Verlag, Múnich, MO Metalloberfläche 54 (2000) 60-64]. De este modo en el estado de la técnica se dan esfuerzos para mejorar la resistencia a arañazos de los barnices de PUR de 2 componentes mediante el aumento de la elasticidad del componente de poliol, principalmente mediante combinaciones de poliacrilatos y poliésteres más elásticos.

El documento DE-A 198 24 118 describe aglutinantes pobres en disolvente a base de poliéster-poliacrilato, que pueden endurecerse con di- y/ o poliisocianatos para dar recubrimientos que secan rápidamente con buena adherencia. Debido al elevado porcentaje de poliéster, éstos presentan sin embargo sólo una resistencia a ácidos insuficiente, y son inadecuados para el uso en barnices protectores para automóviles.

El documento WO 96/20968 describe un agente de recubrimiento para automóviles y camiones, que contiene un poliacrilato a base de monómeros de (met)acrilato cicloalifáticos alquil-sustituidos o monómeros de vinilo aromáticos alquil-sustituidos, un oligoéster multihidroxifuncional y un poliisocianato. Dado que, no obstante, los oligoésteres, en cuanto a su preparación, además de primarios también presentan un mayor número de grupos hidroxilo secundarios y para agentes de recubrimiento de baja viscosidad ($< 3000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ / $23 \text{ }^\circ\text{C}$) deben usarse cantidades muy altas de estos ésteres ($> 60 \%$ en peso con respecto a la formulación total), éstos endurecen sólo muy lentamente y a temperaturas más altas, de modo que son inadecuados para sustratos sensibles a la temperatura, tales como por ejemplo elementos constructivos de plástico.

El documento EP-A 0 896 991 describe agentes de recubrimiento a base de mezclas de poliacrilato-poliéster con porcentajes de poliéster $\leq 10 \%$ en peso e índices de hidroxilo de 40 - 125 mg KOH/g. Debido a las bajas densidades de reticulación resultantes, los barnices de PUR preparados a partir de ello no presentan resistencias a disolventes y a productos químicos suficientes. Además la viscosidad con 3000 - 5000 mPa·s ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) a un contenido en sólidos del 70 % en peso para la formulación de barniz de PUR rica en sólidos es demasiado alta.

En el estado de la técnica, tal como, por ejemplo en el documento EP 1 101 780 A, el documento EP 819 710 A y el documento EP 778 298 A, se menciona con frecuencia en general el uso de mezclas de poliacrilatos con otros poliolés, tales como por ejemplo poliésteres y/o policarbonatos como aglutinantes de poliol y componentes de reacción para reticuladores de poliisocianato en barnices de PUR de 2 componentes, sin embargo sin ocuparse de las ventajas especiales precisamente de estas mezclas. Además no se hace ninguna indicación sobre la composición cuantitativa así como el peso molecular y la funcionalidad OH del policarbonato-poliol de tales sistemas de mezcla.

En la publicación anónima 493099 de Research Disclosure de mayo de 2005, en la página 584 se describen policarbonato-dioles y sus posibilidades de combinación con otros poliolés así como recubrimientos de poliuretano correspondientes. Las propiedades que pueden obtenerse de tales barnices, tales como por ejemplo una buena adherencia, alto brillo, desarrollo de dureza, nivelado, resistencia a álcalis, flexibilidad, elasticidad, resistencia al impacto y resistencia a la abrasión, se mencionan en general sin resultados de prueba ni demostraciones correspondientes. Sin embargo no pueden encontrarse indicaciones sobre una mejora de la resistencia a arañazos de los barnices correspondientes.

El documento EP 1 479 704 A describe agente de recubrimiento a base de reticuladores de poliisocianato y aglutinantes que contienen poliacrilato-poliol y oligoester-poliol hidroxifuncionales con un peso molecular numérico medio de 119 a 2000 g/mol. Los aglutinantes no contienen en cambio oligocarbonato-poliol.

5 Por lo tanto, era objetivo de la presente invención proporcionar nuevos agentes de recubrimiento que presenten una clara mejora de la resistencia a arañazos, sin influir negativamente a este respecto sobre la resistencia a ácidos y a disolventes del sistema de barniz protector.

10 Sorprendentemente se encontró que mediante el uso de combinaciones especiales de oligocarbonato-poliol alifáticos, oligoester-poliol determinados poliacrilato-poliol y poliisocianatos que sirven como reticulador o endurecedor, pueden prepararse agentes de recubrimiento que presentan una resistencia a arañazos claramente mejorada, con una resistencia a disolventes y a ácidos igualmente buena o también mejorada.

Por lo tanto, son objeto de la invención agentes de recubrimiento, que contienen

A) un componente de poliol, que consiste en

a) del 5 al 40 % en peso de oligocarbonato-poliol alifáticos con un peso molecular numérico medio M_n de 200 a 5.000 g/mol

15 b) del 20 al 60 % en peso de oligoester-poliol con un peso molecular numérico medio de 200 a 5.000 g/mol y

c) del 20 al 70 % en peso de poliacrilato-poliol hidroxifuncionales y

B) uno o varios reticuladores de poliisocianato reactivos frente a grupos OH con una funcionalidad de NCO media de $\geq 2,0$.

20 Las cantidades de a) a c) suman juntas a este respecto hasta el 100 % en peso.

Preferentemente se usan en A) oligocarbonato-poliol alifáticos, que presentan un peso molecular numérico medio de 200 a 3.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 200 a 2.000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 300 a 1.500 g/mol.

25 Preferentemente se usan en a) oligocarbonato-poliol alifáticos del tipo mencionado anteriormente, que tienen una funcionalidad OH de 1,5 a 5, de manera especialmente preferente de 1,7 a 4, de manera muy especialmente preferente de 1,9 a 3.

Preferentemente la cantidad del componente a) asciende a del 10 al 35 % en peso, de manera especialmente preferente se usa a) en cantidades del 15 al 30 % en peso y de manera muy especialmente preferente se usa a) en cantidades del 15 al 25 % en peso.

30 La preparación de los oligocarbonato-poliol alifáticos usados en a) puede realizarse mediante transesterificación de dialquilcarbonatos monoméricos tales como dimetilcarbonato, dietilcarbonato etc. con poliol con una funcionalidad OH $\geq 2,0$ tales como 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3(4),8(9)-bis-(hidroximetil)-tricyclodecano, trimetilolpropano, glicerol etc. y se describe a modo de ejemplo en el documento EP-A 1 404 740 B1 Ej. 1 a 5, documento EP-A 1 477 508 A1, Ej. 3.

Para los agentes de recubrimiento según la invención se usan preferentemente oligocarbonato-poliol alifáticos y de manera especialmente preferente oligocarbonato-poliol alifáticos con un peso molecular de 200 a 2.000 g/mol a base de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol o mezclas de los mismos.

40 Preferentemente se usan en b) oligoester-poliol alifáticos, que presentan un peso molecular numérico medio de 200 a 3.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 200 a 2.000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 300 a 1.500 g/mol.

45 Preferentemente se usan en b) oligoester-poliol alifáticos del tipo mencionado anteriormente, que tienen una funcionalidad OH de 1,5 a 6, de manera especialmente preferente de 2 a 4, de manera muy especialmente preferente de 2 a 3.

Preferentemente la cantidad del componente b) asciende a del 25 al 55 % en peso, de manera especialmente preferente se usa b) en cantidades del 30 al 50 % en peso y de manera muy especialmente preferente se usa b) en cantidades del 35 al 45 % en peso.

50 La preparación de los oligoester-poliol alifáticos usados en b) puede realizarse mediante reacción de lactonas cíclicas tales como ϵ -caprolactona o γ -butirolactona, con poliol con una funcionalidad OH $\geq 2,0$ tales como 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-

hexanodiol, 3-metil-1,5- pentanodiol, 1,12-dodecanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 3(4),8(9)-bis-(hidroximetil)-tricyclodecano, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol etc. y se describe a modo de ejemplo en el documento en EP-A 1 404 740 B1 Ej. 1 a 5, documento EP-A 1 477 508 A1, Ej. 3.

5 Para los agentes de recubrimiento según la invención se usan preferentemente oligoester-poliolios alifáticos y de manera especialmente preferente oligoester-poliolios alifáticos con un peso molecular de 200 a 2.000 g/mol a base de 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los mismos.

10 Preferentemente se usan en c) poliacrilato-poliolios, que presentan un peso molecular promedio en peso de 1.500 a 50.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 2.000 a 30.000 g/mol y de manera muy especialmente preferente de 2.000 a 20.000 g/mol así como un contenido en grupos hidroxilo del 1,0 al 10,0%, preferentemente del 1,5 al 8,0% y de manera especialmente preferente del 2,0 al 6,0%.

Preferentemente la cantidad del componente c) asciende a del 25 al 65 % en peso, de manera especialmente preferente se usa c) en cantidades del 30 al 55 % en peso y de manera muy especialmente preferente se usa c) en cantidades del 35 al 45 % en peso.

15 Los poliacrilato-poliolios usados c) pueden obtenerse, copolimerizándose entre sí según métodos conocidos por el experto

c1) del 0 al 10 % en peso de uno o varios polibutadienos dado el caso funcionales con un peso molecular numérico medio de 500 a 10.000 g/mol y con un porcentaje de dobles enlaces vinílicos 1,2-laterales de al menos el 10 % en moles, con respecto a todos los dobles enlaces vinílicos contenidos del pobutadieno,

20 c2) del 1 al 30 % en peso de uno o varios monómeros aromáticos insaturados seleccionados del grupo estireno, α -metilestireno y viniltolueno,

c3) del 20 al 80 % en peso de uno o varios hidroxialquilésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico que contienen grupos hidroxilo primarios,

25 c4) del 0 al 30 % en peso de uno o varios ésteres cicloalifáticos del ácido acrílico o ácido metacrílico y monoalcoholes C_3 a C_{12} ,

c5) del 10 al 60 % en peso de uno o varios ésteres alifáticos del ácido acrílico o ácido metacrílico y monoalcoholes C_1 a C_8 ,

c6) del 0 al 5 % en peso de uno o varios ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos C_3 - C_7 α,β -insaturados o de uno o varios semiésteres del ácido maleico o ácido fumárico y monoalcoholes C_1 a C_{14} y

30 c7) del 0 al 30 % en peso de más de los compuestos de los componentes b1) a b6) de distintos compuestos copolimerizables,

y ascendiendo la suma del % en peso de los componentes c1) a c7) al 100 % en peso.

Preferentemente los copolímeros del componente c) consisten en

35 c1) del 0,1 al 8 % en peso de uno o varios polibutadienos, dado el caso funcionales con un peso molecular numérico medio de 600 a 5.000 g/mol y con un porcentaje de dobles enlaces vinílicos 1,2-laterales de al menos el 20 % en moles, con respecto a todos los dobles enlaces vinílicos contenidos del pobutadieno,

c2) del 2 al 28 % en peso de estireno,

c3) del 25 al 70 % en peso de uno o varios compuestos del grupo que consiste en acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo y monoacrilato de 1,4-butanodiol,

40 c4) del 0 al 25 % en peso de uno o varios ésteres cicloalifáticos del ácido acrílico o ácido metacrílico y monoalcoholes C_3 a C_{12} ,

c5) del 15 al 60 % en peso de uno o varios ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico y monoalcoholes C_1 a C_8 alifáticos,

45 c6) del 0 al 4 % en peso de uno o varios compuestos del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, semiésteres del ácido maleico y semiésteres del ácido fumárico de los ácidos correspondientes y monoalcoholes C_1 a C_8 y

c7) del 0 al 25 % en peso de uno o varios compuestos del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos C_1 - C_{10} alifáticos, dado el caso ramificados, dialquil- o dicicloalquilésteres del ácido maleico o ácido fumárico y monoalcoholes C_3 a C_8 ,

ascendiendo la suma % en peso de los componentes c1) a c7) al 100 % en peso.

De manera especialmente preferente los copolímeros del componente c) consisten en

- 5 c1) del 0,2 al 6,0 % en peso de uno o varios polibutadienos, dado el caso funcionales con un peso molecular numérico medio de 700 a 4.000 g/mol y con un porcentaje de dobles enlaces vinílicos 1,2-laterales de al menos el 30 % en moles, con respecto a todos los dobles enlaces vinílicos contenidos del pobutadieno,
- c2) del 5 al 25 % en peso de estireno,
- c3) del 30 al 65 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o mezclas de los mismos,
- 10 c4) del 0 al 20 % en peso de uno o varios compuestos del grupo que consiste en acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)-acrilato de 3,5,5-trimetilciclohexilo, (met)acrilato de 4-terc-butilciclohexilo,
- c5) del 20 al 50 % en peso de uno o varios ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico y monoalcoholes C₁ a C₈ alifáticos,
- c6) del 0,1 al 3 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos,
- 15 c7) del 0 al 20 % en peso de uno o varios compuestos del grupo que consiste en acrilonitrilo, metacrilonitrilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos C₁ - C₁₀ alifáticos, dado el caso ramificados y dialquil- o dicioalquilésteres del ácido maleico o ácido fumárico y monoalcoholes C₃ a C₈,

ascendiendo la suma del % en peso de los componentes c1) a c7) al 100 % en peso.

De manera muy especialmente preferente los copolímeros del componente c) consisten en

- 20 c1) del 0,4 al 5 % en peso de uno o varios polibutadienos, dado el caso funcionales con un peso molecular numérico medio de 750 a 3.500 g/mol y con un porcentaje de dobles enlaces vinílicos 1,2-laterales de al menos el 40 % en moles, con respecto a todos los dobles enlaces vinílicos contenidos del pobutadieno,
- c2) del 5 al 20 % en peso de estireno,
- c3) del 30 al 60 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o mezclas de los mismos,
- 25 c4) del 0 al 15 % en peso de uno o varios compuestos del grupo que consiste en acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)-acrilato de 3,5,5-trimetilciclohexilo y 4-terc-butil(met)acrilato de ciclohexilo,
- c5) del 25 al 45 % en peso de uno o varios ésteres del ácido acrílico o ácido metacrílico y monoalcoholes C₁ a C₄ alifáticos,
- c6) del 0,3 al 2 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos y
- 30 c7) del 0 al 15 % en peso de uno o varios de los compuestos del grupo que consiste en (met)acrilato de hidroxipropilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos C₁ a C₉ alifáticos, dado el caso ramificados, dialquil- o di(ciclo)alquilésteres del ácido maleico o ácido fumárico y monoalcoholes C₃ a C₆,

ascendiendo la suma del % en peso de los componentes c1) a c7) al 100 % en peso.

- 35 La preparación de las resinas del componente c) se lleva a cabo mediante copolimerización de los constituyentes c1) a c7) según métodos familiares para el experto [Houben-Weyl (Hrsg.): *Methods of Organic Chemistry*, 4^a Ed., E 20/2. Thieme, Stuttgart 1987, pág. 1156], prefiriéndose una polimerización en disolución por radicales de los componentes c1) a c7) a temperaturas de 80 a 240 °C en presencia de formadores de radicales.

Los monómeros u oligómeros c1) a c7) se incorporan en el copolímero en general en las mismas proporciones que se usan para la polimerización. Las unidades incorporadas están distribuidas esencialmente de forma estadística.

- 40 Como materiales de partida c1) para los copolímeros c) esenciales para la invención son adecuados en principio todos los polibutadienos con un peso molecular numérico medio de 500 - 10.000 g/mol, que tienen un porcentaje de dobles enlaces vinílicos en posición 1,2 lateral de al menos el 10 % en moles, preferentemente al menos el 20 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 40 % en moles, con respecto a todos los dobles enlaces vinílicos contenidos en el polibutadieno.
- 45 Normalmente como compuestos del componente c1) se usan mezclas isoméricas de polibutadieno, cuyos dobles enlaces vinílicos están en del 10 al 90 % en moles en posición 1,2, están en del 10 al 70 % en moles en posición 1,4-cis y/o 1,4-trans y se encuentran en del 0 al 30 % en moles en estructuras cíclicas.

Los polibutadienos usados pueden portar dado el caso también grupos funcionales, tales como por ejemplo grupos hidroxilo o grupos carboxilo.

Una visión de conjunto de polibutadienos adecuados del tipo mencionado anteriormente se da en "Makromoleküle" de H. G. Elias, 4ª Edición, Hüthig y Wepf-Verlag, Basel, Heidelberg, Nueva York, páginas 676 así como 744 a 746 y 1012 y siguientes.

La preparación de los copolímeros c) puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente. Para ello son adecuados por ejemplo hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos, tales como alquilbencenos, por ejemplo tolueno, xileno; ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de n-hexilo, acetato de 2-etilhexilo, propionato de etilo, propionato de butilo, propionato de pentilo, acetato de etilenglicolmonoetil éter, el acetato de metil éter correspondiente; acetato de metoxipropilo, éteres tales como etilenglicolacetato-monometil-, -etil- o -butil-éter; cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, metil-n-amilcetona o mezclas de disolventes de este tipo.

La preparación de los copolímeros c) puede realizarse de manera continua o discontinua.

En el caso de la preparación continua se añaden en un reactor de polimerización al mismo tiempo y de manera continua la mezcla de monómeros y el iniciador y al mismo tiempo se evacua de manera continua la cantidad correspondiente de polímero, de modo que se obtienen copolímeros muy homogéneos.

En el caso de la preparación discontinua se añaden la mezcla de monómeros y el iniciador en el reactor de polimerización, permaneciendo el polímero en el reactor. Para obtener polímeros construidos de la manera más homogénea posible, se añaden la mezcla de monómeros y el iniciador con velocidad constante al reactor.

Por copolímeros homogéneos en el sentido de la invención se entienden copolímeros con una distribución estrecha del peso molecular y una baja polidispersidad de preferentemente $U \leq 2,5$ así como una composición de monómeros prácticamente igual de las cadenas de moléculas.

En general la copolimerización se realiza en el intervalo de temperatura de 80 a 240 °C, preferentemente de 100 a 220 °C y de manera especialmente preferente de 120 a 200 °C.

La copolimerización puede llevarse a cabo a este respecto a una presión de hasta 1,5 MPa.

Los iniciadores se usan en cantidades del 0,05 al 15 % en peso, preferentemente del 1 al 10 % en peso, en particular del 2 al 8 % en peso, con respecto a la cantidad total de los componentes c1) a c7).

Iniciadores adecuados para la preparación de los copolímeros c) son iniciadores de radicales habituales a base de azo o de peróxido, sin embargo sólo aquéllos que, en el intervalo de temperatura mencionado anteriormente tienen una vida media suficientemente larga para la polimerización de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 30 minutos. Son adecuados por ejemplo 2,2'-azobis-(2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis-(2-metilbutanonitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-carbonitrilo), hexanoato de terc-butilperoxi-2-etilo, acetato de terc-butilperoxidietilo, peroxiisobutirato de terc-butilo, 1,1-di-terc-butilperoxi-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di-terc-butilperoxiciclohexano, hexanoato de terc-butilperoxi-3,5,5-trimetilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 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 en forma de realización particular se preparan los poliácridato-poliolios c) en presencia de al menos uno de los oligocarbonato-poliolios a) y/o oligoéster-poliolios b) según el procedimiento descrito anteriormente. A este respecto la polimerización puede realizarse tanto en ausencia de disolventes orgánicos, representando el oligocarbonato-poliol y/ o el oligoéster-poliol el medio de reacción para la polimerización por radicales, como en mezclas de disolventes orgánicos y oligocarbonato-poliolios a) y/o oligoéster-poliolios b).

En el caso de los reticuladores de poliisocianato reactivos frente a grupos OH B) se trata de cualquier poliisocianato construido a partir de al menos dos diisocianatos, preparado mediante modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con estructura de uretdiona, de isocianurato, de alofanato, de biuret, de iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona, tal como se describen a modo de ejemplo 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 los documentos EP-A 336 205, 339 396 y 798 299.

Diisocianatos adecuados para la preparación de tales poliisocianatos son cualquier diisocianato accesible mediante fosgenación o según procedimientos libres de fosgeno, por ejemplo mediante escisión térmica de uretano, del intervalo de peso molecular de 140 a 400 g/mol con grupos isocianato unidos de manera alifática, de manera cicloalifática, de manera aralifática y/o de manera aromática, tales como 1,4-diisocianato-butano, 1,6-diisocianato-hexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianato-pentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianato-hexano, 1,10-diisocianato-decano, 1,3- y 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (diisocianato de isofozona, 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-diisocianato-tolueno (TDI), 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), 1,5-diisocianato-naftaleno o cualquier mezcla de tales diisocianatos.

Preferentemente se trata de poliisocianatos o mezclas de poliisocianato del tipo mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente de manera alifática y/o de manera cicloalifática.

- 5 Se prefieren manera muy especialmente preferente poliisocianatos o mezclas de poliisocianato con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

Además es asimismo posible usar los denominados poliisocianatos bloqueados y/o isocianatos, preferentemente poliisocianatos bloqueados o mezclas de poliisocianato, de manera muy especialmente preferente poliisocianatos bloqueados o mezclas de poliisocianato con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.

10

El bloqueo de (poli)isocianatos para la protección temporal de los grupos isocianato es un método de trabajo conocido desde hace tiempo y se describe por ejemplo en Houben Weyl, Methoden der organischen Chemie XIV/2, pág. 61-70.

Como agente de bloqueo se tienen en cuenta todos los compuestos que pueden desprenderse con el calentamiento del (poli)isocianato boqueado, dado el caso en presencia de un catalizador. Agentes de bloqueo adecuados son por ejemplo aminas de alto nivel estérico tales como dicitclohexilamina, diisopropilamina, N-terc-butil-N-bencilamina, caprolactama, butanoxima, imidazoles con los patrones de sustitución concebibles diferentes, pirazoles, tales como 3,5-dimetilpirazol, triazoles y tetrazoles, asimismo alcoholes tales como isopropanol, etanol, terc-butanol. Además existe también la posibilidad de bloquear el grupo isocianato de modo que en el caso de una reacción adicional no se desprenda el agente de bloqueo, sino que se desprenda por reacción la fase intermedia formada de manera intermedia. Este es el caso en particular del éster ciclopentanona-2-carboxietilílico, que se incorpora por reacción durante la reacción de reticulación térmica completamente en la red polimérica y no se desprende de nuevo.

15

20

Especialmente con el uso de poliisocianatos bloqueados pueden usarse asimismo compuestos reactivos adicionales, que presentan grupos reactivos frente a grupos OH o NH, como componentes de reticulador adicionales además de componente B). Por ejemplo éstos son resinas aminoplásticas.

25

Como resinas aminoplásticas han de considerarse los productos de condensación, conocidos en la tecnología del barniz, de melamina y formaldehído, o urea y formaldehído. Son adecuados todos los monoalcoholes convencionales, sin o con monoalcoholes saturados con condensados de melamina-formaldehído eterificados de 1 a 4 átomos de C. En el caso del uso conjunto de otros componentes de reticulador, la cantidad de aglutinante con grupos hidroxilo reactivos con NCO debe adaptarse de manera correspondiente.

30

Como catalizadores para la reacción de los componentes A) con el componente B) para la preparación de los agentes de recubrimiento según la invención pueden usarse catalizadores, tales como compuestos organometálicos habituales de los elementos aluminio, estaño, zinc, titanio, manganeso, hierro, bismuto o también zirconio tales como laurato de dibutilestaño, octoato de zinc, tetraisopropilato de titanio. Además son adecuadas también aminas terciarias, tales como, por ejemplo 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano.

35

Es posible asimismo acelerar la reacción del componente B) con el componente A), llevándose a cabo el endurecimiento a temperaturas entre 20 y 200 °C preferentemente entre 60 y 180 °C, de manera especialmente preferente entre 70 y 150 °C.

Además de la mezcla de poliol esencial para la invención A) pueden usarse también otros compuestos de polihidroxilo o diluyentes reactivos amínicos conocidos por el experto a partir de la tecnología de barnices de poliuretano.

40

En el caso de estos otros compuestos de polihidroxilo puede tratarse de los polieter-poliol, poliuretano-poliol habituales, o de policarbonato-poliol, poliéster-poliol y poliacrilato-poliol adicionales, no descritos hasta el momento. Preferentemente se usan como compuestos de polihidroxilo orgánicos adicionales, en caso que lleguen a usarse junto con el componente de poliol A) esencial para la invención, los poliacrilato-poliol y/o poliéster-poliol en sí conocidos del estado de la técnica. En el caso de los diluyentes reactivos amínicos puede tratarse en de productos con grupos amino bloqueados, tales como aldiminas o cetiminas, o de aquéllos que presentan grupos amino aún libres, pero con reactividad debilitada, tales como ésteres del ácido aspártico. Por lo general los diluyentes reactivos amínicos presentan más de un grupo amino (bloqueado), de modo que durante la reacción de reticulación contribuyen a la reacción de reticulación para la construcción de la red de película de barniz polimérica.

45

50

En caso de que además del componente de poliol A) según la invención se utilicen otros compuestos de polihidroxilo o diluyentes reactivos amínicos del tipo mencionado anteriormente, el porcentaje de estos compuestos reactivos frente a isocianatos adicionales asciende como máximo al 50 % en peso, preferentemente como máximo al 30 % en peso, con respecto a la cantidad del componente A) esencial para la invención. De manera especialmente preferente, sin embargo, el componente de poliol A) esencial para la invención se usa como único componente de

55

poliol en los agentes de recubrimiento según la invención.

La relación del componente B) con respecto a componente A) y dado el caso reticuladores y endurecedores adicionales, a este respecto se calcula de este modo que resulta una relación de NCO/OH de los grupos NCO libres y dado el caso bloqueados con respecto a los grupos reactivos con isocianato de 0,3 a 2, preferentemente de 0,4 a 1,5 de manera especialmente preferente de 0,5 a 1,2.

En los agente de recubrimiento esenciales para la invención pueden usarse conjuntamente además de los componentes A) y B) esenciales para la invención también adyuvantes habituales en la tecnología de recubrimiento, tales como pigmentos inorgánicos u orgánicos, agentes protectores frente a la luz orgánicos adicionales, capturadores de radicales, aditivos de barniz, tales como agentes de dispersión, agentes de nivelar, espesantes, desespumantes y otros adyuvantes, sustancias adhesivas, fungicidas, bactericidas, estabilizadores o inhibidores y catalizadores adicionales.

Los agentes de recubrimiento según la invención se aplican preferentemente en los sectores de pintura de acabado de automóviles, pinturas plásticas, pinturas industriales en general, pinturas de grande vehículos, pinturas de reparación de vehículos, revestimientos de suelos y/o barnices para madera/ muebles.

Por lo tanto, son objeto de la invención también recubrimientos y sustratos recubiertos que pueden obtenerse con el uso de los agentes de recubrimiento según la invención.

Ejemplos:

Desmophen® A 870: poliacrilato que contiene grupos hidroxilo de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE; aproximadamente al 70 % en acetato de butilo, contenido en hidroxilo según la norma DIN 53 240/2 aproximadamente del 2,95 %.

Desmophen® VP LS 2971: poliéster elastificante, que contiene grupos hidroxilo de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE; aproximadamente al 80 % en acetato de butilo, contenido en hidroxilo según la norma DIN 53 240/2 aproximadamente del 3,8 %.

Desmodur® N 3600: poliisocianurato alifático de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE; al 100 % en peso, con un contenido en NCO según la norma DIN EN ISO 11909 del 23 % en peso

Desmodur® N 3390 BA: poliisocianurato alifático de la empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE; 90 % en peso en acetato de n-butilo con un contenido en NCO según la norma DIN EN ISO 11909 del 19,6 % en peso

La determinación del índice de hidroxilo (índice OH) se realizó según la norma DIN 53240-2

La determinación de la viscosidad se realizó por medio de un viscosímetro de rotación "MCR 51" de la empresa Paar, Alemania según la norma DIN EN ISO 3219.

La determinación del índice de acidez se realizó según la norma DIN EN ISO 2114.

La determinación del índice colorimétrico (APHA) se realizó según la norma DIN EN 1557.

Ejemplo 1: Oligocarbonato-diol a1

Preparación de un oligocarbonato-diol alifático a base de 1,6-hexanodiol / 1,4-butanodiol con un peso molecular numérico medio de 2.000 g/mol.

En un reactor de presión de 6 l con cabeza de destilación, agitador y recipiente se dispusieron 1390 g de 1,4-butanodiol, 608 g de 1,6-hexanodiol con 0,7 g acetilacetato de itrio (III) así como 914 g de carbonato de dimetilo a 80 °C. A continuación se calentó bajo atmósfera de nitrógeno la mezcla de reacción en 2 h hasta 150 °C y se mantuvo allí con agitación y reflujo durante 2 h aumentando la presión hasta 0,39 MPa (absoluta). Después se eliminó el producto de descomposición metanol en la mezcla con carbonato de dimetilo por destilación, rebajándose la presión en el plazo de 4 h de manera continua un total de 0,22 MPa. A continuación se finalizó el proceso de destilación y se añadieron otros 914 g de carbonato de dimetilo a 150 °C a la mezcla de reacción y se mantuvo allí con agitación y reflujo durante 2 h, aumentando la presión hasta 0,39 MPa (absoluta). Después se eliminó de nuevo el producto de descomposición metanol en la mezcla con carbonato de dimetilo por destilación, rebajándose la presión en el plazo de 4 h de manera continua un total de 0,22 MPa. A continuación se finalizó el proceso de destilación y se añadieron otros 782 g de carbonato de dimetilo a 150 °C a la mezcla de reacción y se mantuvo allí con agitación y reflujo durante 2 h, aumentando la presión hasta 0,35 MPa (absoluta). Después se eliminó de nuevo el producto de descomposición metanol en la mezcla con carbonato de dimetilo por destilación, rebajándose la presión en el plazo de 4 h hasta la presión normal. A continuación de esto se calentó la mezcla de reacción en el plazo de 2 h hasta 180 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 h con agitación. A continuación de esto se redujo la temperatura hasta 130 °C y se introdujo una corriente de nitrógeno (5 l/h) a través de la mezcla de reacción, mientras que se redujo la presión hasta $2 \cdot 10^{-3}$ MPa. Después se aumentó la temperatura en el transcurso de 4 h hasta 180 °C y se mantuvo allí durante 6 h. A este respecto se realizó la eliminación adicional de metanol en

la mezcla con carbonato de dimetilo a partir de la mezcla de reacción.

Tras la aireación y el enfriamiento de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se obtuvo un oligocarbonato-diol incoloro, ceroso con los siguientes números indicadores:

5 **$M_n = 1.968$ g/mol; índice OH = 5 mg KOH/g; viscosidad: 3.513 mPa·s a 75 °C, índice colorimétrico de Hazen: 47 APHA.**

Ejemplo 2: Oligocarbonato-diol a2

Preparación de un oligocarbonato-diol alifático a base de 3-metil-1,5-pentanodiol con un peso molecular numérico medio de 650 g/mol.

10 Modo de proceder tal como en el ejemplo 1, disponiéndose en lugar de 1,6-hexanodiol 34.092 g de 3-metil-1,5-pentanodiol y 8,0 g de acetilacetato de iterbio (III) en un reactor de presión de 60 l y añadiéndose carbonato de dimetilo en tres etapas a en cada caso dos veces 10.223 g y una vez 7.147 g.

Se obtuvo un oligocarbonato-diol incoloro, líquido con los siguientes números indicadores: $M_n = 675$ g/mol; índice OH = 166,0 mg KOH/g; viscosidad: 4.146 mPa·s a 23 °C, índice colorimétrico de Hazen: 17 APHA.

Ejemplo 3: Oligocarbonato-diol a3

15 Preparación de un oligocarbonato-diol alifático a base de politetrahydrofurano 250 (peso molecular 250 g/mol) con un peso molecular numérico medio de 1.000 g/mol.

Modo de proceder tal como en el ejemplo 1, disponiéndose en lugar de 1,6-hexanodiol 3.259 g de politetrahydrofurano 250, 0,7 g de acetilacetato de itrio (III) en un reactor de presión de 6 l y se añadió carbonato de dimetilo en tres etapas a en cada caso dos veces 439 g y una vez 376 g.

20 Se obtuvo un oligocarbonato-diol incoloro, líquido con los siguientes números indicadores: $M_n = 1,002$ g/mol; índice OH = 112 mg KOH/g; viscosidad: 1.360 mPa·s a 23 °C, índice colorimétrico de Hazen: 13 APHA.

Ejemplo 4: Oligocarbonato-diol a4

Preparación de un oligocarbonato-diol alifático a base de ciclohexandimetanol y 1,4-butanodiol con un peso molecular numérico medio de 500 g/mol.

25 Modo de proceder tal como en el ejemplo 1, disponiéndose en lugar de 1,6-hexanodiol 2.119 g de ciclohexano-1,4-dimetanol, 1.325 g de 1,4-butanodiol y 0,8 g de acetilacetato de itrio (III) en un reactor de presión de 6 l y se añadió carbonato de dimetilo en tres etapas a en cada caso dos veces 1.012 g y una vez 867 g.

Se obtuvo un oligocarbonato-diol incoloro, líquido con los siguientes números indicadores: $M_n = 492$ g/mol; índice OH = 228 mg KOH/g; viscosidad: 87.700 mPa·s a 23 °C, índice colorimétrico de Hazen: 35 APHA.

Ejemplo 5: Oligoester-poliol b1

Preparación de un oligoester-poliol alifático a base de trimetilolpropano

35 En un reactor según el ejemplo 1 se pesaron 3.155 g de trimetilolpropano, 1.345 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido del recipiente de reacción se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido en sólidos: 99,5 % en peso, viscosidad a 23 °C: 4.100 mPa·s, índice de acidez: 0,5 mg KOH/g, índice de hidroxilo: 881 mg KOH/g, contenido en hidroxilo: 26,7 % en peso, índice colorimétrico de Hazen: 44 APHA.

Ejemplo 6: Oligoester-poliol b2

Preparación de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano

40 En un reactor según el ejemplo 1 se pesaron 2.747 g de trimetilolpropano, 1.753 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido del recipiente de reacción se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido en sólidos: 99,5 % en peso, viscosidad a 23 °C: 3.300 mPa·s, índice de acidez: 1,0 mg KOH/g, índice de hidroxilo: 766 mg KOH/g, contenido en hidroxilo: 23,2 % en peso, índice colorimétrico de Hazen: 72 APHA.

Ejemplo 7: Oligoester-poliol b3

Preparación de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano

En un reactor según el ejemplo 1 se pesaron 1.977 g de trimetilolpropano, 2.523 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido del recipiente de reacción se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido en sólidos: 99,6 % en peso, viscosidad a 23 °C: 2.080 mPa·s, índice de acidez: 0,6 mg KOH/g, índice de hidroxilo: 542 mg KOH/g, contenido en hidroxilo: 16,4 % en peso, índice colorimétrico de Hazen: 48 APHA.

Ejemplo 8: Oligoéster-poliol b4

Preparación de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano

En un reactor según el ejemplo 1 se pesaron 1.407 g de trimetilolpropano, 3.593 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido del recipiente de reacción se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido en sólidos: 100,0 % en peso, viscosidad a 23 °C: 1.730 mPa·s, índice de acidez: 0,5 mg KOH/g, índice de hidroxilo: 356 mg KOH/g, contenido en hidroxilo: 10,8 % en peso, índice colorimétrico de Hazen: 17 APHA.

Ejemplo 9: Oligoéster-poliol b5

Preparación de un oligoéster alifático a base de trimetilolpropano

En un reactor según el ejemplo 1 se pesaron 737 g de trimetilolpropano, 3.763 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido del recipiente de reacción se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido en sólidos: 99,8 % en peso, viscosidad a 23 °C: 1.750 mPa·s, índice de acidez: 0,9 mg KOH/g, índice de hidroxilo: 202 mg KOH/g, contenido en hidroxilo: 6,1 % en peso, índice colorimétrico de Hazen: 28 APHA.

Ejemplo 10: Oligoéster-poliol b6

Preparación de un oligoéster alifático a base de glicerol

De manera análoga al ejemplo 1 se pesaron 2.010 g de glicerol, 2.490 g de ϵ -caprolactona y 2,25 g de dilaurato de dibutilestano (DBTL). El contenido del recipiente de reacción se calentó hasta 160 °C, se agitó durante 6 horas a 160 °C y a continuación se enfrió hasta 20 °C, obteniéndose una resina transparente con los siguientes datos característicos: contenido en sólidos: 100,0 % en peso, viscosidad a 23 °C: 980 mPa·s, índice de acidez: 1,2 mg KOH/g, índice de hidroxilo: 811 mg KOH/g, contenido en hidroxilo: 24,6 % en peso, índice colorimétrico de Hazen: 23 APHA.

Ejemplos 11 a 13:

Procedimiento de preparación para los copolímeros c1 a c3

En un reactor de presión de acero fino de 6 l con agitador, unidad de destilación, recipiente para mezcla de monómeros e iniciador inclusive bombas dosificadoras así como regulación de temperatura automática se dispuso la parte 1 y se calentó hasta la temperatura de polimerización deseada. Entonces se añadieron mediante alimentaciones separadas en conjunto para empezar parte 2 (mezcla de monómeros) en 3 horas y parte 3 (disolución de iniciador) en 3,5 horas, manteniéndose constante la temperatura de polimerización (± 2 °C). A continuación se agitó posteriormente durante 60 minutos a la temperatura de polimerización. Entonces se enfrió hasta temperatura ambiente y se determinó el contenido en sólidos. Los copolímeros deberían tener un contenido en sólidos del 70 ± 1 %. En el caso de un contenido en sólidos de ≤ 68 % se activó posteriormente con el 5 % de la cantidad de iniciador original a 150 °C durante 30 minutos. En el caso de un contenido en sólidos entre el 68 y 69 % se destiló hasta el 70 ± 1 %. Después se filtró el copolímero (Supra T5500, tamaño de poro 25 - 72 μm , Seitz-Filter-Werke GmbH, Bad Kreuznach, DE). Las composiciones de las partes 1 a 3 en % en peso y los datos característicos de los productos se exponen en la tabla 1.

Tabla 1:

Copolímero	c1	c2	c3
Parte 1			
acetato de butilo	-	-	25,00
nafta disolvente 100 ¹⁾	25,00	25,00	-

(continuación)

Copolímero	c1	c2	c3
Parte 2			
estireno	10,79	11,89	27,44
metacrilato de hidroxietilo	21,81	21,81	23,00
acrilato de butilo	33,51	33,51	17,04
polibutadieno Nisso® B 1000 ²⁾	0,95	-	-
Polibutadieno Lithene® AL ³⁾	-	0,95	-
ácido acrílico	1,09	-	0,68
Parte 3			
peróxido de di-terc-butilo	2,84	2,84	2,84
acetato de butilo	-	-	4,00
nafta disolvente 100 ¹⁾	4,00	4,00	-
Temperatura de polimerización, °C	160	160	170
Datos característicos			
Contenido en sólidos [% en peso]	70,5	69,4	70,1
Viscosidad a 23 °C [mPa·s]	3.710	1.140	3.582
Índice de acidez, forma de suministro [mg KOH/g]	10,1	1,8	7,8
Índice OH, forma de suministro [mg KOH/g]	91	93	97
Índice OH, resina sólida [% en peso]	3,9	4,1	4,2
Índice colorimétrico de Hazen, forma de suministro [APHA]	24	19	15
Todos los datos de cantidades (partes 1 a 3) se entienden en % en peso.			
¹⁾ Producto comercial de DHC Solvent Chemie GmbH, D-45478 Mülheim an der Ruhr			
²⁾ Producto comercial de Nippon Soda, Japón			
³⁾ Producto comercial de Synthomer GmbH, Frankfurt/Main			

Ejemplos 14 a 21**Preparación de los componentes de polioli A según la invención**

5 Los oligocarbonato-dioles a), los oligoester-poliioles b) y los poliacrilato-poliioles c) se agitan en un matraz de vidrio de 1 litro bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora a 60 °C. Entonces se enfría la mezcla de polioli obtenida hasta temperatura ambiente, se determinan sus datos característicos y se tiene preparada para los ejemplos según la técnica de aplicación. Las composiciones en % en peso (con respecto a resina sólida) de los componentes de polioli A1) a A8) según la invención están expuestos en la tabla 2 y los datos característicos correspondientes están expuestos en la tabla 3.

10 **Tabla 2: Composiciones de las mezclas de polioli A1 a A8 según la invención en % en peso, con respecto a resina sólida.**

Mezcla de polioli	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Componente a1	5	-	-	-	-	-	-	25
Componente a2	-	-	-	20	-	15	-	-
Componente a3	-	-	10	-	40	-	-	-
Componente a4	-	40	-	-	-	-	20	-
Componente b1	-	-	-	40	-	-	30	-
Componente b2	-	-	-	-	-	45	-	-
Componente b3	-	-	-	-	40	-	-	-
Componente b4	60	-	-	-	-	-	-	30
Componente b5	-	-	20	-	-	-	-	-

(continuación)

Mezcla de polioliol	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Componente b6	-	20	-	-	-	-	-	-
Componente c1	-	40	-	-	-	40	-	45
Componente c2	-	-	70	40	-	-	50	-
Componente c3	35	-	-	-	20	-	-	-

Tabla 3: Datos característicos de las mezclas de polioliol A1 a según la invención

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Contenido en sólidos [% en peso]	87,0	84,8	76,5	84,4	92,8	85,7	81,5	84,7
Viscosidad a 23 °C [mPa·s]	2.280	7.520	1.050	1.900	1.870	3.480	2.580	6.080
Índice de acidez [mg KOH/g]	4,0	5,1	2,4	1,8	2,2	5,3	1,7	5,8
Índice OH [mg KOH/g]	228	266	112	377	268	359	306	151
Contenido en OH resina sólida [%]	7,9	9,5	4,4	13,5	8,7	12,7	11,4	5,4

Ejemplos técnicos de aplicación:**5 Ejemplo 22:**Preparación del barniz madre (componente 22A)

A 120,0 g de polioliol A3 se añadieron 1,4 g de Baysilone® OL 17 (disolución al 10 % en MPA; Borchers GmbH, Langenfeld), 2,8 g de Tinuvin® 292 (disolución al 50 % en MPA, Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH, Lampertheim), 4,2 g de Tinuvin® 382/4 (disolución al 50 % en MPA, Ciba Spezialitätenchemie Lampertheim GmbH, Lampertheim), 1,4 g de Modaflow® (disolución al 1 % en MPA; Brenntag AG, Mülheim/R), 34,8 g de una mezcla 1: 1 de 1-metoxipropilacetato-2 y nafta disolvente 100 y se agitó profundamente.

Preparación de la disolución de endurecedor (componente 22B)

A 43,4 g de Desmodur® N 3600 se añadieron 23,4 g de una mezcla 1: 1 de 1-metoxipropilacetato-2 y nafta disolvente 100 y se agitó profundamente.

15 Ejemplos 23 - 25 y ejemplos de comparación V1 y V2:

Igual modo de proceder que en el ejemplo 22A o 22B. Sin embargo se usaron las materias primas expuestas en la tabla 4 y la tabla 5.

Tabla 4:

Barniz madre	23 A	24 A	25 A
Polioliol	A4	A5	A8
Pesada [g]	100,0	100,0	100,0
Baysilone® OL 17 (10% MPA) [g]	1,28	1,41	1,29
Tinuvin® 292 (50% MPA) [g]	2,57	2,83	2,58
Tinuvin® 382/4 (50% MPA) [g]	3,85	4,24	3,87
Modaflow® (1% MPA) [g]	1,28	1,41	1,29
1-Metoxipropilacetato-2 / Nafta disolvente 100 (1:1) [g]	42,31	56,47	42,81
Endurecedor	23B	24B	25B
Desmodur® N 3600 [g]	122,35	-	-
Desmodur® N 3390 BA [g]	-	101,77	57,65
1-Metoxipropilacetato-2/ Nafta disolvente 100 (1:1) [g]	76,52	45,34	23,78

Tabla 5:

Ejemplo de comparación	V1	V2
Barniz madre (A)		
Desmophen® A 870 [g]	64,6	86,9
Desmophen® VP LS 2971 [g]	18,9	--
Baysilone® OL 17 (10% xileno) [g]	0,9	0,9
Tinuvin® 292 (10% xileno) [g]	9,1	9,1
Tinuvin® 1130 (10% xileno) [g]	18,1	18,1
Modaflow® (1% xileno) [g]	0,9	0,9
1-Metoxipropilacetato-2 / Nafta disolvente 100 (1:1) [g]	11,9	8,7
Acetato de butilglicol [g]	---	3,6
Endurecedor (B)		
Desmodur® N 3390 BA [g]	33,8	33,1
1-Metoxipropilacetato-2 / Nafta disolvente 100 (1:1) [g]	11,9	8,6

Mezclado del barniz madre con el endurecedor y aplicación del barniz:

- 5 Los componentes A (Barniz madre) y B (endurecedor) expuestos anteriormente se mezclaron entre sí en cada caso y se agitaron profundamente. A continuación se aplicaron las mezclas en cada caso con una pistola neumática con Coil Coat Bleche recubierto previamente con barniz de base negro, se ventiló durante 10 min a temperatura ambiente y a continuación durante 30 min. a 140 °C en el horno de circulación. Se obtuvieron recubrimientos brillantes, de alto brillo con un grosor de capa de película seca de aproximadamente 40 µm. Una visión de conjunto sobre las propiedades técnicas del barniz determinadas de los recubrimientos está representada en la tabla 6.

Tabla 6: Propiedades técnicas del barniz de recubrimientos

Ejemplo	22	23	24	25	Comparación 1	Comparación 2
Dureza con péndulo (s) sobre vidrio	183	175	169	178	182	197
FAM/xileno, 10 min	2/2	2/2	2/2	2/2	2/2	2/2
Haze	10	9	9	10	11	10
Resistencia a arañazos						
Brillo previo (20°)	88	86	89	88	91	92
Brillo posterior tras 10 ciclos (20°)	78	83	74	80	58	52
Brillo residual rel. (%)	89	96	83	91	63	56
Brillo tras 2 h a 60 °C <i>Reflow</i>	82	84	81	83	75	76
Brillo residual rel. n. <i>Reflow</i> (%)	93	98	91	94	82	82
Resistencia a productos químicos						
Pez	36	38	38	38	36	38
Pancreatina	36	36	36	36	36	36
Agua desionizada	43	46	45	44	40	44
NaOH, 1%	42	46	44	42	42	42
H ₂ SO ₄ , 1%	43	44	45	43	41	45

10 **Métodos de ensayo:**

Dureza con péndulo:

La dureza con péndulo se determinó según la norma DIN EN ISO 1522.

Resistencia frente a la gasolina:

Ensayo con carburante de ensayo FAM según la norma DIN 51 635, apoyándose en VDA 621-412 (Ensayo A 4.1.1 Y y 4.1.3 Y) y xileno; duración de carga 10 min.

Resistencia a arañazos:

- 5 La resistencia a arañazos se determinó según la norma DIN 55668 - Método para el "ensayo de la resistencia a arañazos de recubrimientos con una instalación de lavado de trabajo". Medición del grado de brillo como valor de reflectómetro según la norma DIN 67 530 antes y después de la exposición a 10 recorridos dobles así como también tras 2 h de almacenamiento a 60 °C (comportamiento de *Reflow*).

Resistencia a productos químicos:

- 10 La resistencia a productos químicos se determinó según la norma DIN EN ISO 2812/5 (proyecto) en el horno de gradiente.

Los recubrimientos según la invención según el ejemplo 22 a 25 presentan una mejor resistencia a arañazos, tanto antes como después del *Reflow*, que los ejemplos de comparación 1 y 2. La resistencia a productos químicos de los recubrimientos según la invención es a este respecto mejor en total que la de los dos ejemplos de comparación.

15

REIVINDICACIONES

1. Agente de recubrimiento, que contiene
- A) un componente de polioliol, que consiste en
- 5 a) del 5 al 40 % en peso de oligocarbonato-poliioles alifáticos con un peso molecular numérico medio M_n de 200 a 5.000 g/mol
 b) del 20 al 60 % en peso de oligoester-poliioles con un peso molecular numérico medio de 200 a 5.000 g/mol y
 c) del 20 al 70 % en peso de poliacrilato-poliioles hidroxifuncionales y
- 10 B) uno o varios reticuladores de poliisocianato reactivos frente a grupos OH con una funcionalidad de NCO media de $\geq 2,0$.
2. Agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la cantidad del componente a) asciende a del 10 al 35 % en peso, la cantidad del componente b) asciende a del 25 al 55 % en peso y la cantidad del componente c) asciende a del 25 al 65 % en peso.
- 15 3. Agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en a) se usan oligocarbonato-dioles alifáticos con un peso molecular de 200 a 2.000 g/mol a base de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol o mezclas de los mismos.
- 20 4. Agente de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en b) se usan oligoester-poliioles alifáticos con un peso molecular de 200 a 2.000 g/mol a base de ϵ -caprolactona y 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, ciclohexano-1,4-dimetanol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol o mezclas de los mismos de estos alcoholes.
5. Agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** en c) se usan copolímeros de
- 25 c1) del 0,4 al 5 % en peso de uno o varios polibutadienos, dado el caso funcionales con un peso molecular numérico medio de 750 a 3.500 g/mol y con un porcentaje de dobles enlaces vinílicos 1,2-laterales de al menos el 40 % en moles con respecto a todos los dobles enlaces vinílicos contenidos del polibutadieno,
 c2) del 5 al 20 % en peso de estireno,
 c3) del 30 al 60 % en peso de acrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxietilo o mezclas de los mismos,
 c4) del 0 al 15 % en peso de uno o varios compuestos del grupo que consiste en acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 3,5,5-trimetil-ciclohexilo y (met)acrilato de
 30 4-terc-butilciclohexilo,
 c5) del 25 al 45 % en peso de uno o varios ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico y monoalcoholes C_1 a C_4 alifáticos,
 c6) del 0,3 al 2 % en peso de ácido acrílico, ácido metacrílico o mezclas de los mismos y
 35 c7) del 0 al 15 % en peso de uno o varios de los compuestos del grupo que consiste en (met)acrilato de hidroxipropilo, ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos C_1 a C_9 alifáticos, dado el caso ramificados, dialquil-
 o di(ciclo)alquilésteres del ácido maleico o del ácido fumárico y monoalcoholes C_3 a C_6 .
6. Agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los copolímeros usados en c) presentan una polidispersidad $(M_w/M_n) \leq 2,5$.
- 40 7. Agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el componente de polioliol A) se prepara mediante polimerización de los monómeros correspondientes del copolímero c) en presencia de los oligocarbonato-poliioles alifáticos a) y/o de los oligoésteres-poliioles alifáticos b).
8. Agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** en B) se usan poliisocianatos o mezclas de poliisocianato con estructura de isocianurato a base de HDI, IPDI y/o 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano.
- 45 9. Agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la relación de NCO/OH de los grupos NCO libres y dado el caso bloqueados con respecto a los grupos reactivos con isocianato es de 0,5 a 1,2.
10. Recubrimientos, que pueden obtenerse con el uso del agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.
- 50 11. Sustratos, recubiertos con recubrimientos de acuerdo con la reivindicación 10.