

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 665**

51 Int. Cl.:

C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2012 E 12708548 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.01.2015 EP 2686362**

54 Título: **Composición de agentes de recubrimiento catalizada por complejo de imidazol-carboxilato de zinc**

30 Prioridad:

18.03.2011 EP 11158846
18.03.2011 US 201161453986 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.03.2015

73 Titular/es:

BASF COATINGS GMBH (100.0%)
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

72 Inventor/es:

WESTHOFF, ELKE;
HOFFMANN, PETER;
MÖLLER, BERNADETTE y
SCHNIER, BENEDIKT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 530 665 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

Composición de agentes de recubrimiento catalizada por complejo de imidazol-carboxilato de zinc

La invención se refiere a composiciones de agentes de recubrimiento que tienen un componente que contiene grupos isocianato, un componente que contiene grupos hidroxilo y un complejo de imidazol-carboxilato de zinc, así como el uso de un complejo de imidazol-carboxilato de zinc como sistema de catalizador para la reacción de uretano en composiciones de agentes de recubrimiento.

Los sistemas de poliuretano de dos componentes encuentran amplia aplicación como lacas, materiales de espuma, fibras y cuerpos moldeados no porosos. En tanto ya a temperatura ambiente los asociados de unión sean reactivos, se obtiene el polímero mediante mezcla y subsiguiente reacción de un componente que contiene grupos isocianato con un componente que contiene grupos hidroxilo. Al respecto, frecuentemente la reacción de los grupos isocianato con grupos hidroxilo es catalizada mediante el empleo de compuestos básicos, como aminas terciarias o compuestos que contienen grupos amidina. Son ejemplos de tales compuestos 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano o 1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-eno (DBU). Sin embargo compuestos organometálicos, como dilaurato de dibutilestano o diferentes carboxilatos de zinc, poseen una acción catalítica claramente elevada. Así, la cantidad del catalizador empleado es determinada por un lado para garantizar un tiempo de procesamiento suficientemente largo para el ámbito de empleo, y por el otro para alcanzar tan pronto como sea posible un perfil de propiedades suficiente para el proceso de acabado después de la aplicación. En particular, para el lacado de refacción de autos es importante alcanzar una rápida estabilidad al ensamble.

Los catalizadores a base de estaño bien conocidos a partir del estado de la técnica, como dibutilestano dilaurato, dioctilestano dilaurato, dibutilestano diacetato, dibutilestano maleato o tetrabutilestano xandiacetato, representan buenos catalizadores para la formación de uniones de uretano, aunque estos compuestos son tóxicos. Debido a la toxicidad de muchos compuestos de estaño, se ha buscado durante largo tiempo hallar catalizadores adecuados de reemplazo para composiciones de agentes de recubrimiento.

De allí que en el artículo "Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction by Non-Tin Catalysts" de Werner J. Blank, Z.A. He y Ed. T. Hessell de la compañía King Industries Inc., se describen alternativas para los catalizadores comunes que contienen estaño, a base de diferentes sales metálicas y complejos metálicos, como quelatos de zirconio, quelatos de aluminio y carboxilato de bismuto.

En la WO 2009/135600 se describen catalizadores a base de carbenos N-heterocíclicos para la síntesis de poliuretano. En la EP 1 460 094 se divulgan catalizadores a base de sales metálicas en unión con compuestos bicíclicos de amina terciaria y una sal de amonio cuaternario. En la US 4,006,124 se describen complejos generales de metal-amidina como catalizadores para la reacción de poliadición de isocianato. La WO 2004/029121 divulga el empleo de ácidos con un valor pK entre 2,8 y 4,5 como catalizadores para la reacción de uretano. Para todos esos catalizadores es común que ellos o bien conducen a un lento curado del sistema de recubrimiento o sin embargo conducen a un reducido tiempo de proceso (*Pot Life*). Además, una serie de los catalizadores arriba mencionados conduce a una decoloración de la laca o bien una posterior adopción de color amarillo de la laca aplicada. Tales compuestos son inadecuados para sistemas de laca clara de alto valor. Además, los escritos arriba mencionados describen también catalizadores de cadmio y que contienen plomo, los cuales debido su toxicidad son también descartados como alternativa para catalizadores a base de estaño. Los catalizadores a base de bismuto o zirconio descritos en los escritos arriba mencionados son susceptibles a la hidrólisis y por ello deberían ser corroídos sólo en el curado. Debido a la sensibilidad a la hidrólisis, los sistemas de recubrimiento a base de catalizadores de bismuto y zirconio poseen además una reducida estabilidad al almacenamiento.

Como ya se describió arriba, también las aminas pueden causar catálisis en la reacción de poliuretano. Sin embargo, su tiempo útil de aplicación para el procesamiento en el campo de la refacción de autos, no es suficiente. Debido a la elevada presión de vapor de aminas de bajo peso molecular, entran en consideración para esta aplicación, si acaso, sólo aminas como diazabicycloundeceno (DBU) o diazabicyclononas (DBN). Sin embargo, el empleo de estas aminas conduce a mezclas fuertemente coloreadas y los sistemas catalizados resultantes tienden a una inaceptable adopción de color amarillo.

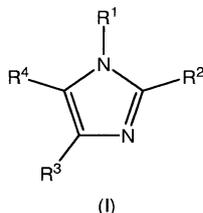
En US 2006/0036007 se divulgan complejos organometálicos como catalizadores para el entrelazamiento de sistemas a base de poliuretano. Al respecto, se describen sobre todo compuestos de amidina de zinc para la catálisis de la reacción de componentes que contienen grupos hidroxilo con componentes que tienen grupos isocianato. Al respecto, estos catalizadores deberían ser adsorbidos sobre dióxido de silicio pirógeno. En US 2006/0247341 y US 2009/0011124 se emplean así mismo complejos de amidina-zinc como catalizadores en sistemas de 2 componentes para el recubrimiento de poliuretano. Al respecto, de modo particular estos catalizadores deberían ser estables a la hidrólisis y ser adecuados también para el empleo en sistemas acuosos. Sin embargo, los sistemas de catalizadores divulgados en estos tres documentos no exhiben suficientes propiedades de curado. La comparación de la reactividad de estos sistemas con sistemas catalizados por estaño muestra que, para

un mismo tiempo de procesamiento, estos catalizadores a base de zinc-amidina exhiben peores propiedades de curado.

5 El objetivo que es base de la invención radica en poner a disposición sistemas de recubrimiento con catalizadores adecuados, los cuales muestren tanto un rápido curado del sistema como también exhiban por otro lado un largo
 10 tiempo de procesamiento. Además, los sistemas de laca deberían hacer posible para el usuario un rápido reproceso de las superficies/objetos lacados con ellos. Además, estos sistemas no deberían mostrar ninguna modificación de color antes y después del curado. De modo particular, en el campo de las lacas claras en la industria automotriz existen elevados requerimientos sobre el color propio de los sistemas. De este modo, el catalizador no puede exhibir un color propio ni puede conducir a una adopción de color con los componentes comunes de laca, durante la mezcla
 15 o el curado de la laca. Además, el catalizador debería poder ser añadido desde el principio al sistema de recubrimiento. Sin embargo, la mezcla íntima del catalizador desde el principio al sistema de recubrimiento, no debería influir negativamente en la estabilidad al almacenamiento del agente de recubrimiento. Además, el catalizador no debería ser susceptible a la hidrólisis, puesto que en los mismos sistemas orgánicos disueltos, la corriente concentración elevada en grupos hidroxilo puede conducir a una reducción de la actividad del catalizador durante el tiempo de almacenamiento. Especialmente en el campo del lacado para refacción de automóviles, es ventajosa una estabilidad al almacenamiento extremadamente alta, también a elevadas temperaturas.

De modo sorprendente se encontró que el objetivo de acuerdo con la invención es logrado mediante una composición de materiales de recubrimiento que contiene

- por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo,
- 20 - por lo menos un componente (B) que tiene grupos poliisocianato,
- por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) que puede ser producido mediante reacción de por lo menos un biscoxilato de Zn (II) con uno o varios imidazoles de la fórmula general (I)



donde

25 R^1 representa un radical hidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo aromático o un radical R^V -arilo, donde R^V representa un radical alquileo y arilo representa un radical aromático,

R^2 , R^3 y R^4 representan independientemente uno de otro hidrógeno, un radical hidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo aromático o un radical R^V -arilo, donde R^V representa un radical alquileo y arilo representa un radical aromático, con la condición de que

30 se excluyen complejos de (1-metilimidazol)-bis(2-etilhexanoato) de zinc (D), los cuales son obtenibles por reacción de bis(2-etilhexanoato de zinc (II)) con 1-metilimidazol en una relación molar de 1 a $\leq 2,2$, y por lo menos un ácido carboxílico aromático (S) monomérico, en el cual el grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones pi. Mediante el empleo de un sistema de catalizador que incluye por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) como se definió arriba y por lo menos un ácido carboxílico aromático (S) monomérico, en el
 35 cual el grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones pi, en agentes de recubrimiento con por lo menos un componente que tiene grupos poliisocianato y por lo menos un componente que tiene grupos polihidroxilo, los correspondientes sistemas de recubrimiento exhiben notables propiedades de curado, una temprana capacidad para ser procesado y un elevado tiempo de procesamiento, además estos sistemas de catalizadores no son sensibles a la hidrólisis y no muestran ninguna coloración o adopción de color amarillento del sistema de
 40 recubrimiento.

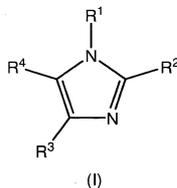
Descripción detallada

La presente invención se refiere a composiciones de agentes de recubrimiento, que contienen

- por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo,

- por lo menos un componente (B) que tiene grupos poliisocianato,

- por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) que puede ser producido mediante reacción de por lo menos un biscalboxilato de Zn (II) con uno o varios imidazoles de la fórmula general (I)



5 donde

R¹ representa un radical hidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo aromático o un radical R^v-arilo, donde R^v representa un radical alquileo y arilo representa un radical aromático,

10 R², R³ y R⁴ representan independientemente uno de otro hidrógeno, un radical hidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo aromático o un radical R^v-arilo, donde R^v representa un radical alquileo y arilo representa un radical aromático, con la condición de que se excluyen complejos de (1-metilimidazol)-bis(2-etilhexanoato) de zinc (D), que pueden ser obtenidos mediante reacción de bis(2-etilhexanoato de zinc (II)) con 1-metilimidazol en una relación molar de 1 a ≤ 2,2, y

- por lo menos un ácido carboxílico aromático (S) monomérico, en el cual el grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones pi.

15 Como el por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo pueden emplearse todos los compuestos conocidos por los expertos, los cuales exhiben por lo menos 2 grupos hidroxilo por molécula y son oligoméricos y/o poliméricos.

20 Los polioles (A) oligoméricos y/o poliméricos preferidos exhiben pesos moleculares con un promedio ponderado, medido por cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno, Mw > 500 Dalton, preferiblemente entre 800 y 100000 Dalton, en particular entre 1000 y 50000 Dalton.

De modo particular se prefieren polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de polisiloxano, polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato así como sus polimerizados mixtos.

25 Los polioles exhiben preferiblemente un número OH de 30 a 400 mg de KOH/g, en particular entre 100 y 300 mg de KOH/g. El número de hidroxilo (número OH) indica cuántos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que está unida mediante introducción del grupo acetilo a 1 g de sustancia.

Las temperaturas de transición al vidrio de los polioles, determinadas con ayuda de mediciones de DSC según DIN-EN-ISO 11357-2, están preferiblemente entre -150 y 100 °C, de modo particular preferiblemente entre -120°C y 80°C.

30 Por ejemplo en EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640 se describen polioles de poliéster adecuados. Los polioles de poliuretano son producidos preferiblemente mediante reacción de prepolímeros de poliol de poliéster con di- o poliisocianatos adecuados y son descritos por ejemplo en EP-A-1 273 640. Los polioles de polisiloxano adecuados son descritos por ejemplo en la WO-A-01/09260, donde los polioles de polisiloxano allí citados pueden ser empleados preferiblemente en combinación con otros polioles, en particular aquellos con elevadas temperaturas de transición al vidrio.

35 Los polioles de poli(met)acrilato de acuerdo con la invención preferidos de modo muy particular son por regla general copolimerizados y exhiben preferiblemente pesos moleculares promedio ponderado Mw entre 1000 y 20000 Dalton, en particular entre 1500 y 10000 Dalton, medidos en cada caso por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

40 La temperatura de transición al vidrio de los copolimerizados está por regla general entre -100 y 100 °C, en particular entre -50 y 80 °C (determinada por mediciones de DSC según DIN-EN-ISO 11357-2).

Los polioles de poli(met)acrilato, exhiben preferiblemente un número OH de 60 a 250 mg de KOH/g, en particular entre 70 y 200 de KOH/g, así como un número ácido entre 0 y 30 mg de KOH/g.

Como bloques constituyentes monoméricos que contienen grupos hidroxilo se emplean preferiblemente hidroxialquilacrilatos y/o hidroxialquilmacrilatos, como en particular 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilmacrilato, 3-hidroxibutilacrilato, 3-hidroxibutilmacrilato así como en particular 4-hidroxibutilacrilato y/o 4-hidroxibutilmacrilato.

- 5 Para los polioles de poli(met)acrilato se emplean, como otros bloques constituyentes, preferiblemente alquilacrilatos y/o alquilmacrilatos, como preferiblemente etilacrilato, etilmacrilato, propilacrilato, propilmacrilato, isopropilacrilato, isopropilmacrilato, butilacrilato, butilmacrilato, isobutilacrilato, isobutilmacrilato, tert-butilacrilato, tert-butilmacrilato, amilacrilato, amilmacrilato, hexilacrilato, hexilmacrilato, etilhexilacrilato, etilhexilmacrilato, 3,3,5-trimetilhexilacrilato, 3,3,5-trimetilhexilmacrilato, estearilacrilato, estearilmacrilato, laurilacrilato o laurilmacrilato, cicloalquilacrilatos y/o cicloalquilmacrilatos, como ciclopentilacrilato, ciclopentilmacrilato, isobornilacrilato, isobornilmacrilato o en particular ciclohexilacrilato y/o ciclohexilmacrilato.

- 10 Como otros bloques constituyentes para los polioles de poli(met)acrilato pueden emplearse hidrocarburos vinilaromáticos, como viniltolueno, alfa-metilestireno o en particular estireno, amidas o nitrilos de los ácidos acrílico o metacrílico, vinilésteres o viniléteres, así como en cantidades inferiores en particular de ácido acrílico y/o ácido metacrílico.

- 15 Preferiblemente, como componente (A) que tiene grupos polihidroxilo se emplean polioles de poli(met)acrilato y/o resinas de poliéster, de modo particular preferiblemente polioles de poli(met)acrilato.

- 20 Como el por lo menos un componente (B) que tiene grupos poliisocianato son adecuados poliisocianatos aromáticos sustituidos o no sustituidos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos de por sí conocidos. Son ejemplos de poliisocianatos preferidos: 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-toluenodiisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, p-fenilendiisocianato, bifenildiisocianatos, 3,3'-dimetil-4,4'-difenilendiisocianato, tetrametilen-1,4'-diisocianato, hexametilen-1,6'-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6'-diisocianato, isoforondiisocianato, etilendiisocianato, 1,12-dodecanodiisocianato, ciclobutano-1,3'-diisocianato, ciclohexano-1,3'-diisocianato, ciclohexano-1,4'-diisocianato, metilciclohexildiisocianatos, hexahidrotolueno-2,4'-diisocianato, hexahidrotolueno-2,6'-diisocianato, hexahidrofenilen-1,3'-diisocianato, hexahidrofenilen-1,4'-diisocianato, perhidrodifenilmetano-2,4'-diisocianato, 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato (por ejemplo Desmodur ® W de la compañía Bayer AG), tetrametilxilildiisocianatos (por ejemplo TMXDI ® de la compañía American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos previamente mencionados. Son también poliisocianatos preferidos los dímeros de biuret y los trímeros de isocianurato de los diisocianatos previamente mencionados. Son poliisocianatos (B) preferidos de modo particular hexametilen-1,6'-diisocianato, isoforondiisocianato y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, sus dímeros de biuret y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus trímeros asimétricos, como por ejemplo el trímero HDI asimétrico obtenible en el mercado bajo la denominación Desmodur®XP2410.

- 30 Aparte de ello pueden emplearse también los productos de reacción de por sí conocidos de los poliisocianatos orgánicos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o heterocíclicos previamente mencionados con estructura de carbodiimida, uretonimina, uretdiona, alofanato, biuret y/o isocianurato, así como prepolímeros que son obtenidos por reacción del poliisocianato con compuestos con hidrógenos reactivos hacia los grupos isocianato.

- 40 El componente (B) que tiene grupos poliisocianato puede estar presente en un solvente adecuado. Son solventes adecuados aquellos que hacen posible una solubilidad suficiente del componente de poliisocianato y están libres de grupos reactivos hacia los isocianatos. Son ejemplos de tales solventes acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, diisobutilcetona, etilacetato, n-butilacetato, etilenglicoldiacetato, butirrolactona, dietilcarbonato, propilencarbonato, etilencarbonato, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, butilal, 1,3-dioxolan, glicerolformal, benceno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, nafta solvente, 2-metoxipropilacetato (MPA), y etiletoxipropionato.

- 45 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener dado el caso, además del componente (A) que tiene grupos polihidroxilo, aún uno o varios compuestos (C) que tienen grupos hidroxilo, diferentes del componente (A). Preferiblemente estos compuestos (C) ocupan una fracción de 1 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente de 1 a 10 % en peso, de modo muy particular preferiblemente de 1 a 5 % en peso, referida en cada caso al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento.

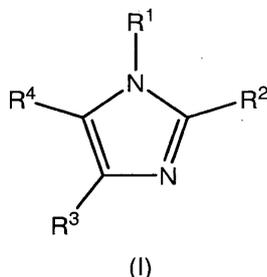
Como compuestos (C) que tienen grupos hidroxilo se emplean polioles de bajo peso molecular.

- 50 Como polioles de bajo peso molecular se emplean por ejemplo dioles, como preferiblemente etilenglicol, neopentilglicol, 1,2,-propanodiol, 2,2,-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5,-pentanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,2-ciclohexanodimetanol, así como polioles, como preferiblemente trimetiloletano, trimetilolpropano, trimetilolhexano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol así como dipentaeritritol.

El componente (A) que tiene grupos polihidroxilo puede estar presente en un solvente adecuado. Son solventes adecuados aquellos que hacen posible una suficiente solubilidad de los componentes con varios grupos hidroxilo. Son ejemplos de tales solventes acetona, metiletilcetona, ciclohexanona, metilisobutilcetona, metilisoamilcetona, diisobutilcetona, etilacetato, n-butilacetato, etilenglicoldiacetato, butirrolactona, dietilcarbonato, propilencarbonato, etilencarbonato, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, metilal, etilal, butilal, 1,3-dioxolano, glicerolformal, benceno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, nafta solvente, 2-metoxipropilacetato (MPA)) y etiletoxipropionato y sus mezclas. Además, los solventes pueden también portar grupos reactivos hacia los isocianatos. Son ejemplos de tales solventes reactivos aquellos que exhiben un número promedio de grupos funcionales reactivos hacia los isocianatos de por lo menos 1,8. Al respecto, se diferencian los solventes adecuados como diluyentes reactivos en esta inscripción, de los componentes (A) y (C) que tienen grupos polihidroxilo. Los solventes adecuados como diluyentes reactivos son monómeros y pueden ser por ejemplo diaminas de bajo peso molecular (por ejemplo etilendiamina).

El por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D), como se definió arriba, es un complejo de zinc (II) con los imidazoles de la fórmula general (I) y carboxilato como ligandos, donde se excluyen de la definición los complejos de (1-metilimidazol)-bis(2-etilhexanoato) de zinc (D), que son obtenibles mediante reacción de bis(2-etilhexanoato) de zinc (II) con 1-metilimidazol en una relación molar de 1 a $\leq 2,2$.

Para los imidazoles de la fórmula general (I)



aplica bajo la condición de la definición general de arriba preferiblemente que

R^1 representa un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado con hasta 20 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático con 5 o 6 miembros con hasta 10 átomos de carbono o un radical R^V -arilo, donde R^V representa un radical alquileo con 1 a 6 átomos de carbono y arilo representa un anillo aromático con 5 o 6 miembros con hasta 10 átomos de carbono, y donde todos los radicales previamente mencionados de modo opcional pueden contener heteroátomos como por ejemplo oxígeno, azufre o nitrógeno,

R^2 , R^3 y R^4 representan independientemente uno de otro hidrógeno, un radical hidrocarburo saturado o insaturado, de cadena recta o ramificado con hasta 20 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático con 5 o 6 miembros con hasta 10 átomos de carbono o un radical R^V -arilo, donde R^V representa un radical alquileo con 1 a 6 átomos de carbono y arilo representa un anillo aromático con 5 o 6 miembros con hasta 10 átomos de carbono, y donde todos los radicales previamente mencionados opcionalmente pueden contener heteroátomos como por ejemplo oxígeno, azufre o nitrógeno.

De modo particular, preferiblemente R^1 representa un radical alquilo saturado, de cadena recta o ramificado con hasta 12 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente hasta 6 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático con 5 o 6 miembros con hasta 6 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono o un radical R^V -arilo, donde R^V representa preferiblemente un radical alquileo con 1 o 2 átomos de carbono y arilo representa un radical aromático con 5 o 6 miembros con 3 a 6 átomos de carbono, y donde todos los radicales previamente mencionados, pueden contener opcionalmente heteroátomos como por ejemplo azufre, oxígeno o nitrógeno.

Independientemente uno de otro, los radicales R^2 , R^3 y R^4 representan preferiblemente hidrógeno o un radical alquilo saturado, de cadena recta o ramificado con hasta con 12 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente hasta 6 átomos de carbono, un radical hidrocarburo aromático con 5 o 6 miembros con hasta 10 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente 3 a 6 átomos de carbono o un radical R^V -arilo, donde R^V representa preferiblemente un radical alquileo con 1 o 2 átomos de carbono y arilo representa un anillo aromático con 5 o 6 miembros con 3 a 6 átomos de carbono, y donde todos los radicales previamente mencionados, pueden contener de modo opcional heteroátomos como por ejemplo oxígeno, azufre o nitrógeno. De modo muy particular preferiblemente los radicales R^3 y R^4 representan hidrógeno.

Generalmente aplica que son preferidos imidazoles con una sustitución en la posición 1 ($R^2 = R^3 = R^4 = H$) e imidazoles con dos sustituciones en las posiciones 1 y 2 ($R^2 \neq H, R^3 = R^4 = H$).

5 Entre los imidazoles con una sustitución en la posición 1 se emplean de modo muy particularmente preferido 1-alquilimidazoles ($R^1 =$ alquilo, $R^2 = R^3 = R^4 = H$), donde el radical alquilo exhibe preferiblemente 1 a 6 átomos de carbono (por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, tert-butilo, pentilo, hexilo), 1-arilimidazoles ($R^1 =$ arilo, $R^2 = R^3 = R^4 = H$), donde el radical arilo es un radical aromático de 5 o 6 miembros con 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo un radical fenilo o 1-aralquilimidazoles ($R^1 =$ aralquilo = R^V -arilo, $R^2 = R^3 = R^4 = H$) donde R^V representa CH_2 y arilo representa un anillo aromático de 5 o 6 miembros con 3 a 6 átomos de carbono, por ejemplo un radical imidazol o radical fenilo.

10 De modo particular son ejemplos de imidazoles adecuados con una sustitución en la posición 1, 1-metilimidazol, 1-etilimidazol, 1-propilimidazol, 1-butilimidazol, 1-fenilimidazol y 1,1-metilen-bis-imidazol.

15 Entre los imidazoles con dos sustituciones en las posiciones 1 y 2 son preferidos de modo particular en especial 1,2-dialquilimidazoles, como por ejemplo 1,2-dimetilimidazol. Como se describió arriba, todos los radicales previamente mencionados R^1, R^2, R^3 y R^4 pueden contener opcionalmente heteroátomos como por ejemplo oxígeno, azufre o nitrógeno. En radicales alifáticos, por ejemplo puede estar presente oxígeno entre los átomos de carbono como oxígeno de éter o en forma de un grupo éster. El concepto de los radicales aromáticos o bien radicales arilo incluye aquí en su más amplia definición con ello también radicales heteroaromáticos o bien radicales heteroarilo como por ejemplo radicales imidazol. Del mismo modo, el concepto de radical alifático incluye también radical heteroalifático.

20 En cada una de las definiciones arriba mencionadas de los radicales R^1, R^2, R^3 y R^4 , los radicales pueden estar presentes sustituidos o no sustituidos. Si los radicales están presentes sustituidos, entonces son sustituyentes típicos por ejemplo grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino primarios y secundarios, grupos éster o halógenos como cloro o flúor. Un ejemplo de un radical alquilo sustituido con OH es un radical hidroxialquilo como en el 1-hidroxietil-imidazol. Sin embargo, preferiblemente los radicales R^1, R^2, R^3 y R^4 están presentes de modo no sustituido.

25 Los complejos de imidazol-carboxilato de zinc (D) pueden ser producidos mediante reacción de por lo menos un biscalboxilato de Zn (II) con uno o varios de los imidazoles arriba mencionados.

30 Como biscalboxilatos de Zn (II) son adecuados en particular aquellos en los cuales el radical carboxilato, es elegido de entre ácidos monocarboxílicos lineales o ramificados, alifáticos, dado el caso sustituidos, con hasta 12 átomos de carbono y/o ácidos monocarboxílicos aromáticos, dado el caso sustituidos con 6 a 12 átomos de carbono en el anillo aromático. El radical carboxilato determina en esencia la solubilidad del complejo resultante en los otros componentes de la composición de agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. De allí que en las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se prefieren de modo muy particular aquellos complejos de imidazol-carboxilato de zinc (D), en los cuales el carboxilato es un ácido monocarboxílico lineal o ramificado alifático, en particular un alcanato ramificado o no ramificado con 6 a 10 átomos de carbono como por ejemplo un 2-etilhexanoato.

35 La producción del complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) puede ocurrir por reacción de por lo menos un biscalboxilato de Zn (II) con uno o varios de los imidazoles arriba mencionados. De este modo, pueden reaccionar hasta cuatro mol de un imidazol o una mezcla de dos o más imidazoles con un mol del biscalboxilato de Zn (II).

40 La reacción del biscalboxilato de zinc (II) con el imidazol o la mezcla de imidazol ocurre comúnmente en un solvente. Como solventes están aquí para el uso en particular aquellos solventes que hacen posible una suficiente solubilidad del biscalboxilato de Zn (II) e imidazoles así como del complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) resultante. Preferiblemente, éstos están libres de grupos reactivos hacia los grupos isocianato. Son ejemplos de tales solventes aquellos conocidos para poliisocianatos por los expertos.

45 La reacción del biscalboxilato de Zn (II) con el imidazol o la mezcla de imidazoles puede ocurrir sin embargo también en el componente (A) que tiene grupos polihidroxilo y/o en los alcoholes de bajo peso molecular enumerados como componente (C), dado el caso en mezcla con otros solventes inertes hacia isocianatos.

50 La reacción del biscalboxilato de Zn (II) con el imidazol o la mezcla de imidazol ocurre comúnmente a temperatura ambiente (20 °C) o temperatura elevada de hasta 100 °C. Al respecto, por regla general el biscalboxilato de zinc (II) está presente en el solvente o bien en los componentes (A) y/o (C) y se añade lentamente gota a gota el componente de imidazol (dado el caso disuelto en uno de los solventes previamente mencionados). Se espera la generación de calor formado y se agita nuevamente entonces por un periodo de tiempo de por ejemplo 2 horas a temperatura elevada de por ejemplo 60 °C o más.

5 En otra forma particular de operar, también es posible, en particular entonces cuando el agente de recubrimiento es un agente de recubrimiento de dos componentes, producir in situ el complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D). Para ello, está presente una cantidad correspondiente del imidazol o de la mezcla de imidazol en el agente ligante (A) y (C) que tienen grupos hidroxilo, y una cantidad correspondiente del biscarboxilato de Zn (II) en el componente (B) que tiene poliisocianato. El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención es entonces producido mediante mezcla íntima del componente de agente ligante (A), así como dado el caso (C), que tienen grupos hidroxilo que contiene imidazol y el componente (B) que tiene grupos poliisocianato almacenado primero por separado, el cual contiene también el biscarboxilato de Zn (II).

10 Además, es esencial para la invención que el agente de recubrimiento contenga por lo menos un ácido carboxílico (S) monomérico aromático, dado el caso sustituido, cuyo grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones pi. Al respecto, el número de grupos carboxilo puede variar, donde los ácidos carboxílicos exhiben preferiblemente un grupo carboxilo. Preferiblemente los ácidos carboxílicos (S) monoméricos aromáticos dado el caso sustituidos exhiben un peso molecular < 500 g/mol, de modo particular preferiblemente < 300 g/mol. Se emplean preferiblemente ácidos carboxílicos (S) monoméricos aromáticos dado el caso sustituidos, que exhiben un valor pKs de 2 a 5. El valor pKs corresponde al valor de pH en el punto de semiequivalencia, donde el medio solvente es preferiblemente agua. Si para un ácido no fuera posible tener la información de un valor de pK en agua, entonces como medio se elige preferiblemente DMSO o también otro medio adecuado, en el cual el ácido sea soluble.

20 Son adecuados ácidos mono y policarboxílicos monoméricos aromáticos, los correspondientes ácidos mono y policarboxílicos aromáticos sustituidos con alquilo y arilo así como los correspondientes ácidos mono y policarboxílicos aromáticos que tienen grupos hidroxilo, como por ejemplo ácido ftálico y ácido tereftálico, ácido ftálico y ácido tereftálico sustituidos con alquilo o bien arilo, ácido benzoico y ácido benzoico sustituido con alquilo o bien arilo, ácidos carboxílicos aromáticos con otros grupos funcionales como ácido salicílico y ácido acetilsalicílico, ácido salicílico sustituido con alquilo o bien arilo o isómeros de ellos, ácidos carboxílicos aromáticos polinucleares, como los isómeros del ácido naftalenocarboxílico y sus derivados.

25 Preferiblemente el agente de recubrimiento contiene como ácido carboxílico (S) aromático monomérico, ácido benzoico, ácido tert-butilbenzoico, ácido 3,4-dihidroxibenzoico, ácido salicílico y/o ácido acetilsalicílico, de modo particular preferiblemente ácido benzoico.

30 Si se trata de un agente de recubrimiento de un componente, entonces se eligen compuestos (B) que tienen grupos poliisocianato, cuyos grupos isocianato libres están bloqueados con agentes de bloqueo. Por ejemplo, los grupos isocianato pueden ser bloqueados con pirazoles sustituidos, en particular con pirazoles sustituidos con alquilo, como 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol, 4-bromo-3,5-dimetilpirazol, entre otros. De modo particular preferiblemente los grupos isocianato del componente (B) son bloqueados con 3,5-dimetilpirazol.

35 En los agentes de recubrimiento de 2 componentes (2K) preferidos de modo particular de acuerdo con la invención, justo antes de la aplicación del agente de recubrimiento se mezcla de manera de por sí conocida un componente de laca que contiene el compuesto (A) que tiene grupos polihidroxilo así como otros componentes descritos a continuación, con otro componente de laca que contiene el compuesto (B) que tiene grupos poliisocianato así como dado el caso otros de los componentes descritos a continuación, donde por regla general el componente de laca que contiene el compuesto (A), contiene el complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) descrito arriba así como una parte del solvente, dado el caso presente.

40 Las proporciones en peso de los componentes (A) y dado el caso (C) que tienen grupos polihidroxilo y los componentes (B) que tienen grupos poliisocianato son elegidas preferiblemente de tal manera que la relación equivalente molar de los grupos hidroxilo del compuesto (A) más dado el caso (C) que tienen grupos polihidroxilo, a los grupos isocianato del componente (B) está entre 1:0,9 y 1:1,5, preferiblemente entre 1:0,9 y 1:1,1 de modo particular preferiblemente entre 1:0,95 y 1:1,05.

45 Preferiblemente se emplean agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, que contienen de 30 a 80 % en peso, preferiblemente de 50 a 70 % en peso, referido en cada caso al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, de por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo, preferiblemente por lo menos un poliácido (A) que tiene grupos polihidroxilo y/o por lo menos un polimetacrilato (A) que tiene grupos polihidroxilo.

50 Así mismo, preferiblemente se emplean agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención que contienen de 5 a 50 % en peso, preferiblemente de 25 a 40 % en peso, referido en cada caso al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, que contiene el componente (B) que tiene grupos poliisocianato.

55 Preferiblemente los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen el complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) como se describió arriba, en una cantidad tal que el contenido de zinc del complejo, referido en cada caso al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, está entre 35 y 2000 ppm, preferiblemente entre 35 y 1000 ppm y de modo particular preferiblemente entre 100 y 1000 ppm.

Preferiblemente los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen además 0,2 a 15,0 % en peso, preferiblemente 0,5 a 8,0 % en peso y de modo particular preferiblemente 0,5 a 5,0 % en peso, de por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático monomérico, donde los datos de % en peso están referidos en cada caso al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento.

- 5 De modo particular preferiblemente la composición de agente de recubrimiento es un sistema de 2 componentes caracterizado porque el por lo menos un componente (B) que tiene grupos poliisocianato es almacenado separado del por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo y porque los componentes se mezclan mutuamente justo antes del procesamiento.

- 10 En el caso de un sistema de 2 componentes, tanto los complejos de imidazol-carboxilato de zinc (D) como se describió arriba, como también los ácidos carboxílicos (S) aromáticos monoméricos pueden estar presentes en ambos componentes, preferiblemente sólo un componente contiene las sustancias mencionadas, preferiblemente en el componente de poliol están disueltos tanto ácidos carboxílicos (S) aromáticos monoméricos como también los complejos de imidazol-carboxilato de zinc (D).

- 15 Además, también el imidazol de la fórmula general (I) puede estar disuelto en el componente de poliol y el componente de bis(carboxilato) de zinc en el componente de poliisocianato. Justo antes de la mezcla del componente de poliisocianato y del componente de poliol, se forma entonces in situ el complejo activo de imidazol-carboxilato de zinc (D).

- 20 Los agentes de recubrimiento son preferiblemente agentes de recubrimiento no acuosos. Los agentes de recubrimiento pueden contener solvente o estar formulados como sistemas libres de solvente. Son ejemplos de solventes adecuados los solventes ya enumerados en el compuesto (A) y dado el caso (C) que tienen grupos polihidroxilo y en el compuesto (B) que tiene grupos poliisocianato. El o bien los solventes son empleados en los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, preferiblemente en una cantidad tal que el contenido de sólidos del agente de recubrimiento es de por lo menos 50 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 60 % en peso.

- 25 Además, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener 0 a 30 % en peso, preferiblemente 0 a 15 % en peso, referido en cada caso al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, una o varias resinas de amino-plástico y/o una o varias tris(alcoxycarbonilamino)triazina (E).

En la US-A-4 939 213, la US-A- 5 084 541 y la EP-A-0 624 577 se mencionan ejemplos de tris(alcoxycarbonilamino)triazina.

- 30 Son ejemplos de resinas de aminoplástico (E) adecuadas todas las resinas de aminoplástico empleadas comúnmente en el ámbito de la industria de lacas, donde pueden controlarse las propiedades del agente de recubrimiento resultante mediante la reactividad de la resina de aminoplástico. Son productos de condensación de aldehídos, en particular en particular formaldehído y por ejemplo urea, melamina, guanamina y benzoguanamina. Las resinas de aminoplástico tienen grupos alcohol, preferiblemente grupos metilol, los cuales por regla general forman parcialmente o preferiblemente completamente éteres con alcoholes. En particular se emplean resinas de aminoplástico que forman éteres con alcoholes de bajo peso molecular. Preferiblemente se emplean resinas de aminoplástico que forman éteres con metanol y/o etanol y/o butanol, por ejemplo los productos obtenibles en el mercado bajo las denominaciones Cymel®, Resimene®, Maprenal® y Luwipal®.

- 40 Las resinas de aminoplástico (E) son compuestos conocidos desde antes y se describen por ejemplo en detalle en las inscripciones americanas de patente US 2005/0182189 A1, página 1, párrafo [0014], a página 4, párrafo [0028].

Además, la composición de agente ligante de acuerdo con la invención o bien el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener en cantidades efectivas por lo menos un aditivo de laca (F) común y conocido, es decir en cantidades preferiblemente de hasta 30 % en peso, particularmente preferido de hasta 25 % en peso y en particular de hasta 20 % en peso, referidas en cada caso al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento.

- 45 Son ejemplos de aditivos de laca (F) adecuados:

- en particular sustancias que absorben la luz UV;
- en particular agentes protectores contra la luz como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
- captadores de radicales;
- aditivos de deslizamiento;

- inhibidores de polimerización;
 - antiespumantes;
 - diluyentes de reactivos diferentes de los componentes (A) y (C), en particular diluyentes de reactivos que primero son transformados en reactivos mediante reacción con otros componentes o bien agua, como por ejemplo Incozol o ésteres de ácido asparagínico
- 5
- agentes humectantes diferentes de los componentes (A) y (C), como siloxanos, compuestos que contienen flúor, semiésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
 - promotores de adherencia;
 - agentes de fluidez;
- 10
- agentes auxiliares que forman película como derivados de celulosa;
 - materiales de relleno como por ejemplo nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de zirconio; como complemento se remite al Römpff Lexikon »Lacke und Druckfarben« editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- 15
- aditivos para el control de la reología diferentes de los componentes (A) y (C), como los aditivos conocidos a partir de los escritos de patente WO 94/22968, EP-A-0 276 501, EP-A-0 249 201 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas entrelazadas como se divulgan por ejemplo en la EP-A-0 008 127; silicatos inorgánicos de placas como silicato de aluminio-magnesio, silicatos de placas de sodio-magnesio y de sodio magnesio-flúor-litio del tipo montmorillonita; ácidos silícicos como Aerosile®; o polímeros sintéticos con grupos que tienen efecto iónico y/o asociativo como poli(met)acrilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido maleico y sus derivados o uretanos hidrófobos modificados con etoxilo o poliacrilatos;
- 20
- agentes retardantes de la llama.
- Son agentes de recubrimiento particularmente preferidos los que contienen
- 25
- 50 a 70 % en peso, referido al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, de por lo menos un poliacrilato (A) que tiene grupos polihidroxilo y/o por lo menos un polimetacrilato (A) que tiene grupos polihidroxilo,
 - 25 a 40 % en peso, referido al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, del compuesto (B) que tiene grupos poliisocianato,
 - 0 a 10 % en peso, referido al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, del componente (C) que tiene grupos hidroxilo,
- 30
- 0,5 a 5,0 % en peso, referido al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, de por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático monomérico,
 - 0 a 15 % en peso, referido al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, de una o varias resinas de amino-plástico y/o una o varias tris(alcoxycarbonilamino)triazina (E) y
- 35
- 0 a 20 % en peso, referido al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, de por lo menos un aditivo de laca (F) común y conocido y
 - por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) como se definió arriba, en una cantidad tal que el contenido de zinc del complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D), referido en cada caso al contenido de agente ligante del agente de recubrimiento, está entre 100 y 1000 ppm.
- 40
- En otra forma de operar de la invención, la composición de agente ligante de acuerdo con la invención o bien el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener aún otros pigmentos y/o materiales de relleno y sirve para la producción de recubrimientos superiores pigmentados o bien recubrimientos base pigmentados o rellenos, en particular recubrimientos superiores pigmentados. Los pigmentos y/o materiales de relleno empleados para ello son conocidos por los expertos. Los pigmentos son empleados comúnmente en una cantidad tal que la

relación pigmento a agente ligante está entre 0,05 : 1 y 1,5 : 1, referida en cada caso al contenido de agente ligante de la composición de agentes de recubrimiento

5 Además, la invención se refiere al empleo de acuerdo con la invención de un sistema de catalizador, que incluye por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) como se definió arriba y por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático monomérico, en el cual el grupo carboxilo están en conjugación con un sistema de electrones pi, para la catálisis de la reacción de uretano en composiciones de agentes de recubrimiento, las cuales contienen por lo menos un componente que tiene grupos poliisocianato y por lo menos un componente que tiene grupos polihidroxilo. El sistema de catalizador se distingue por el uso combinado del por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) como se definió arriba y el por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático monomérico, en el cual el grupo carboxilo ésta en conjugación con un sistema de electrones pi. Preferiblemente, la reacción de catálisis es ejecutada a 20 a 60°C. Preferiblemente, las composiciones de agentes de recubrimiento contienen el por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo y el por lo menos un componente (B) que tiene grupos poliisocianato descritos previamente.

15 La aplicación del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede ocurrir mediante todos los métodos comunes de aplicación como por ejemplo atomización, racleado, barnizado, regado, inmersión, empapamiento, vertido gota a gota o aplicación con rodillos. Al respecto, el sustrato que va a ser recubierto puede estar en reposo como tal, donde el dispositivo o instalación de aplicación se mueve. Sin embargo, el sustrato que va a ser recubierto, en particular una bobina, puede también moverse, donde la instalación de aplicación está quieta respecto al sustrato o se mueve de manera adecuada.

20 Preferiblemente se emplean métodos de aplicación por atomización, como por ejemplo atomización con aire a presión, atomización sin aire, alta rotación, recubrimiento electrostático por atomización (ESTA), dado el caso unido a aplicación de atomización en caliente como por ejemplo atomización caliente en aire caliente.

25 Puesto que los recubrimientos de acuerdo con la invención producidos a partir de los agentes de recubrimientos de acuerdo con la invención se adhieren de manera sobresaliente también sobre lacados de electroinmersión, lacados de relleno, lacas base o lacados claros comunes y conocidos ya curados, aparte del empleo en el lacado en serie de automóviles (OEM) son adecuados de manera sobresaliente para el lacado de refacción de autos y/o para el cubrimiento de piezas montables de autos y/o para el cubrimiento de automóviles utilitarios.

30 El curado del agente de recubrimiento aplicado de acuerdo con la invención puede ocurrir después de cierto tiempo de reposo. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para el proceso y para la desgasificación de las capas de laca o para la evaporación de los componentes volátiles, como solventes. El tiempo de reposo puede ser ayudado y/o acortado mediante la aplicación de temperaturas elevadas y/o mediante una humedad reducida del aire, en tanto por esto no ocurra ningún deterioro o modificaciones de las capas de laca, es decir un entrelazamiento completo prematuro.

35 El curado térmico de los agentes de recubrimiento no exhibe ninguna particularidad de método, sino que ocurre según los métodos comunes y conocidos como calentamiento en un horno de ventilación forzada o radiación con lámparas IR. Para esto el curado térmico puede ocurrir también por etapas. Otro método preferido de curado es el curado con infrarrojo cercano (radiación NIR).

40 De modo ventajoso el curado térmico ocurre a una temperatura de 20 a 200°C durante un tiempo de 1 min hasta 10 h, donde a bajas temperaturas también pueden aplicarse tiempos de curado más largos. Para el lacado de refacción de automóviles y para el lacado de partes de plástico así como para el lacado de autos utilitarios, al respecto se aplican comúnmente temperaturas inferiores, las cuales están preferiblemente entre 20 y 80°C, en particular entre 20 y 60°C.

45 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuados para todo tipo de recubrimientos, como para lacado por electroinmersión, laca para recubrimiento en bobina, esmalte para alambres y placas para automóvil como agentes de recubrimiento en polvo, que contienen solvente, libres de solvente y acuosos. Preferiblemente se emplean las lacas como recubrimientos de alto valor de objetos de todos los tipos, donde no es posible ni por razones industriales ni por razones económicas secar las lacas a elevadas temperaturas. Estos sistemas están para el uso tanto en capas base como también el sistema de laca de cobertura. Estos sistemas de laca de cobertura pueden ser pigmentados o también estar para el uso como sistemas no pigmentados (= lacas claras). Las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son empleadas de modo particular preferiblemente en el lacado de refacción de automóviles, preferiblemente como lacas de cobertura de automóviles (Uni + CC).

55 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuados de manera sobresaliente como recubrimientos y lacados decorativos, protectores y/o que dan efecto, de carrocerías de medios de transporte (en particular automóviles, como motocicletas, buses, camiones o coches de turismo) o de partes de ellos; de

estructuras en ambientes interiores y exteriores; de muebles, ventanas y puertas; de partes conformadas de plástico, en particular discos compactos y ventanas; de partes industriales pequeñas, de bobinas, contenedores y embalajes; de artículos blancos; de láminas; de elementos ópticos, electrotécnicos y mecánicos así como de cuerpos huecos de vidrio y objetos de uso diario.

- 5 De allí que los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden ser aplicados por ejemplo sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente, donde el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede ser tanto pigmentado como también no pigmentado. En particular los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención y lacados, en particular los lacados claros, son utilizados en el particularmente exigente campo tecnológico y estético del lacado de automóviles en serie (OEM) y para el recubrimiento de partes de plástico para carrocerías de coches de turismo, en particular para carrocerías de coches de turismo de gama alta, como por ejemplo la producción de techos, puertas de maletero, capó, guardafangos, parachoques, alerones, apoyapiés, listones protectores, recubrimientos laterales entre otros, así como el lacado de refacción de automóviles y el lacado de automóviles utilitarios como por ejemplo de camiones, vehículos de construcción operados con cadena como por ejemplo grúas, cargadores sobre ruedas y mezcladoras de hormigón, ómnibus, vehículos sobre carriles, buques cisterna, aparatos voladores así como aparatos agrícolas como tractores y cosechadoras, y partes de ellos.

Las partes de plástico consisten comúnmente en ASA (acrilonitrilo-estireno-acriléster), policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, polimetilmetacrilatos o polimetilmetacrilatos modificados resistentes al impacto, en particular consisten en mezclas de ASA y policarbonatos, preferiblemente aplicados con una proporción de policarbonato > 40%, en particular > 50%.

- 20 Al respecto, en general se entienden por ASA los polimerizados de estireno/acrilonitrilo modificados resistentes al impacto, en los cuales están presentes copolimerizados injertos de compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y de vinilcianuros, en particular acrilonitrilo, caucho de polialquilacrilato en una matriz de copolímero de en particular estireno y acrilonitrilo.

- 25 De modo particularmente preferido los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son empleados en métodos de recubrimiento de varias etapas, en particular en métodos en los cuales sobre un sustrato dado el caso previamente recubierto se aplica primero una capa de laca base pigmentada y después de ello se aplica una capa con el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. De allí que son objetivo de la invención también lacados de varias capas que dan efecto y/o color, de por lo menos una capa de laca base pigmentada y por lo menos una capa de laca clara dispuesta sobre ella, las cuales se caracterizan preferiblemente porque la capa de laca clara ha sido producida de la composición de agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

- 35 Pueden emplearse tanto lacas base que pueden ser diluidas con agua como también lacas base a base de solventes orgánicos. Por ejemplo, en la EP-A-0 692 007 y en los documentos allí listados en la columna 3, filas 50 y siguientes se describen lacas base adecuadas. Preferiblemente se seca primero la laca base aplicada, es decir en una fase de evaporación se elimina por lo menos una parte del solvente orgánico o bien del agua, de la película de laca base. Preferiblemente, el secado ocurre a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80°C. Después del secado se aplica el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. A continuación se calcina el lacado de dos capas, preferiblemente bajo las condiciones aplicadas de lacado en serie de automóviles a temperaturas de 20 a 200°C durante un tiempo de 1 min hasta 10 h, donde para las temperaturas aplicadas para el lacado de refacción de automóviles, las cuales están en general entre 20 y 80°C, en particular entre 20 y 60°C, también pueden aplicarse tiempos de curado más largos.

- 45 En otra forma preferida de operar de la invención, se emplea el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención como laca clara transparente para el recubrimiento de sustratos plásticos, en particular de piezas montables de plástico. Asimismo, las piezas montables de plástico son recubiertas preferiblemente en un método de recubrimiento de varias etapas, en el cual sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente o un sustrato previamente tratado para mejorar la adherencia de las recubrimientos subsiguientes (por ejemplo tratamiento a la llama, tratamiento Corona o tratamiento con plasma del sustrato), se aplica primero una capa de laca base pigmentada y después una capa con el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

- 50 Además, la invención se refiere a recubrimientos que fueron producidos a partir de las composiciones de agentes de recubrimiento o bien que fueron producidos en combinación empleando un sistema de catalizador de por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) como se definió arriba y por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático en el cual el grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones pi. Estos recubrimientos encuentran aplicación preferiblemente en el campo de los automóviles. Los recubrimientos pueden servir también para la producción de lacados de varias capas. De modo que la invención describe además sistemas de varias capas, que contienen por lo menos un recubrimiento de acuerdo con la invención. Preferiblemente los sistemas de varias capas son lacados para automóviles.

La presente invención es aclarada mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos:Cromatografía de permeación en gel (GPC)

- 5 La cromatografía de permeación en gel fue ejecutada a 40°C con una bomba de cromatografía de líquidos de alta presión y un detector de índice de refracción. Como agente de elución se empleó tetrahidrofurano con una velocidad de elución de 1 mL/min. Se ejecutó la calibración por medio de estándares de poliestireno. Se determinaron el peso molecular promedio aritmético M_n , el peso molecular promedio ponderado M_w y M_p , donde el índice de molecularidad polimérica M_p se calcula a partir de $M_p = M_w/M_n$.

Número de hidroxilo/número ácido

- 10 El número de hidroxilo es calculado sobre la fracción empleada de componentes con grupos funcionales OH y es indicado en mg de KOH por gramo de resina sólida.

El número ácido indica aquí el número de mg de hidróxido de potasio que consumidos para la neutralización de 1 g del respectivo compuesto (DIN EN ISO 2114).

Determinación de materia sólida

- 15 Se pesa aproximadamente 1 g de muestra en una tapadera de hojalata. Después de la adición de aproximadamente 3 ml de acetato de butilo, se seca la muestra en la estufa de secado por 60 minutos a 130°C, se enfría en el desecador, y entonces se pesa nuevamente. El residuo corresponde a la fracción de materia sólida.

Determinación del contenido de agente ligante

- 20 Se entiende por fracción de agente ligante en cada caso la fracción soluble en tetrahidrofurano (THF) del agente de recubrimiento antes del entrelazamiento. Para ello, se pesa una pequeña muestra (P), se disuelve en la cantidad de 50 a 100 veces de THF, se separan por filtración los componentes insolubles, se evapora el THF y a continuación de ello se determina la materia sólida de los componentes disueltos previamente en THF, en lo cual se seca por 60 minutos a 130°C, se enfría en el desecador y después se pesa nuevamente. El residuo corresponde al contenido de agente ligante de la muestra (P).

No adherencia por medio de la prueba Zapon-Tack (ZTT):

- 25 Se dobla una cinta de aluminio con un espesor de aproximadamente 0,5 mm, una anchura de 2,5 cm y una longitud de 11 cm, en un ángulo de 110° de modo que se forma una superficie de 2,5 X 2,5 cm. Se dobla el lado largo de la lámina por otros 2,5 cm en aproximadamente 15° de modo que la lámina es mantenida justo en equilibrio por un peso de 5 g colocado centrado sobre la superficie cuadrada. Para la medición de la no adherencia según ZTT se coloca la lámina doblada sobre la película de la laca y se coloca un peso de 100 g por 30 s. Después de eliminar el peso, la laca es juzgada como no adherida, cuando la lámina angulada cae dentro de 5 s. Se repite la prueba en intervalos de 15 minutos. Antes del uso de la prueba, se juzga cualitativamente la adherencia de la película de laca mediante el tacto. Para pruebas con temperatura más alta, se mantienen a temperatura ambiente las placas de prueba 10 minutos antes del comienzo de la prueba, para el enfriamiento.

Prueba de impresión:

- 35 Mediante una raqueta de 100 micrómetros se esparce la película de laca sobre una placa de vidrio. Después de secar por 30 minutos a 60°C, dentro de 10 minutos después de retirar el horno, se coloca la placa de vidrio sobre una balanza de laboratorio común en el mercado. Mediante presión con el dedo pulgar se carga la película entonces por 20 s con un peso de 2 kg. Se repite esta prueba cada 10 minutos. Para películas de laca que aún están evidentemente blandas o adherentes se espera primero hasta que la película de laca haya alcanzado suficientes dureza y no adherencia. La valoración de la prueba es realizada después de un tiempo de almacenamiento de 24 horas. Para ello se limpia la superficie de la laca con una solución acuosa de surfactante (detergente común en el mercado) y un paño suave, para eliminar las marcas de grasa. Se considera que la laca está bien, cuando no es visible ninguna huella del dedo sobre la película de laca. Esta prueba es una medida de la estabilidad de ensamble del lacado de refacción, es decir cuanto más pronto la película de laca haya alcanzado su estabilidad al ensamble después de secado forzado, más pronto pueden iniciarse trabajos de ensamble (o bien trabajos de desensamble de adhesivos) sobre la carrocería reparada.

Registrador de secado:

ES 2 530 665 T3

Sobre placas de vidrio de dimensiones 280 mm x 25 mm se esparce la laca con ayuda de una raqueta en forma de caja de 100 micrómetros. Con ayuda del registrador de tiempo Byk-Dry se tiran sobre la película agujas con una velocidad definida. En ello se juzgan 3 fases diferentes así como la longitud total (= suma de la fase 1 + fase 2 + fase 3) de la huella.

5 Fase 1: la huella de la aguja afecta negativamente

Fase 2: la huella de agua conduce a una grieta profunda en la película de laca

Fase 3: la aguja deteriora la película sólo superficialmente

El juzgamiento se hace siempre contra un estándar.

Laca patrón:

10 Se mezclan agitando 86,4 g de un poliacrilato que contiene estireno (al 62% en Solventnaphtha ®/propionato de etoxietilo/metilisobutilcetona (20/46/34)) con un peso molecular de 1600 - 2200 (Mn) y 4000 - 5000 (Mw), un número ácido medido de 12-16 mg KOH/g, un número OH calculado (OHZ) de aproximadamente 130 mg KOH/g (resina sólida) y una viscosidad de la solución al 60% en acetato de butilo de 200 - 400 mPa.s, medida con un viscosímetro rotativo (Brookfield CAP 2000, aguja 3, 1000 RPM), con 6,4 g de metilisobutilcetona, 2,2 g de una mezcla protectora
15 contra la luz común en el mercado consistente en agentes protectores contra la luz UV y HALS así como 0,15 g de un agente de fluidez común en el mercado a base de un poliacrilato, hasta obtener una mezcla homogénea. En esta mezcla se disuelve, de modo correspondiente a los datos de la tabla 1 primero la cantidad indicada del respectivo derivado de un imidazol, a continuación se agrega la cantidad indicada de (2-etilhexanoato)₂ de zinc. Se agita la mezcla de laca madre por 24 h a temperatura ambiente.

20 Solución de agente de curado:

En una mezcla de 5,17 partes de xileno, 10,3 partes de acetato de butilo, 1,51 partes de etoxipropionato de etilo, 8,03 partes de metilisobutilcetona así como 0,310 partes de un agente de fluidez común en el mercado a base de un poliacrilato (al 55% en Solventnaphtha®) se disuelven 28,12 g de hexametildiisocianato (HDI) trimerizado que exhibe grupos isocianurato con un contenido de isocianato de 22,0 %, referido al hexametildiisocianato
25 trimerizado libre de solvente.

Ejecución de la prueba:

Se disuelven en la laca patrón los componentes adicionales como ácido benzoico y componentes de catalizador. Después de una agitación suave se obtienen soluciones claras. Para la ejecución de la prueba, se coloca
30 previamente la laca patrón y se añade el agente de curado. Se homogeneiza la solución mediante agitación. Para las mediciones de viscosidad, se ajusta a la viscosidad indicada mediante adición de solvente. Para los elevadores con cabina de cristal se obvia el ajuste de la viscosidad. Para la prueba de secado, se esparce la película de laca sobre placas de vidrio por medio de una raqueta de caja de 100 micrómetros, de modo que se alcanza un espesor de capa de película de 30 - 35 micrómetros. Para la prueba de dureza del péndulo, se vierte la película sobre placas de vidrio, antes de la determinación de la dureza de película según Koenig, se determina en el rasguño el espesor de
35 capa de la película esparcida (DIN 50933). Para las evaluaciones por medio del registrador de secado asimismo se esparcen las muestras con una raqueta de caja de 100 micrómetros, sobre tiras adecuadas de vidrio de aproximadamente 280 mm de longitud y aproximadamente 25 mm de ancho; los espesores de capa alcanzados con ello están en 30 - 35 micrómetros.

40 La tabla 1 muestra las propiedades de los ejemplos de acuerdo con la invención, comparado con una formulación estándar de una laca clara de poliuretano 2K catalizada con DBTL.

Tabla 1

Ejemplo	V0	E1	E2	E3	E4	E5
Laca patrón	95,15	95,15	95,15	95,15	95,15	95,15
Dibutilestañodilaurato	0,06					
Ácido benzoico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
1,1-Metilen-bis-imidazol		0,055				
1-Bencil-imidazol			0,153			
1-Butil-imidazol				0,113		
1-Hidroxiethyl-imidazol					0,096	
1,2-Dimetilimidazol						0,077
(2-etilhexanoato) ₂ de zinc		0,13	0,17	0,16	0,15	0,14
Solución de agente de curado	53,38	53,38	53,38	53,38	53,38	53,38
Contenido de metal [ppm]	72	161	210	198	186	175
Tiempo útil de aplicación DIN 4 [s]						
Directo	25	24	23	23	23	21
Después de 1 h	30	35	34	27	28	28
Después de 2 h	38	61	54	33	37	43
Después de 3 h	64			42	53	
ZAPON-Tack						
30' 60 ° C/10' temperatura ambiente [min]	0	0	0	15	0	0
Temperatura ambiente [min]	160	330	210	210	330	210
Amortiguación del péndulo según König en golpes						
23°C temperatura ambiente después de 1 d	102	67	61	111	111	64
23°C temperatura ambiente después de 7 d	131	91	74	137	141	83
30' 60°C después de 1 d	83	137	146	78	139	146
30' 60°C después de 7 d	95	141	155	88	154	153
Prueba de impresión – 15 min 60°C /10 min temperatura ambiente [min]	100	320	120	120	320	140

Se repitieron los ensayos E1 - E5 con la diferencia de que ahora no se añadió a ácido benzoico.

La tabla 2 muestra los valores alcanzados por la no adherencia según la prueba de impresión⁵⁾.

5

Tabla 2

Ejemplo	V1	V2	V3	V4	V5
Prueba de impresión -15 min 60°C 10 min temperatura ambiente [min]	>360	>360	320	>360	>360

Discusión: en los ensayos se muestra que mediante combinación del complejo de imidazol-carboxilato de zinc de la invención con el ácido benzoico se alcanza claramente más temprano una estabilidad al ensamble comparada con la no adición de ácido benzoico.

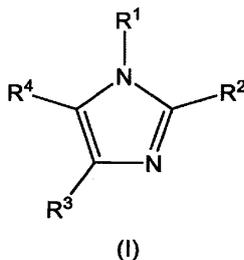
10

REIVINDICACIONES

1. Composición de agente de recubrimiento que contiene

- por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxiilo,
- por lo menos un componente (B) que tiene grupos poliisocianato,

5 - por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) que puede ser producido mediante reacción de por lo menos un biscoxilato de Zn (II) con uno o varios imidazoles de la fórmula general (I)



donde

10 R^1 representa un radical hidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo aromático o un radical R^V -arilo, donde R^V representa un radical alquileo y arilo representa un radical aromático, y donde todos los radicales antes mencionados pueden contener heteroátomos,

15 R^2 , R^3 y R^4 representan independientemente uno de otro hidrógeno, un radical hidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo aromático o un radical R^V -arilo, donde R^V representa un radical alquileo y arilo representa un radical aromático y donde todos los radicales antes mencionados pueden contener heteroátomos, con la condición de que se excluyen complejos de (1-metilimidazol)-bis(2-etilhexanoato) de zinc (D), los cuales son obtenibles por reacción de bis(2-etilhexanoato de zinc (II)) con 1-metilimidazol en una relación molar de 1 a $\leq 2,2$, y

- por lo menos un ácido carboxílico aromático (S) monomérico, en el cual el grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones pi.

20 2. Composición de agentes de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizada porque** como por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxiilo, contiene un poli(ol) de poli(met)acrilato y/o una resina de poliéster.

25 3. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada porque** la composición de agente de recubrimiento contiene como componente (B) que tienen grupos poliisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato, o 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, sus dímeros de biuret y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus trímeros asimétricos.

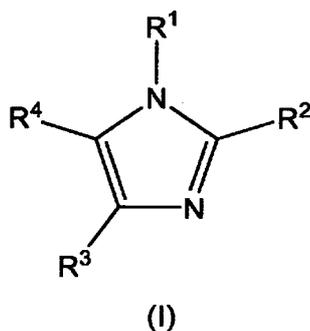
4. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** como por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático monomérico está presente ácido benzoico, ácido tert.-butilbenzoico, 3,4- ácido dihidroxibenzoico, ácido salicílico y/o ácido acetilsalicílico.

30 5. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la composición de agente de recubrimiento contiene el por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) en una cantidad tal que el contenido de metal del complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D), referido en cada caso a la fracción de agente ligante del agente de recubrimiento, está entre 35 y 2000 ppm y/o el agente de recubrimiento contiene 0,2 a 15,0 % en peso de por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático o monomérico, donde los datos de % en peso nuevamente están referidos en cada caso a la proporción de agente ligante del agente de recubrimiento.

35 40 6. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la composición de agente de recubrimiento contiene uno o varios compuestos (C) que tienen grupos hidroxilo, diferentes del componente (A) y/o **porque** la relación molar equivalente de los grupos hidroxilo del compuesto (A) más dado el caso (C) que tienen grupos hidroxilo a los grupos isocianato del componente (B) está entre 1:0,9 y 1:1,5.

7. Composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** es un agente de recubrimiento no acuoso y/o **porque** contiene pigmento.

5 8. Uso de por lo menos un complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) y por lo menos un ácido carboxílico (S) aromático monomérico, en el cual el grupo carboxilo está en conjugación con un sistema de electrones pi, como sistema de catalizador para la catálisis de reacción de uretano en composiciones de agentes de recubrimiento, las cuales contienen por lo menos un componente que tiene grupos poliisocianato y por lo menos un componente que tiene grupos polihidroxilo, donde el complejo de imidazol-carboxilato de zinc (D) puede ser producido mediante reacción de por lo menos un bicarboxilato de Zn (II) con uno o varios imidazoles de la fórmula general (I)



10 donde

R¹ representa un radical hidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo aromático o un radical R^v-arilo, donde R^v representa un radical alquileo y arilo representa un radical aromático, y donde todos los radicales antes mencionados pueden contener heteroátomos,

15 R², R³ y R⁴ representan independientemente uno de otro hidrógeno, un radical hidrocarburo acíclico o cíclico, saturado o insaturado, un radical hidrocarburo aromático o un radical R^v-arilo, donde R^v representa un radical alquileo y arilo representa un radical aromático

y donde todos los radicales antes mencionados pueden contener heteroátomos, con la condición de que se excluyen complejos de (1-metilimidazol)-bis(2-etilhexanoato) de zinc (D), los cuales son obtenibles por reacción de bis(2-etilhexanoato de zinc (II)) con 1-metilimidazol en una relación molar de 1 a ≤ 2,2.

20 9. Uso de un sistema de catalizador según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la composición de agente de recubrimiento contiene por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo y por lo menos un componente (B) que tiene grupos poliisocianato y/o la catálisis es ejecutada a 20 a 60°C.

25 10. Método de recubrimiento, **caracterizado porque** se produce una capa de una composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 o bien una capa empleando un sistema de catalizador según una de las reivindicaciones 8 o 9, preferiblemente en el ámbito de los automóviles y/o en el ámbito de los automóviles utilitarios, preferiblemente para un lacado de refacción de automóviles.

30 11. Método de recubrimiento en varias etapas, **caracterizado porque** sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente se aplica una capa de laca base pigmentada y después de ello una capa de una composición de agentes de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 o bien una capa empleando un sistema de catalizador según una de las reivindicaciones 8 o 9 o **porque** sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente se aplica una capa pigmentada o no pigmentada del agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 o bien se aplica una capa pigmentada o no pigmentada empleando un sistema de catalizador según una de las reivindicaciones 8 o 9.

35 12. Método de recubrimiento de varias etapas según la reivindicación 11, **caracterizado porque** después de la aplicación de la capa de laca base pigmentada, se seca la laca base aplicada primero a temperaturas desde temperatura ambiente hasta 80°C y después de la aplicación del agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 o bien después de aplicación de una capa empleando un sistema de catalizador según una de las reivindicaciones 8 o 9, se cura a temperaturas entre 20 y 80°C, en particular entre 20 y 60°C.

40 13. Uso de la composición de agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 como laca clara o laca pigmentada para el lacado de refacción de automóviles y/o para el recubrimiento de piezas montables de automóviles y/o sustratos plásticos y/o automóviles utilitarios.

14. Uso del método según las reivindicaciones 11 o 12 para el lacado de refacción de automóviles y/o para el recubrimiento de sustratos plásticos y/o automóviles utilitarios.

5 15. Recubrimiento que contiene por lo menos una capa de una composición de un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 o bien por lo menos una capa producida empleando un sistema de catalizador según una de las reivindicaciones 8 o 9 y encuentra aplicación preferiblemente en el campo de los automóviles.