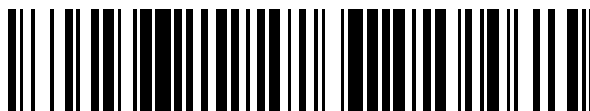


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 721 765**

51 Int. Cl.:

C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/62 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2015** **PCT/EP2015/078035**
87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016** **WO16091633**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2015** **E 15820056 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019** **EP 3230335**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento y recubrimientos fabricados a partir de ellas y su uso**

30 Prioridad:

08.12.2014 EP 14196791

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KLEIN, GUENTER;
FEIGL, ANDREAS;
ARENS, CHRISTIAN;
STUEBBE, WILFRIED;
WENKING, ULRIKE;
LAERBUSCH, MARLENE y
MATHIEU, MAREIKE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 721 765 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de recubrimiento y recubrimientos fabricados a partir de ellas y su uso

La presente invención se refiere a composiciones no acuosas de recubrimiento que contienen por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo y por lo menos un componente (B1) que tiene grupos isocianato y silano. Además, son objetivo de la presente invención los recubrimientos fabricados a partir de estas composiciones de recubrimiento así como su uso, en particular para la pintura en serie de automóviles, la pintura de reparación de automóviles y el recubrimiento de piezas adicionales así como de plásticos.

A partir del documento WO2013/081892 se conocen agentes de recubrimiento que contienen un componente aglutinante que tiene grupos polihidroxilo y un agente de entrecruzamiento con grupos isocianato y con grupos fluoroéter, en los que el contenido de flúor del agente de recubrimiento está entre 0,1 y 3,0 % en peso, referido a los sólidos de la resina del agente de recubrimiento. Los agentes de entrecruzamiento son con ello fabricados mediante reacción de poliisocianatos con polieterpolioles que tienen flúor, que exhiben por lo menos un grupo $-OCH_2C_nF_{2n+1}$, con $n=1$ o 2 . Estos agentes de recubrimiento son usados como laca clara para la fabricación de pinturas de varias capas, por ejemplo en el ámbito de pintura para automóviles y conducen a recubrimientos que son de fácil limpieza y exhiben una reducida tendencia al ensuciamiento. Además, los recubrimientos resultantes exhiben buenas propiedades ópticas, una denominada buena apariencia, un elevado brillo.

Además, a partir del documento EP-B-1 664 222 se conocen lacas fluoradas de cobertura, que como aglutinante contienen 10 a 90 % en peso, preferiblemente 40 a 80 % en peso, de polímeros fluorados de silano y preferiblemente un componente aglutinante que tiene grupos polihidroxilo así como un agente de entrecruzamiento de poliisocianato. Los polímeros fluorados de silano son obtenidos en particular mediante polimerización de monómeros con insaturación etilénica con grupos silano, monómeros con insaturación etilénica con funcionalidad flúor y otro comonómero. La adherencia frecuentemente deteriorada por el uso de tales polímeros fluorados de silano, del recubrimiento resultante al siguiente recubrimiento, es mejorada de acuerdo con este documento mediante la adición de aditivos especiales fluorados de uretano. Estos aditivos fluorados de uretano son fabricados mediante reacción primero de 0,45 a 1,0 equivalente de los grupos isocianato de diisocianatos y poliisocianatos con un monoalcohol fluorado y subsiguiente reacción de los dados el caso aún presentes grupos isocianato restantes con un polioxietilen-/polioxipropilenglicol o con un silano que tiene grupo funcional amino.

Además, a partir del documento WO09/086029 se conocen agentes de recubrimiento, en particular materiales de relleno y lacas claras, que contienen un aglutinante (A) con grupos funcionales que tienen hidrógeno activo, en particular una resina de poliacrilato con grupos funcionales hidroxilo, un agente (B) de entrecruzamiento con grupos isocianato libres y (C) por lo menos un silano que tiene grupos funcionales epoxi. Mediante el uso en el relleno y en la laca clara del silano que tiene grupos funcionales epoxi, se obtienen pinturas de varias capas con una muy buena adherencia en húmedo así como una muy buena estabilidad a la limpieza por alta presión y en la prueba de clima húmedo/en caliente.

Estos agentes de recubrimiento conocidos a partir del estado de la técnica no alcanzan a combinar sin embargo las propiedades particulares de los elementos estructurales de flúor usados, con una sobresaliente resistencia a los arañazos, como requiere en particular ésta para una laca clara de primera clase para automóviles.

Además, en el documento europeo EP 2013197704.3 aún no publicado y el documento europeo EP 2013197695.3 aún no publicado se describen productos de reacción de silanos que tienen grupos funcionales isocianato con oligoésteres que tienen grupos funcionales hidroxilo alpha, omega y su uso como promotores de adherencia en agentes de recubrimiento, en particular materiales de relleno a base de solvente y lacas claras a base de solvente.

Finalmente, a partir de los documentos WO 08/74491, WO 08/74490, el documento WO 08/74489, el documento WO09/077181 y el documento WO 10/149236 se conocen agentes de recubrimiento, en los cuales el compuesto (B) usado que tiene grupos isocianato y grupos silano, se basa en isocianatos conocidos, preferiblemente en los dímeros de biuret y trímeros de isocianurato de diisocianatos, en particular de hexametildiisocianato. Estas composiciones de recubrimiento exhiben, respecto a los agentes de recubrimiento corrientes de poliuretano, la ventaja de una claramente mejorada resistencia a los arañazos con simultánea buena estabilidad en la exposición el clima. En estos agentes de recubrimiento requiere mejoramiento la tendencia al ensuciamiento de los recubrimientos resultantes. Además es deseable la preparación de superficies de laca clara, que sean de muy fácil limpieza y que frecuentemente son denominadas también como "superficies de fácil limpieza".

Objetivo

Por ello, fue objetivo de la presente invención poner a disposición composiciones de recubrimiento, en particular para la pintura en serie de automóviles y la pintura de reparación de automóviles, que conduzcan a recubrimientos, que tienen alto grado de resistencia a los arañazos y en particular exhiben una elevada obtención de brillo después

de una carga de arañazos. Simultáneamente, los recubrimientos resultantes deberían sin embargo exhibir una baja tendencia al ensuciamiento y garantizar una fácil limpieza de las superficies (denominadas "superficies de fácil limpieza").

5 Además, los recubrimientos resultantes deberían exhibir una buena estabilidad a las sustancias químicas y los ácidos, así como una buena estabilidad a la exposición al clima.

Además, los recubrimientos y pinturas, en especial las pinturas claras, deberían dejarse fabricar en espesores de capa > 40 µm, sin que ocurran rupturas por tensión. Además, los recubrimientos deberían satisfacer los requerimientos comúnmente impuestos a la capa de laca clara en pinturas en serie de automóvil y pinturas de reparación de automóviles.

10 Finalmente, los novedosos agentes de recubrimiento deberían poder ser fabricados de manera simple y muy bien reproducible y no generar problemas ecológicos durante la aplicación de la laca.

Logro del objetivo

A la luz del alcance mencionado anteriormente se encontraron composiciones no acuosas de recubrimiento, que contiene

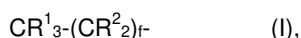
15 (A) por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo,

(B1) por lo menos un componente (B1) que tiene grupos isocianato y grupos silano y

(D) por lo menos un catalizador (D) para el entrecruzamiento de grupos silano,

caracterizado porque contiene

20 (B2) por lo menos un componente (B2) que tiene grupos isocianato diferentes del componente (B1), el cual exhibe adicionalmente por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I)



en la que

R^1 , R^2 son independientemente uno de otro H, F y/o CF_3 , pero no se permite que R^1 y R^2 sean simultáneamente H y f es 1 a 20, preferiblemente f = 3 a 11, de modo particular preferiblemente f = 5 a 7.

25 Además, son objetivo de la presente invención procedimientos de varias etapas para recubrimiento, mediante el uso de estas composiciones de recubrimiento así como el uso de las composiciones de recubrimiento como laca clara o aplicación del procedimiento de recubrimiento para la pintura en serie de automóviles, la pintura de reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de partes anexas de automóviles, de sustratos plásticos y/o de vehículos comerciales.

30 Es sorprendente y no era previsible que las composiciones de recubrimiento condujeran a recubrimientos que son resistentes en alto grado a los arañazos y que en particular exhiben una elevada obtención de brillo después de la carga de arañazos, al respecto sin embargo exhiben simultáneamente una baja tendencia al ensuciamiento y garantizan una fácil limpieza de las superficies (denominadas "superficies de fácil limpieza").

35 Además, los recubrimientos resultantes exhiben una buena estabilidad a las sustancias químicas y los ácidos, así como una buena estabilidad a la exposición al clima. Además, las composiciones de recubrimiento conducen a una red con alto grado de estabilidad a la exposición al clima y garantizan simultáneamente en los recubrimientos una elevada resistencia a los ácidos. Además, los recubrimientos y pinturas, en especial las pinturas claras, se dejan fabricar también con espesores de capa > 40 µm, sin que ocurran rupturas por tensión. Además, los agentes de recubrimiento satisfacen los requerimientos comúnmente colocados a las capas de laca clara en pinturas en serie de automóviles y pinturas para reparación de automóviles.

40 Finalmente, los novedosos agentes de recubrimiento pueden ser fabricados de manera simple y muy bien reproducible, y durante la aplicación de la laca no causan problemas ecológicos.

Descripción de la invención

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención

45 En particular, las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención son agentes de recubrimiento curables térmicamente, por consiguiente son preferiblemente agentes de recubrimiento que son esencialmente

libres de compuestos insaturados que pueden ser curados por radiación, en particular están completamente libres de compuestos insaturados que pueden ser curados por radiación.

En el marco de la presente invención, para la determinación de las fracciones no volátiles (nfA, sólidos) se eligieron en cada caso condiciones constantes, en tanto no se indicará de otro modo. Para la determinación de la fracción no volátil se aplica una cantidad de 1 g de la respectiva muestra, sobre una cápsula para sólidos y se calienta por 1 h a 130°C, se enfría a temperatura ambiente y después se pesa nuevamente (siguiendo a ISO 3251). Por ejemplo se determinó la fracción no volátil de correspondientes soluciones de polímero o resina, que están presentes en la composición para recubrimiento de acuerdo con la invención, para poder ajustar y poder determinar mediante ello por ejemplo la fracción en peso del respectivo componente en una mezcla de varios componentes o la composición de la totalidad de los componentes.

La fracción de aglutinante (también denominada fracción no volátil o contenido de sólido) de los componentes (A) o (B1) o (B2) o (B3) o (C) o (E) individuales del agente de recubrimiento es determinada por consiguiente pesando una pequeña muestra de los respectivos componentes (A) o (B1) o (B2) o (B3) o (C) o (E) y determinando sobre ella a continuación los sólidos, en lo cual se seca 60 minutos a 130°C, se enfría y entonces se pesa nuevamente. La fracción de aglutinante del componente en % en peso es la resultante entonces de modo correspondiente de multiplicar por 100 el cociente del peso del residuo de la respectiva muestra después del secado a 130°C dividido por el peso de la respectiva muestra antes del secado.

En el caso de componentes comunes en el mercado, la fracción de aglutinante de este componente puede ser colocada también con suficiente exactitud igual al contenido de sólidos indicado, en tanto no se indique de otro modo.

La fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento es determinada por cálculo a partir de la suma de las fracciones del aglutinante de los componentes individuales (A), (B1), (B2), (B3), (C) y (E) de aglutinante y agente de entrecruzamiento del agente de recubrimiento.

En el marco de la invención, el número de hidroxilo o el número de OH indica la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos, que es equivalente a la cantidad molar de ácido acético unida en una acetilación de 1 g de del respectivo componente. En el marco de la presente invención, el número de hidroxilo es determinado, en tanto no se indique de otro modo, en forma experimental mediante titulación de acuerdo con DIN 53240-2 (Determination of hydroxyl value - Part 2: Method with catalyst).

En el marco de la invención, el número de ácido indica la cantidad de hidróxido de potasio en miligramos, que es necesaria para la neutralización de 1 g de del respectivo componente. En tanto no se indique de otro modo, el número de ácido es determinado en el marco de la presente invención, en forma experimental mediante titulación de acuerdo con DIN EN ISO 2114.

El promedio másico (Mw) y promedio aritmético (Mn) de peso molecular son determinados en el marco de la presente invención por medio de cromatografía de permeación en gel, a 35°C con una bomba de cromatografía líquida de alta presión y un detector de índice de refracción. Como agente de elución se usó tetrahidrofurano que contenía 0.1 % en volumen de ácido acético con una velocidad de elución de 1 ml/min. La calibración es ejecutada mediante estándares de poliestireno.

En el marco de la presente invención, la temperatura Tg de transición vítrea es determinada de manera experimental siguiendo DIN 51005 "Thermische Analyse (TA) - Begriffe" y DIN 53765 "Thermische Analyse - Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)". Al respecto, se pesa una muestra de 10 mg en una cápsula para muestras y se introduce en un aparato de DSC. Se enfría hasta la temperatura de inicio y a continuación de ello y se ejecutan un 1^{er} y 2^o recorridos de medición a una purga con gas inerte (N₂) de 50 ml/min con una rata de calentamiento de 10 K/min, en lo cual entre los recorridos de medición se enfría nuevamente hasta la temperatura de inicio. La medición ocurre usualmente en el intervalo de temperatura de aproximadamente 50 °C menos que la temperatura de transición vítrea esperada hasta aproximadamente 50 °C más que la temperatura de transición vítrea. En el marco de la presente invención, como temperatura de transición vítrea se denomina la temperatura en el 2^o recorrido de medición, siguiendo a DIN 53765, punto 8.1, a la cual se alcanza la mitad de la modificación de la capacidad calorífica específica (0,5 Delta cp). Ella es determinada a partir del diagrama DDK (aplicación del flujo de calor contra la temperatura) y es la temperatura del punto de corte de la línea central entre las líneas base extrapoladas, antes y después de la transición vítrea con la curva de medición.

El componente (A) que tienen grupos polihidroxilo

Como componente (A) que tiene grupos polihidroxilo pueden usarse todos los compuestos conocidos por los expertos, que exhiben por lo menos 2 grupos hidroxilo por molécula y son oligoméricos y/o poliméricos. Como componentes (A) pueden usarse también mezclas de diferentes polioles oligoméricos y/o poliméricos.

Los polioles (A) oligoméricos y/o poliméricos preferidos exhiben promedios aritméticos de peso molecular $M_n \geq 300$ g/mol, preferiblemente $M_n = 400 - 30.000$ g/mol, de modo particular preferiblemente $M_n = 500 - 15.000$ g/mol, y promedios máscicos de peso molecular $M_w > 500$ g/mol, preferiblemente entre 800 y 100.000 g/mol, en particular entre 900 y 50.000 g/mol, medidos por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC), contra un estándar de poliestireno.

Como componente (A) se prefieren poliesterpolioles, poli(acrilato)polioles y/o poli(metacrilato)polioles así como sus polimerizados mixtos - denominados a continuación como polioles de poli(acrilato), poliuretano-polioles, polisiloxano-polioles y mezclas de estos polioles.

Los polioles (A) exhiben preferiblemente un número de OH de 30 a 400 mg de KOH/g, en particular entre 70 y 250 mg de KOH/g. En el caso de los copolimerizados de poli-(met)-acrilato, pueden determinarse con suficiente exactitud los números de OH también mediante cálculo sobre la base de los monómeros con grupo funcional OH usados.

Los polioles (A) exhiben preferiblemente un número de ácido entre 0 y 30 mg de KOH/g.

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

Los poliuretano-polioles son preparados preferiblemente mediante reacción de polioles oligoméricos, en particular de prepolímeros de poliesterpoliol, con di- o poliisocianatos adecuados y son descritos por ejemplo en el documento EP-A-1 273 640. En particular se usan productos de reacción de poliesterpolioles con di- y/o poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos.

Los poliuretano-polioles usados preferiblemente de acuerdo con la invención exhiben un promedio aritmético de peso molecular $M_n \geq 300$ g/mol, preferiblemente $M_n = 700 - 2.000$ g/mol, de modo particular preferiblemente $M_n = 700 - 1.300$ g/mol, así como preferiblemente un promedio máscico de peso molecular $M_w > 500$ g/mol, preferiblemente entre 1.500 y 3.000 g/mol, en particular entre 1.500 y 2.700 g/mol, medido en cada caso mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

Los polisiloxano-polioles adecuados son descritos por ejemplo en el documento WO-A-01/09260, en los que los polisiloxano-polioles allí citados están para el uso preferiblemente en combinación con otros polioles, en particular aquellos con elevadas temperaturas de transición vítrea.

Como componente (A) que tiene grupos polihidroxilo se usan de modo particular preferiblemente poliesterpolioles, poli(acrilato)polioles, poli(metacrilato)polioles, poliuretano-polioles o sus mezclas y de modo muy particular preferiblemente mezclas de poli(met)acrilato-polioles.

Los poliesterpolioles (A) usados preferiblemente de acuerdo con la invención exhiben un promedio aritmético de peso molecular $M_n \geq 300$ g/mol, preferiblemente $M_n = 400 - 10.000$ g/mol, de modo particular preferiblemente $M_n = 500 - 5.000$ g/mol, así como preferiblemente un promedio máscico de peso molecular $M_w > 500$ g/mol, preferiblemente entre 800 y 50.000 g/mol, en particular entre 900 y 10.000 g/mol, medidos en cada caso por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

Los poliesterpolioles (A) usados preferiblemente de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente un número de OH de 30 a 400 mg de KOH/g, en particular entre 100 y 250 mg de KOH/g.

Los poliesterpolioles (A) usados preferiblemente de acuerdo con la invención exhiben preferiblemente un número de ácido entre 0 y 30 mg de KOH/g.

Los poliesterpolioles adecuados son descritos por ejemplo también en el documento EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640.

Los poli(met)acrilato-polioles (A) usados preferiblemente de acuerdo con la invención son por regla general copolimerizados y exhiben preferiblemente un promedio aritmético de peso molecular $M_n \geq 300$ g/mol, preferiblemente $M_n = 500 - 15.000$ g/mol, de modo particular preferiblemente $M_n = 900 - 10.000$ g/mol, así como preferiblemente promedios máscicos de peso molecular M_w entre 500 y 20.000 g/mol, en particular entre 1.000 y 15.000 g/mol, medidos en cada caso por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

La temperatura de transición vítrea del copolimerizado está por regla general entre -100 y 100 °C, en particular entre -40 y < 60 °C (medida de acuerdo con mediciones por DSC de acuerdo con DIN-EN-ISO 11357-2).

Los poli(met)acrilato-polioles (A) exhiben preferiblemente un número de OH de 60 a 300 mg de KOH/g, en particular

entre 70 y 250 mg de KOH/g, así como un número de ácido entre 0 y 30 mg de KOH/g.

El número de hidroxilo, (número de OH) y el número de ácido son determinados como se describió anteriormente (DIN 53240-2 o DIN EN ISO 2114).

5 Como elementos monoméricos que tienen grupos hidroxilo se usan preferiblemente hidroxialquilacrilatos y/o hidroxialquilmetacrilatos, como en particular 2-hidroxietilacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato, 2-hidroxipropilacrilato, 2-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxipropilacrilato, 3-hidroxipropilmetacrilato, 3-hidroxibutilacrilato, 3-hidroxibutilmetacrilato así como en particular 4-hidroxibutilacrilato y/o 4-hidroxibutilmetacrilato.

10 Como otros elementos monoméricos, para los poli(met)acrilatopolioles se usan preferiblemente alquilacrilatos y/o alquilmetacrilatos, como preferiblemente etilacrilato, etilmetacrilato, propilacrilato, propilmetacrilato, isopropilacrilato, isopropilmetacrilato, butilacrilato, butilmetacrilato, isobutilacrilato, isobutilmetacrilato, tert-butilacrilato, tert-butilmetacrilato, amilacrilato, amilmetacrilato, hexilacrilato, hexilmetacrilato, etilhexilacrilato, etilhexilmetacrilato, 3,3,5-trimetilhexilacrilato, 3,3,5-trimetilhexilmetacrilato, estearilacrilato, estearilmetacrilato, laurilacrilato o laurilmetacrilato, cicloalquilacrilatos y/o cicloalquilmetacrilatos, como ciclopentilacrilato, ciclopentilmetacrilato, isobornilacrilato, isobornilmetacrilato o en particular ciclohexilacrilato y/o ciclohexilmetacrilato.

15 Como otros elementos monoméricos para los poli(met)acrilatopolioles pueden usarse hidrocarburos vinilaromáticos, como viniltolueno, alpha-metilestireno o en particular estireno, amidas o nitrilos del ácido acrílico o metacrílico, vinilésteres o viniléteres, así como en cantidades menores en particular ácido acrílico y/o metacrílico.

El componente (C) que tiene grupos hidroxilo

20 Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener, dado el caso aparte del componente (A) que tiene grupos polihidroxilo, aún uno o varios componentes (C) monoméricos que tienen grupos hidroxilo, diferentes del componente (A). Preferiblemente estos componentes (C) contienen una fracción de 0 a 10 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0 a 5 % en peso, referida en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento (por consiguiente referida en cada caso a la suma de la fracción de aglutinante del componente (A) más la fracción de aglutinante del componente (B1) más la fracción de aglutinante del componente (B2) más la fracción de aglutinante del componente (B3) más la fracción de aglutinante del componente (C) más la fracción de aglutinante del componente (E)).

Como componente (C) que tiene grupos hidroxilo se usan polioles de bajo peso molecular.

30 Como polioles de bajo peso molecular se usan por ejemplo dioles, como preferiblemente etilenglicol, di- y tri-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. Preferiblemente tales polioles (C) de bajo peso molecular son mezclados en cantidades menores del componente (A) de poliol.

35 La combinación del componente (B1) y el componente (B2). El componente (B1) que tienen grupos isocianato y grupos silano

Es esencial para la invención que el agente de recubrimiento contenga por lo menos un componente (B1) que tiene grupos isocianato y grupos silano, diferente del componente (B2), con un cuerpo base derivado de uno o varios poliisocianatos.

40 Los poliisocianatos que sirven como cuerpo base para el componente (B1) que tiene grupos isocianato usado de acuerdo con la invención son preferiblemente poliisocianatos de por sí conocidos sustituidos o no sustituidos, como por ejemplo 2,4-toluendiisocianato, 2,6-toluendiisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, p-fenilendiisocianato, bifenildiisocianatos, 3,3'-dimetil-4,4'-difenildiisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, hexametilen-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, isofoendiisocianato, etilendiisocianato, 1,12-dodecanodiisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, 45 ciclohexano-1,4-diisocianato, metilciclohexildiisocianatos, hexahidrotoluen-2,4-diisocianato, hexahidrotoluen-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), tetrametilxildiisocianatos (por ejemplo TMDI ® de la compañía American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos mencionados anteriormente .

50 Preferiblemente como cuerpo base para el componente (B1) que tiene grupos isocianato usado de acuerdo con la invención, se usan poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos. Son ejemplos de poliisocianatos alifáticos usados preferiblemente como cuerpo base, tetrametilen-1,4-diisocianato, hexametilen-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, etilendiisocianato, 1,12-dodecanodiisocianato, isofoendiisocianato, 4,4'-

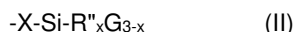
metilendiciclohexildiisocianato (por ejemplo Desmodur ® W de la compañía Bayer AG) y mezclas de los poliisocianatos mencionados anteriormente.

Además, como cuerpo base para el componente (B1) que tiene grupos isocianato usado de acuerdo con la invención se prefieren los poliisocianatos derivados de un poliisocianato alifático así, mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato, en particular el biuret y/o el alofanato y/o el isocianurato de un poliisocianato alifático así. En otra forma de realización de la invención, los cuerpos base de isocianato para el componente (B1) son prepolimerizados de poliisocianato con unidades estructurales de uretano, que son obtenidas por reacción de polioles con exceso estequiométrico de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Tales prepolímeros de poliisocianato son descritos por ejemplo en US-A-4, 598,131.

De modo particular como cuerpo base para el componente (B1) que tiene grupos isocianato usado de acuerdo con la invención, se prefieren hexametilendiisocianato, isoforondiisocianato y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato y/o sus isocianuratos y/o sus biurets y/o sus uretdionas y/o sus alofanatos.

De modo muy particular, como cuerpo base para el componente (B1) que tiene grupos isocianato usado de acuerdo con la invención, se prefieren hexametilendiisocianato y/o sus biuret y/o alofanato y/o isocianurato y/o su uretdiona así como mezclas de los poliisocianatos mencionados.

En particular, el componente (B1) exhibe por lo menos un grupo isocianato libre o bloqueado y por lo menos un grupo silano de la fórmula (II)



con

G = grupos idénticos o diferentes que pueden hidrolizarse,

X = radical orgánico, en particular radical alquileo o cicloalquileo lineal o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente X = radical alquileo con 1 a 4 átomos de carbono,

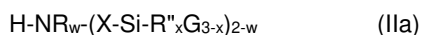
R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, preferiblemente R'' = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

x = 0 a 2, preferiblemente 0 a 1, de modo particular preferiblemente x = 0.

Al respecto, la estructura de este radical silano tiene también una influencia en la reactividad y con ello también en la reacción más ampliamente posible durante el curado del recubrimiento. Respecto a la compatibilidad y la reactividad de los silanos, preferiblemente se usan silanos con 3 grupos que pueden hidrolizarse, es decir x = 0.

Los grupos g de que pueden hidrolizarse pueden ser elegidos de entre el grupo de los halógenos, en particular cloro y bromo, de entre el grupo de los alcoxi, de entre el grupo de los grupos alquilcarbonilo y de entre el grupo de los grupos aciloxi. De modo particular se prefieren grupos alcoxi (OR').

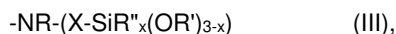
Las unidades estructurales (II) son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, biuret, uretdiona y/o alofanato, con por lo menos un silano (IIa) con grupo funcional amino



en el que X, R'', g de y x tiene el significado indicado en la fórmula (II) y R = hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no vecinos, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, y w = 0 o 1.

Por ejemplo son adecuados los aminosilanos primarios mencionados atrás como ejemplos para los compuestos (IIIa) o los N-alquilaminosilanos secundarios mencionados así mismo como ejemplos para los compuestos (IIIa) o los aminobissilanos mencionados como ejemplos para los compuestos (IVa).

Preferiblemente el componente (B1) exhibe por lo menos un grupos isocianato así como por lo menos una unidad estructural (III) de la fórmula (III)



y/o

por lo menos una unidad estructural (IV) de la fórmula (IV)



en la que

R = hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

- 5 R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R' = etilo y/o metilo,

X, X' = radical alquilenos o cicloalquilenos lineal y/o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente X, X' = radical alquilenos con 1 a 4 átomos de carbono,

- 10 R'' = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R'' = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

n = 0 a 2, m = 0 a 2, m+n = 2 así como x, y = 0 a 2.

De modo particular preferiblemente, el componente (B1) exhibe por lo menos un grupo isocianato así como por lo menos una unidad estructural (III) de la fórmula (III) y por lo menos una unidad estructural (IV) de la fórmula (IV).

- 15 Los respectivos radicales alcoxi (OR') preferidos pueden ser iguales o diferentes, sin embargo, es determinante para la constitución de los radicales la forma en que estos influyen en la reactividad de los grupos silano que pueden hidrolizarse. Preferiblemente R' es un radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C. De modo particular se prefieren radicales R', que elevan la reactividad de los grupos silano, es decir presentan buenos grupos salientes. En tanto, se prefiere un radical metoxi respecto a un radical etoxi y éste a su vez respecto a un radical propoxi. Por ello, de modo particular preferiblemente R' = etilo y/o metilo, en particular metilo.

- 20 Además, la reactividad de silanos con grupos funcionales orgánicos puede ser influida notablemente también por la longitud del espaciador X, X' entre la funcionalidad silano y los grupos orgánicos funcionales, que sirven a la reacción con el componente que va a ser modificado. Para ello se mencionan como ejemplo los "alpha" - silanos, que son obtenibles de la compañía Wacker, y en los cuales un grupo metileno está presente entre el átomo de Si y los grupos funcionales, en lugar del grupo propileno para "gamma"-silanos.

- 25 Los componentes (B1) usados preferiblemente de acuerdo con la invención, funcionalizados con las unidades estructurales (III) y/o (IV) son obtenidos en particular mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o alofanato con por lo menos un compuesto de la fórmula (IIIa)

- 30 $H-NR-(X-SiR''_x(OR')_{3-x}) \quad (IIIa),$

y/o con por lo menos un compuesto de la fórmula (IVa)



en las que los sustituyentes tienen el significado mencionado anteriormente.

- 35 Los componentes (B1) usados de modo particular preferiblemente de acuerdo con la invención, funcionalizados con las unidades estructurales (III) y/o (IV) son obtenidos de modo particular preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos alifáticos o sus poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o alofanato con por lo menos un compuesto de la fórmula (IIIa) y con por lo menos un compuesto de la fórmula (IVa), en las que los sustituyentes tienen el significado mencionado anteriormente.

- 40 Los compuestos (IVa) preferidos de acuerdo con la invención son bis(2-etiltrimetoxisilil)amina, bis(3-propiltrimetoxisilil)amina, bis(4-butiltrimetoxisilil)-amina, bis(2-etiltriethoxisilil)amina, bis(3-propiltriethoxisilil)amina y/o bis(4-butiltriethoxisilil)amina. De modo muy particular se prefiere bis(3-propiltrimetoxisilil)amina. Tales aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo el nombre comercial DYNASILAN ® de la compañía DEGUSSA o Silquest ® de la compañía OSI.

- 45 Son compuestos (IIIa) preferidos de acuerdo con la invención aminoalquil-trialcoxisilanos, como preferiblemente 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano. Los compuestos (Ia) preferidos de modo particular son N-(2-(trimetoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(trimetoxisilil)propil)alquilaminas, N-(4-(trimetoxisilil)butil) alquilaminas, N-(2-(triethoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(triethoxisilil)propil)alquilaminas y/o N-(4-(triethoxisilil)butil)alquilaminas. De modo muy particular se prefiere N-(3-(trimetoxisilil) propil)butilamina. Tales aminosilanos están disponibles por ejemplo el

nombre comercial DYNASILAN ® de la compañía DEGUSSA o Silquest ® de la compañía OSI.

Preferiblemente en el componente (B1) entre 5 y 90 % molar, en particular entre 10 y 80 % molar, preferiblemente entre 20 y 70 % molar, de modo particular preferiblemente entre 25 y 50 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes ha reaccionado hasta unidades estructurales (III) y/o (IV), preferiblemente hasta unidades estructurales (III) y (IV).

Además, en el componente (B1) que tiene grupos silano y grupos isocianato, el contenido total de unidades (IV) estructurales bissilano está entre 10 y 100 % molar, preferiblemente entre 30 y 95 % molar, de modo particular preferiblemente entre 50 y 90 % molar, referidas en cada caso a la totalidad de las unidades estructurales (IV) más (III), y la cantidad total de unidades (III) estructurales monosilano está entre 90 y 0 % molar, preferiblemente entre 70 y 5 % molar, de modo particular preferiblemente entre 50 y 10 % molar, referidas en cada caso a la totalidad de las unidades estructurales (IV) más (III).

El componente (B2) que tiene isocianato y flúor

Es esencial para la invención que el agente de recubrimiento contenga por lo menos un componente (B2) que tiene isocianato y flúor, diferente del componente (B1), con un cuerpo base derivado de uno o varios poliisocianatos.

Los poliisocianatos que sirven como cuerpo base para el componente (B2) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato son los poliisocianatos ya descritos para el componente (B1) y los poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato de uno de tales poliisocianatos. En otra forma de realización de la invención, los cuerpos básicos de isocianato para el componente (B2) son prepolimerizados de poliisocianato con unidades estructurales de uretano, que son obtenidos mediante reacción de polioles con un exceso estequiométrico de los poliisocianatos mencionados anteriormente. Tales prepolímeros de poliisocianato son descritos por ejemplo en el documento US-A-4, 598,131.

Preferiblemente, como cuerpo base para el componente (B2) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato, se usan poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos.

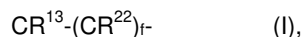
De modo particular, como cuerpo base para el componente (B2) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato se prefieren hexametilendiisocianato, isofocondiisocianato y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato y/o sus isocianuratos y/o sus biurets y/o sus uretdionas y/o sus alofanatos.

De modo muy particular preferiblemente como cuerpo base para el componente (B2) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato se prefieren hexametilendiisocianato y/o sus biurets y/o alofanato y/o isocianurato y/o sus uretdionas así como mezclas de los poliisocianatos mencionados.

El cuerpo base para el componente (B2) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato puede al respecto derivarse del mismo o de los mismos poliisocianato(s) que el cuerpo base para el componente (B1) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato, sin embargo, los cuerpos básicos pueden también derivarse de diferentes poliisocianatos. Preferiblemente, el cuerpo base para el componente (B2) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato, se deriva al respecto del mismo poliisocianato que el cuerpo base para el componente (B1) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato.

De modo muy particular como cuerpo base tanto para el componente (B1) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato, como también para el componente (B2) usado de acuerdo con la invención que tiene grupos isocianato, se prefiere hexametilendiisocianato y/o su biuret y/o alofanato y/o isocianurato y/o su uretdiona así como sus mezclas.

Es esencial para la invención que el componente (B2) exhiba por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I)

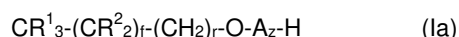


en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2 =$ independientemente uno de otro H, F y/o CF_3 , pero no se permite que R^1 y R^2 sean simultáneamente H y

$f = 1$ a 20, preferiblemente $f = 3$ a 11, de modo particular preferiblemente $f = 5$ a 7.

Las unidades estructurales (I) son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o alofanato con por lo menos un (per)fluoroalquilmonoalcohol (FA) de la fórmula (Ia)



en la que

R^1, R^2 = independientemente uno de otro H, F, CF_3 , pero no se permite que R^1 y R^2 sean simultáneamente H,

$f = 1 - 20$,

$r = 1 - 6$,

5 $z = 0 - 100$, preferiblemente $z = 0$,

$A = CR'R''-CR'''R''''-O$ o $(CR'R'')_a-O$ o $CO-(CR'R'')_b-O$,

R', R'', R''', R'''' = independientemente uno de otro H, alquilo, cicloalquilo, arilo, cualquier radical orgánico con 1 a 25 átomos de C,

$a, b = 3 - 5$,

10 en los que la unidad estructural de óxido de polialquileno A_z es homopolímero, copolímero o polímero de bloque de cualquier óxido de alquileno o es polioxialquilenglicol o polilactona.

Son ejemplos de compuestos adecuados como perfluoroalquilalcoholes (FA) por ejemplo los (per)fluoroalquilalcoholes descritos en el documento WO2008/040428, página 33, fila 4 a página 34, fila 3 así como los (per)fluoroalquilalcoholes descritos en el documento EP-B-1 664 222 B1, página 9, párrafo [0054], a página 10, párrafo [57].

15 Preferiblemente el componente (B2) exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I-I) y/o de la fórmula (I-II)

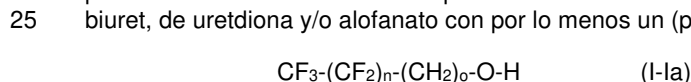


20 con

$n = 1$ a 20, preferiblemente $n = 3$ a 11, de modo particular preferiblemente $n = 5$ a 7,

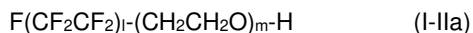
$l = 1$ a 8, preferiblemente $l = 1$ a 6, de modo particular preferiblemente $l = 2$ a 3.

Las unidades estructurales (I-I) son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o alofanato con por lo menos un (per)fluoroalquilmonoalcohol (FA) de la fórmula (I-Ia):



en la que $n = 1$ a 20, preferiblemente $n = 3$ a 11, de modo particular preferiblemente $n = 5$ a 7, y $o = 1$ a 10, preferiblemente $o = 1$ a 4.

30 Las unidades estructurales (I-II) son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o alofanato con por lo menos un (per)fluoroalquilmonoalcohol (FA) de la fórmula (I-IIa)



en la que

$l = 1 - 8$, preferiblemente $l = 1$ a 6, de modo particular preferiblemente $l = 2$ a 3,

35 $m = 1$ a 15, preferiblemente $m = 5$ a 15.

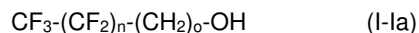
Son ejemplos de perfluoroalcoholes 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tri-decafluorooctano-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecano-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-heneicosafuorododecano-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13, 14,14,14-pentacosafuorotetradecano-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10, 11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16,16-nonacosafuorohexadecano-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-dodecafluoroheptano-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-hexadecafluorononano-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11, 12,12-eicosafuoroundecano-1-ol, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11, 12,12,13,13,14,14-tetracosafuorotridecano-1-ol y 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,15,15,16,16-octacosafuoropentadecano-1-ol.

De modo particular preferiblemente el componente (B2) exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I-I)



para la cual $n = 1$ a 20, en particular $n = 3$ a 11, de modo muy particular preferiblemente $n = 5$ a 7.

- 5 Estas unidades estructurales (I-I) preferidas son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o alofanato con por lo menos un (per)fluoroalquilmonoalcohol (FA) de la fórmula (I-Ia)



- 10 o mezclas de diferentes fluoroalcoholes de la fórmula (I-Ia), en los cuales $n = 1$ a 8, preferiblemente $n = 1$ a 6, en particular $n = 1$ a 4, y $o = 1$ a 6, en particular $o = 1$ a 4 y de modo particular preferiblemente $o = 1$ a 2.

- De modo muy particular preferiblemente se usan perfluoroalquiletanoles de la fórmula (I-Ia) con $o = 2$, preferiblemente 2(perfluorohexil)etanol y 2(perfluorooctil)etanol y mezclas de diferentes perfluoroalquiletanoles de la fórmula (I-IIIa), en particular una mezcla de 2(perfluorohexil)etanol y 2(perfluorooctil)etanol, dado el caso junto con otros (per)fluoroalquiletanoles. Preferiblemente se usan mezclas de perfluoroalquiletanol con 30 a 49,9 % en peso de 2(perfluorohexil)etanol y 30 a 49,9 % en peso de 2(perfluorooctil)etanol, como los productos comerciales Fluowet® EA 612 y Fluowet® EA 812; 2(perfluorohexil)etanol, como el producto comercial Daikin A-1620, o 2(perfluorooctil)etanol, como el producto comercial Daikin A-1820, de la compañía Daikin Industries Ltd., Osaka, Japón. De modo muy particular preferiblemente se usa 2(perfluorohexil)etanol.

- 20 Preferiblemente en el componente (B2) han reaccionado entre 1 y 60 % molar, de modo particular preferiblemente entre 5 y 40 % molar y de modo muy particular preferiblemente entre 10 y 30 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes, hasta unidades estructurales (I) y/o (I-I) y/o (I-II), preferiblemente hasta unidades estructurales (I-I).

- 25 Preferiblemente el contenido total de flúor de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención está entre 0,05 y 10,0 % de masa de flúor, en particular entre 0,1 y 8,0 % de masa de flúor, de modo particular preferiblemente entre 0,2 y 4,0 % de masa de flúor, referida en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento.

El componente (B3) que tiene grupos isocianato

- 30 Dado el caso, las composiciones de recubrimiento pueden contener un componente B3 que tiene grupos isocianato, diferente de B1 y B2. Como componente (B3) que tiene grupos isocianato son adecuados los poliisocianatos ya descritos para los componentes (B1) y (B2) y los poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato de uno de tales poliisocianatos. Preferiblemente, como componente (B3) se usan di- y poliisocianatos, que se diferencian del poliisocianato usado como cuerpo base para los componentes (B1) y (B2). En particular, como (B3) se usan isofocondiisocianato y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato y/o sus isocianuratos y/o sus biurets y/o sus uretdionas y/o sus alofanatos.

- 35 El catalizador (D) para el entrecruzamiento de los grupos silano

- 40 Como catalizadores para el entrecruzamiento de las unidades alcoxisililo así como para la reacción entre los grupos hidroxilo del compuesto (A) y los grupos isocianato del compuesto (B), pueden usarse compuestos de por sí conocidos. Son ejemplos los ácidos Lewis (compuestos carentes de electrones), como por ejemplo naftenato de estaño, benzoato de estaño, n-octoato de estaño, butirato de estaño, dibutilestaño dilaurato, dibutilestaño diacetato de estaño, óxido de dibutilestaño, octoato de plomo, así como catalizadores como se describen en el documento WO-A-2006/042585. Además, son adecuados también catalizadores corrientes a base de ácidos, como por ejemplo ácido dodecibencenosulfónico, ácido toluenosulfónico entre otros.

- 45 Como catalizadores para el entrecruzamiento de las unidades alcoxisililo se usan preferiblemente productos de adición de amina del ácido fosfórico o del ácido sulfónico (por ejemplo tipos Nacure de la compañía King Industries).

Como catalizador (D) se usan de modo particular preferiblemente catalizadores que tienen fósforo, en particular que tienen fósforo y nitrógeno. Al respecto, pueden usarse también mezclas de dos o varios diferentes catalizadores (D).

- 50 Son ejemplos de catalizadores (D) adecuados que tienen fósforo los diésteres sustituidos de ácido fosfónico y diésteres de ácido difosfónico, preferiblemente del grupo consistente en diésteres acíclicos de ácido fosfónico, diésteres cíclicos de ácido fosfónico, diésteres acíclicos de ácido difosfónico y diésteres cíclicos de ácido

difosfónico. Tales catalizadores son descritos por ejemplo en el documento alemán DE-A-102005045228.

En particular, sin embargo se usan monoésteres sustituidos de ácido fosfórico y diésteres de ácido fosfórico, preferiblemente del grupo consistente en monoésteres acíclicos de ácido fosfórico, monoésteres cíclicos de ácido fosfórico, diésteres acíclicos de ácido fosfórico y diésteres cíclicos de ácido fosfórico, de modo particular preferiblemente productos de adición de amina de los mono y diésteres de ácido fosfórico.

De modo muy particular preferiblemente, como catalizador (D) se usan los correspondientes ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina, y aquí en particular etilhexilésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina y fenilésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina, de modo muy particular preferiblemente bis(2-etilhexil)ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina.

Como ejemplos de aminas con las cuales se bloquean los ésteres de ácido fosfórico, se mencionan en particular aminas terciarias, por ejemplo aminas bicíclicas, como por ejemplo diazabicyclootano (DABCO), diazabicyclononeno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), dimetildodecilamina o trietilamina. De modo particular preferiblemente para bloquear los ésteres de ácido fosfórico se usan aminas terciarias, que garantizan una buena eficacia del catalizador a las condiciones de curado de 140 °C. De modo muy particular preferiblemente se usan, sobre todo a bajas temperaturas de curado de máximo 80°C, para el bloqueo de los ésteres de ácido fosfórico, aminas bicíclicas, en particular diazabicyclootano (DABCO).

Son obtenibles comercialmente también determinados catalizadores de ácido fosfórico bloqueados con amina (por ejemplo tipos Nacure de la compañía King Industries). Por ejemplo, como catalizador adecuado de modo particular a base de un éster parcial de ácido fosfórico bloqueado con amina, se menciona el obtenible bajo la denominación Nacure 4167 de la compañía King Industries.

Los catalizadores son usados preferiblemente en fracciones de 0,01 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente en fracciones de 0,1 a 10 % en peso, referidas a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención. Al respecto, una baja eficacia del catalizador puede ser compensada mediante correspondientes cantidades superiores de uso.

Las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener aun otro catalizador de amina a base de una amina bicíclica, en particular una amina bicíclica insaturada. Son ejemplos de catalizadores adecuados de amina 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

Si se usan estos catalizadores de amina entonces son usados preferiblemente en fracciones de 0,01 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente en fracciones de 0,1 a 10 % en peso, referidas a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención.

La combinación de los componentes (A), (B1), (B2), dado el caso (C) y (D) así como otros componentes de las composiciones de recubrimiento

Si se trata de composiciones de recubrimiento de un componente, entonces se eligen componentes (B1), (B2) y dado el caso (B3) que tienen grupos isocianato, cuyos grupos isocianato libres están bloqueados con agentes de bloqueo. Por ejemplo, los grupos isocianato pueden bloquearse 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 de los componentes (B1), (B2) y dado el caso (B3) son bloqueados con 3,5-dimetilpirazol.

Para las composiciones de recubrimiento de 2 componentes (2K) de acuerdo con la invención preferidas de modo particular, poco antes de la aplicación del agente de recubrimiento se mezcla un componente de laca, que contiene el componente (A) que tienen grupos polihidroxilo así como otros componentes descritos a continuación, con otro componente de laca, que contiene los componentes (B1), (B2) y dado el caso (B3) que tienen grupos poliisocianato así como dado el caso otro de los componentes descritos a continuación, de manera de por sí conocida.

El componente (A) de polihidroxilo puede estar presente en un solvente adecuado. Los solventes adecuados son aquellos que hacen posible una suficiente solubilidad del componente de polihidroxilo. Son ejemplos de tales solventes los solventes (L) ya citados para el componente (B) que tienen grupos poliisocianato.

Las fracciones en peso del polioliol (A) y dado el caso (C) así como de los poliisocianatos (B1), (B2) y dado el caso (B3) son elegidas preferiblemente de tal manera que la relación equivalente molar de los grupos hidroxilo del componente (A) que tiene grupos polihidroxilo más dado el caso (C), a los grupos isocianato del componente (B1) más (B2) más dado el caso (B3), 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.

Preferiblemente se usan composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención, que contienen de 20 a 60 % en peso, preferiblemente de 25 a 50 % en peso, referido en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, de por lo menos un componente (A) que tiene grupos polihidroxilo, en particular por lo menos un poliacrilato (A) que tienen grupos polihidroxilo y/o por lo menos un polimetacrilato (A) que tienen grupos polihidroxilo.

Así mismo, preferiblemente se usan composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención que contienen de 30,5 a 80,0 % en peso, preferiblemente de 40,8 a 75,0 % en peso, referido en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, de los componentes (B1) más (B2) que tienen grupos poliisocianato. En particular se usan composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención, que contienen de 30,0 a 79,5 % en peso, preferiblemente de 40,0 a 74,2 % en peso, del componente (B1) que tiene grupos poliisocianato y de 0,5 a 30,0 % en peso, preferiblemente de 0,8 a 25,0 % en peso, referido en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, del componente (B2) que tienen grupos poliisocianato.

Dado el caso las composiciones de recubrimiento pueden contener aun un componente B3 que tiene grupos isocianato, diferente de B1 y B2. Cuando se usa este componente (B3), entonces es usado comúnmente en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, referida a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento.

Además, preferiblemente se usan composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención, en las cuales el componente (B1) y el componente (B2) son usados en tales cantidades que la relación de la fracción de aglutinante del componente (B1) en % en peso a la fracción de aglutinante del componente (B2) en % en peso, está entre 0,5/1 a 25/1, preferiblemente 1/1 a 20/1.

Además, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener aun una o varias resinas (E) de aminoplasto. Entran en consideración las resinas de aminoplasto corrientes y conocidas, cuyos grupos metilol y/o metoximetilol pueden haber perdido parcialmente su funcionalidad mediante grupos carbamato o alofanato. Los agentes de entrecruzamiento de este tipo son descritos en los documentos US-A-4 710 542 y EP-B-0 245 700 así como en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, volumen 13, páginas 193 a 207. Por regla general, se usan tales resinas (E) de aminoplasto en fracciones de 0 a 20 % en peso, preferiblemente de 0 a 15 % en peso, referidas a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento. Si se usan tales resinas (E) de aminoplasto, entonces son usadas de modo particular preferiblemente en fracciones de 3 a 15 % en peso, referidas a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento.

Preferiblemente las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen además por lo menos un aditivo (F) de laca corriente y conocido, diferente de los componentes (A), (B1), (B2), (B3), (D), dado el caso (C) y dado el caso (E), en cantidades eficaces, es decir en cantidades, preferiblemente de hasta 20 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0 de hasta 10 % en peso, referidas en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento.

Son ejemplos de aditivos (F) de laca adecuados:

- en particular sustancias que absorben UV;
- en particular agentes protectores contra la luz como compuestos HALS, benzotriazoles o oxalanilidas;
- captore 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 son reactivos justo por reacción con otros componentes o agua, como por ejemplo Incozol o ésteres de ácido asparagínico
- agentes humectantes diferentes de los componentes (A) y (C), como siloxanos, compuestos que tienen flúor, semiésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- promotores de adherencia;
- agentes de fluidez;

- agentes auxiliares de reología, por ejemplo a base de ácido silícico corriente hidrofílico y/o hidrófobo pirógeno, como diferentes tipos de Aerosil®, o agentes auxiliares de reología corrientes a base de urea

- agentes auxiliares que forman película, como derivados de celulosa;

- 5 - materiales de relleno como por ejemplo nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio; a modo de complemento se remite aún al Römp Lexikon »Lacke und Druckfarben« editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;

- agentes ignífugos.

- 10 De modo particular se prefieren composiciones de recubrimiento, que contienen 25 a 50 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición 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 y/o por lo menos un poliesterpoliol (A) que tiene grupos polihidroxilo, diferente del componente (RP) y/o poliuretano (A) que tiene grupos polihidroxilo,

40,0 a 74,2 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, de por lo menos un componente (B1),

- 15 0,8 a 25,0 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, de por lo menos un componente (B2),

0 a 10 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, de por lo menos un componente (B3),

0 a 5 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, del componente (C) que tiene grupos hidroxilo,

- 20 0 hasta 15 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, de por lo menos una resina (E) de aminoplasto,

0,1 a 10 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, de por lo menos un catalizador (D) para el entrecruzamiento y

- 25 0 a 10 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, de por lo menos un aditivo (F) para laca corriente y conocido.

- 30 La fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento indicada para las cantidades de los componentes individuales es en cada caso las de la fracción de aglutinante del componente (A) más la fracción de aglutinante del componente (B1) más la fracción de aglutinante del componente (B2) más la fracción de aglutinante del componente (B3) más la fracción de aglutinante del componente (C) más la fracción de aglutinante del componente (E).

En particular los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son agentes de recubrimiento transparentes, preferiblemente lacas claras. Por ello los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención no contienen pigmentos o contienen sólo colorantes transparentes o pigmentos transparentes orgánicos.

- 35 En otra forma de realización de la invención, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención o la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener aún otros pigmentos y/o colorantes y sirven para la fabricación de capas de cobertura pigmentadas o capas inferiores pigmentadas o materiales de relleno, en particular capas de cobertura pigmentadas. Los pigmentos y/o colorantes usados para ello son conocidos por los expertos. Los pigmentos son usados en una cantidad tal que la relación pigmento-aglutinante está entre 0,05: 1 y 1,5:1, referida en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento.

- 40 Puesto que los recubrimientos de acuerdo con la invención fabricados a partir de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se adhieren de manera sobresaliente también a las pinturas por electroinmersión, pinturas de relleno, pinturas base o pinturas claras corrientes conocidas ya curadas, aparte del uso en la pintura en serie para automóviles (OEM), son adecuados de manera saliente para la pintura de reparación y/o para el recubrimiento de partes de automóviles y/o el recubrimiento de automóviles utilitarios.

- 45 La aplicación de las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención puede ocurrir mediante todos los métodos corrientes de aplicación, como por ejemplo inyección, aplicación con rasqueta, aplicación con brocha, regadío, inmersión, empapamiento, goteo o aplicación con rodillos. Al respecto, el sustrato que va a ser recubierto puede estar en reposo como tal, en lo cual el dispositivo o instalación de aplicación se mueve. Sin embargo, el sustrato que va a ser recubierto, en particular una bobina, puede moverse, en lo cual la instalación de aplicación está en reposo respecto al sustrato o se mueve de una manera adecuada.
- 50

Preferiblemente se usan métodos de aplicación por inyección, como por ejemplo inyección con aire a presión, inyección sin aire, elevada rotación, aplicación por atomización electrostática (ESTA), dado el caso asociados con aplicación por inyección en caliente como por ejemplo inyección en caliente con aire caliente.

5 El curado del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención aplicado puede ocurrir después de un cierto tiempo de reposo. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para la evolución y para la eliminación de gases de las capas de laca o para la evaporación de componentes volátiles, como solventes. El tiempo de reposo puede ser soportado y/o acortado mediante aplicación de temperaturas más elevadas y/o mediante una humedad reducida del aire, en tanto con ello no ocurran deterioros o modificaciones de las capas de laca, por ejemplo un entrecruzamiento total prematuro.

10 El curado térmico del agente de recubrimiento no exhibe particularidades de método, sino que ocurre de acuerdo con los métodos conocidos y corrientes, como calentamiento en un horno de convección o irradiación con lámparas IR. Para ello el curado térmico puede ocurrir también en etapas. Otro método preferido de curado es el curado con infrarrojo cercano (radiación NIR).

15 De manera ventajosa, el curado térmico ocurre a una temperatura de 20 a 200°C, preferiblemente 40 a 190°C y en particular 50 a 180°C, durante un tiempo de 1 min hasta 10 h, preferiblemente 2 min a 5 h y en particular 3 min a 3h, en el cual a temperaturas más bajas pueden aplicarse también tiempos de curado más largos. Para la pintura de reparación de automóviles y para la pintura de partes plásticas así como la pintura de automóviles utilitarios, se usan al respecto comúnmente temperaturas más bajas, que están preferiblemente entre 20 y 80°C, en particular entre 20 y 60°C.

20 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuados de manera sobresaliente como recubrimientos y pinturas decorativos, protectores y/o que dan efecto de carrocerías de agentes de locomoción (en particular vehículos a motor, como bicicletas, motocicletas, autobuses, camiones o automóviles) o de partes de ellos; de edificios en el ámbito interior y exterior; de muebles, ventanas y puertas; de molduras de plástico, en particular CDs y ventanas; de piezas industriales pequeñas, de bobinas, contenedores y embalajes; de línea blanca; 25 de láminas; de componentes ópticos, electrotécnicos y mecánicos así como de cuerpos huecos de vidrio y objetos de uso diario.

Por ello, las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden ser aplicadas por ejemplo sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente, en el que el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede estar tanto pigmentado como también no pigmentado. En particular, las composiciones de recubrimiento y 30 pintura de acuerdo con la invención, en particular las pinturas claras, son usadas en el ámbito tecnológica y estéticamente demandante de modo particular, de la pintura en serie de automóviles (OEM) y para el recubrimiento de partes plásticas anexas para carrocerías de automóviles, en particular para carrocerías de automóviles de clase superior, como por ejemplo para la fabricación de techos, compuertas, bonetes, guardabarros, parachoques, deflectores, soleras, tiras protectoras, revestimientos laterales, etc., pintura para vehículos de pasajeros, como por 35 ejemplo de camiones, vehículos de construcción impulsados por cadenas, como por ejemplo vehículos de grúa, cargadores de ruedas y hormigoneras, autobuses, vehículos ferroviarios, motos acuáticas, aeronaves así como maquinaria agrícola como tractores y cosechadoras, y partes de ellos así como en la pintura de reparación de automóviles, en los que la pintura de reparación de automóviles comprende tanto la reparación de pintura en serie en línea como también la reparación de defectos locales, como por ejemplo arañazos, deterioros por piedras que caen, entre otros, como también la pintura nueva completa en la correspondiente operación de reparación y talleres 40 de carrocería para la valorización de automóviles.

Las partes plásticas consisten usualmente en ASA, policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, polimetilmetacrilatos o polimetilmetacrilatos modificados para resistir el impacto, en particular de mezclas de ASA y policarbonatos, preferiblemente con una fracción de policarbonato > 40%, en particular > 50%.

45 Al respecto, se entiende por ASA en general los polimerizados de estireno/acrilonitrilo modificados para resistir al impacto, en los cuales están presentes copolímeros injertados de compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y de vinilcianidas, en particular acrilonitrilo, en cauchos de polialquilacrilato en una matriz de copolímero de en particular estireno y acrilonitrilo.

De modo particular preferiblemente las composiciones de recubrimiento de acuerdo con la invención son usadas en 50 procedimientos de recubrimiento de varias etapas, en particular procedimientos en los cuales sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente, se aplica primero una capa de laca base pigmentada y después de ello una capa con la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención. Por ello, son objetivo de la invención también pinturas de varias capas que dan efecto y/o que dan color, de por lo menos una capa de laca base pigmentada y por lo menos una capa de laca clara dispuesta sobre ella, que se caracteriza por que la capa de laca 55 clara ha sido fabricada a partir de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención.

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

En otra forma preferida de realización de la invención, la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención es usada como laca clara transparente para el recubrimiento de sustratos plásticos, en particular de accesorios plásticos. Los accesorios plásticos son recubiertos preferiblemente así mismo en un procedimiento de recubrimiento de varias etapas, en el cual sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente o un sustrato tratado previamente para la mejor adherencia del subsiguiente recubrimiento (por ejemplo flameado, tratamiento Corona o de plasma del sustrato) se aplica primero una capa laca base pigmentada y después una capa con la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención.

Ejemplos

Fabricación del poliacrilato-poliol (A1)

Se llenó un recipiente de reacción Juvo de 5 litros con chaqueta de calentamiento, termómetro y refrigerante colocado arriba, con 828,24 g de un solvente aromático (nafta solvente). Bajo agitación y atmósfera de gas protector (200 cm³/min de nitrógeno) se calentó el solvente a 156°C. Con ayuda de una bomba de dosificación se añadió una mezcla de 46,26 g de di-tert.-butilperóxido y 88,26 g de nafta solvente, de manera homogénea y gota a gota en un periodo de 4,50 h. 0,25 h después del inicio de la adición se añadieron de manera homogénea con ayuda de una bomba de dosificación 246,18 g de estireno, 605,94 g de n-butilacrilato, 265,11 g de n-butilmetacrilato, 378,69 g de 4-hidroxibutilacrilato, 378,69 g de hidroxietilacrilato y 18,90 g de ácido acrílico en un periodo de 4 h. Una vez terminada la adición se mantuvo la temperatura aún por 1,5 h, entonces se enfrió el producto a 80°C. A continuación se diluyó la solución de polímero con 143,73 g de nafta solvente. La resina resultante tenía un número de ácido de 10,3 mg de KOH/g (de acuerdo con DIN 53402), un contenido de sólidos de 65% +/- 1 (60 min, 130°C) y una viscosidad de 1153 mPa*s de acuerdo con el procedimiento de ensayo según DIN ISO 2884-1 (60% en nafta solvente).

Fabricación del poliacrilato-poliol (A2)

Se llenó un recipiente de reacción Juvo de 5 litros con chaqueta de calentamiento, termómetro y refrigerante colocado arriba, con 705,30 g de un solvente aromático (nafta solvente). Bajo agitación y atmósfera de gas protector (200 cm³/min de nitrógeno) se calentó el solvente a 140°C. Con ayuda de una bomba de dosificación se añadió una mezcla de 156,90 g de tert-butil-peroxi-2-etilhexanoato y 75,00 g de nafta solvente de manera homogénea y gota a gota en un periodo de 4,75 h. 0,25 h después del inicio de la adición se añadieron homogéneamente con ayuda de una bomba de dosificación 314,40 g de estireno, 314,40 g de hidroxipropilmetacrilato, 251,10 g de n-butilmetacrilato, 408,90 g de ciclohexilmetacrilato y 282,90 g de hidroxietilmetacrilato en un periodo de 4 h. Una vez terminada la adición se mantuvo la temperatura aún por 2,0 h, entonces se enfrió el producto a 120°C. A continuación se diluyó la solución de polímero con una mezcla de 53,40 g de nafta solvente, 160,50 metoxipropilacetato, 71,40 g de butilacetato y 205,80 butilglicolacetato. La resina resultante tenía un número de ácido de 1 mg de KOH/g (de acuerdo con DIN 53402), un contenido de sólidos de 55% +/- 1 (60 min, 130°C) y una viscosidad de 5,3 dPa*s de acuerdo con el procedimiento de ensayo según DIN ISO 2884-1.

Fabricación del poliacrilato-poliol (A3)

Se llenó un recipiente de reacción Juvo de 5 litros con chaqueta de calentamiento, termómetro y refrigerante colocado arriba, con 782,10 g de un solvente aromático (Shellsol A). Bajo agitación y atmósfera de gas protector (200 cm³/min de nitrógeno) se calentó el solvente bajo sobrepresión (max. 3,5 bar) a 150°C. Con ayuda de una bomba de dosificación se añadió una mezcla de 42,57 g de di-tert.-butilperóxido y 119,19 g de nafta solvente de manera homogénea y gota a gota en un periodo de 4,75 h. 0,25 h después del inicio de la adición se añadieron homogéneamente con ayuda de una bomba de dosificación 1374,90 g de etilhexilacrilato, y 503,37 g de hidroxietilacrilato en un periodo de 4 h. Una vez terminada la adición, se mantuvo la solución de polímero por 1,0 h a una temperatura de 140°C, entonces se enfrió el producto a 60°C. A continuación se diluyó la solución de polímero con 143,73 g de Shellsol A. La resina resultante tenía un número de ácido de 2,3 mg de KOH/g (de acuerdo con DIN 53402), un contenido de sólidos de 67% +/- 1 (60 min, 130°C) y una viscosidad de 250 mPa*s de

acuerdo con el procedimiento de ensayo según DIN ISO 2884-1.

Fabricación del isocianato parcialmente silanizado (B1)

En un matraz de tres cuellos, equipado con refrigerador de reflujo y un termómetro, se colocan previamente 67,6 partes en peso de hexametildiisocianato (HDI) trimerizado (común en el mercado Desmodur® N3300 de Bayer Materials) y 25,8 partes en peso nafta solvente. Bajo enfriamiento a reflujo, sobreenturbiamiento con nitrógeno y agitación, se dosifica una mezcla de 3,3 partes en peso de N-[3-(trimetoxisilil)propil]-butilamina (Dynasilan® 1189 de la compañía Evonik) y 43,0 partes en peso de bis-[3-(trimetoxisilil)propil]-lamina (Dynasilan® 1124 de la compañía Evonik), de modo que no se superan los 50-60°C. Una vez terminada la dosificación se mantiene la temperatura en 50-60°C, hasta que la fracción en masa de isocianato determinada mediante titulación está en 60 % molar. La solución de poliisocianato parcialmente silanizado exhibe una fracción de sólidos de 69 % en peso (60 min, 130°C).

El isocianato (B1) parcialmente silanizado así obtenido exhibe un grado de silanización de 40 % molar, referido a los grupos isocianato originalmente presentes, una fracción de 10 % molar de grupos monosilano (I) y 90 % molar de grupos bissilano (II) referida en cada caso a la suma de los grupos monosilano (I) más los grupos bissilano (II), un contenido de NCO de 6,2 % en peso, (referido a contenido de sólidos de 100%) y un contenido de sólidos de 80 % en peso.

Fabricación del isocianato (B2) parcialmente fluorado

Para la fabricación del agente de entrecruzamiento de flúor se colocan previamente en un matraz redondo 67,6 partes en peso (0,1 mol) del isocianurato de hexametildiisocianato (Desmodur® N3300 de Bayer Materials, común en el mercado) en 46,4 partes en peso de butilacetato junto con 0,9 partes en peso de 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano [DABCO Crystal] (1,33 % en peso referido al contenido de sólidos de isocianato (B2)) y 2,8 partes en peso de trietilortoformiato (3 % en peso referido al contenido de sólidos del isocianato (B2)). A continuación se añaden lentamente a temperatura ambiente 25,5 partes en peso (0,07 mol) de 2-(perfluorohexil)etanol con ayuda de un embudo de goteo, bajo agitación y sobreenturbiamiento con nitrógeno. Al respecto, debe cuidarse que durante la adición del 2-(perfluorohexil)etanol la temperatura no supere 50-60°C. Esta temperatura es mantenida hasta que se alcance el contenido teórico de NCO de 12,5% (aproximadamente 3 a 4 h). Una vez se alcanza este valor, se enfría la carga y se determinan los siguientes índices finales:

El isocianato (B2) resultante parcialmente fluorado tiene un contenido de sólidos de 65,5%+/-1 (60 min, 130°C), un contenido de NCO de 12,5%+/-0,8 (calculado sobre contenido de sólidos de 100%) y un grado de fluoración de 20 mol%, referido a los grupos NCO originalmente presentes.

Ejemplo de fabricación para el catalizador (D) sobre la base de ésteres de ácido fosfórico, que reaccionan con DABCO

A partir de 11,78 g (0,105 mol) de 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octano [DABCO Crystal], 32,24 g (0,100 mol) de bis(2-etilhexil)-fosfato, 10,00 g (0,100 mol) de metilisobutilcetona y 20,00 g (0,226 mol) de acetato de etilo, se fabrica el catalizador, como se describe en el documento WO 2009/077180 en las páginas 32 y 33 bajo el punto de catalizador a base de DABCO.

Fabricación de los agentes (K1) a (K3) de recubrimiento de los ejemplos 1 a 3 y el agente de recubrimiento del ejemplo V1 de comparación

Se combinan los componentes (A1), (A2) y (A3) que tienen grupos polihidroxilo (poliacrilato), el catalizador (D), el agente protector contra la luz, el agente de fluidez y el solvente con el isocianato (B1) parcialmente silanizado descrito anteriormente y con el isocianato (B2) parcialmente fluorado descrito anteriormente, o en el ejemplo V1 de comparación, sólo con el isocianato (B1) parcialmente silanizado descrito anteriormente y se mezcla por el tiempo necesario hasta que se alcanza una mezcla homogénea.

Tabla 1: composición de los agentes (K1) a (K3) de recubrimiento de acuerdo con la invención y del agente V1 de recubrimiento del ejemplo de comparación en partes en peso y % en peso

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo V1 de comparación
Poliacrilato-poliol (A1)	42,8	42,8	42,8	42,8
Poliacrilato-poliol (A2)	14,2	14,2	14,2	14,2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo V1 de comparación
Poliacrilato-poliol (A3)	9,6	9,6	9,6	9,6
Butilacetato	28,6	28,6	28,6	28,6
Agente de fluidez ¹⁾	0,2	0,2	0,2	0,2
Tinuvin® 384 ²⁾	1,1	1,1	1,1	1,1
Tinuvin® 292 ³⁾	1,0	1,0	1,0	1,0
Catalizador (D)	1,5	1,5	1,5	1,5
Isocianato silanizado (B1)	65,0	73,0	81,0	93,5
Isocianato (B2) fluorado	18,0	12,0	6,0	---
Aclaraciones a la tabla 1 ¹⁾ agente de fluidez común en el mercado, polimérico, libre de silicona ²⁾ Tinuvin® 384 = agente protector contra la luz, común en el mercado, a base de un benzotriazol de la compañía BASF S.E. ³⁾ Tinuvin® 292 = agente protector contra la luz, común en el mercado, a base de una amina con impedimento estérico de la compañía BASF S.E.				

Fabricación de los recubrimientos de los ejemplos 1 a 3 y del ejemplo V1 de comparación

- Se recubren sucesivamente chapas de unión con un KTL común en el mercado (CathoGuard® 500 de la compañía BASF Coatings GmbH, espesor de capa 20 µm) y con un relleno a base de agua, común en el mercado (SecuBloc® de la compañía BASF Coatings GmbH) y se calcinan en cada caso. Después de ello se recubren con laca negra a base de agua común en el mercado (ColorBrite® de la compañía BASF Coatings GmbH) y se dejan secar al aire a 80°C por 10 min. A continuación se aplican el agente de recubrimiento de los ejemplos B1 a B3 y del ejemplo V1 de comparación, con una pistola de taza de flujo por gravedad y se cocinan junto con la laca base por 20 minutos a 140°C. El espesor de capa de la laca clara es 30 a 35 µm, el de la laca base es ~15 µm.
- A continuación se determina el brillo con ayuda del aparato de medición de brillo micro-haze plus, de la compañía Byk. La resistencia a los arañazos de la superficie de los recubrimientos resultantes fue determinada con ayuda de la prueba Crockmeter (siguiendo a EN ISO 105-X12 con 10 recorridos dobles y 9N de fuerza de aplicación, usando papel de lija de 9 µm (3M 281Q wetordry™production™), con subsiguiente determinación del brillo residual a 20° con un aparato de brillo común en el mercado). La determinación de la energía superficial ocurrió con ayuda de un aparato de medición de ángulo de contacto (DSA 100 de la compañía KRÜSS) de acuerdo con DIN 55660-2. En medición estática se determinó para ello el ángulo de contacto con los líquidos de prueba agua, diyodometano y etilenglicol y entonces para el cálculo de la energía superficial se usó el modelo de acuerdo con Owens y Wendt. En la tabla 2 se citan los resultados de prueba.

Tabla 2: resultados de prueba de los recubrimientos

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo V1 de comparación
Brillo/nubosidad	83/15	84/16	83/16	85/14

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo V1 de comparación
Crockmeter	82%	86%	91%	81%
Energía superficial [mN/m]	16,6	18,7	25,0	36,0

Discusión de los resultados de prueba

La comparación de los ejemplos 1 a 3 muestra que mediante la optimización de la formulación es posible, para resistencia comparable a los arañazos, minimizar la energía superficial. La comparación de los ejemplos 1 a 3 con el Ejemplo V1 de comparación muestra que, de lejos, un sistema convencional no exhibe la baja energía superficial que exhibe el sistema en los ejemplos descritos.

Adicionalmente, se investigó la resistencia a las sustancias químicas, del recubrimiento del ejemplo B1 y del recubrimiento del Ejemplo V1 de comparación, respecto a diferentes sustancias de prueba. Para la determinación de la resistencia a las sustancias químicas, se aplican sobre las chapas de prueba dotadas con los recubrimientos curados (bandejas de horneado de gradiente de la compañía Byk-Gardener), mediante una pipeta gotas (aproximadamente 0,25 ml) de la sustancia que va a ser probada, con separación de 2 cm. En un horno de gradiente de temperatura (de la compañía Byk-Gardener) se las somete por 30 min a un gradiente de temperatura en dirección longitudinal de la lámina, de 35 a 80°C. A continuación de la acción de las sustancias, se eliminaron estas bajo flujo de agua y se evaluaron visualmente los deterioros después de 24 h. Para la evaluación de la resistencia, se indica el intervalo (temperatura) de un primer ataque visible de la laca clara.

La resistencia frente al ácido sulfúrico al 36% fue determinada además a un mediante goteo por 2 minutos con el ácido sulfúrico y almacenamiento por 1 h a 65°C en el horno: se indica el tiempo en minutos, después del cual se observó un primer hinchamiento.

La resistencia frente al etanol, limpiador de llantas, preservador de cavidades, supercombustible y frente a combustible diésel fue determinada de la misma manera.

En la tabla 3 se indican los resultados.

Tabla 3: resistencia a las sustancias químicas, de los recubrimientos del ejemplo 1 y del ejemplo de comparación

	Ejemplo 1	Ejemplo V1 de comparación
Ácido sulfúrico al 1%, temperatura °C (primera marca)	51	48
Ácido clorhídrico al 10%, temperatura °C (primera marca)	57	52
Soda cáustica 10%, temperatura °C (primera marca)	43	46
Pancreatina, temperatura °C (primera marca)	40	<37
Resina de árbol, temperatura °C (primera marca)	<37	44
Agua, temperatura °C (primera marca)	63	>73
Ácido sulfúrico al 36% (goteo por 2 minutos, 1h 65°C) min después del primer hinchamiento	12	10
Ácido sulfúrico al 36% (goteo por 2 minutos, 1 h 65°C) min después del primer ataque químico	36	48
Etanol BMW-Snr. 116447 /agua de 5 °d DIN 38409-6 60:40 (vol%) 1h 60°C, cambio superficial después de 24 h	2	0

	Ejemplo 1	Ejemplo V1 de comparación
Limpiador de llantas, horno de convección 1h 60°C, cambio superficial después de 24 h	1	2
Preservador de cavidades, horno de convección 1h 60°C, cambio superficial después de 24 h	1	2
Supercombustible sin plomo DIN EN 228, 10 min goteo constante, cambio superficial después de 24 h	0	0
Combustible diésel	0	0
Química total	1	1

Además, se probó la resistencia a los arañazos, con ayuda de una instalación de laboratorio para lavado de automóviles de acuerdo con DIN EN ISO 20566 DE (resistencia al cepillo para fregar AMTEC). En la tabla 4 se indican los resultados.

5 Tabla 4: Resistencia a los arañazos, de los recubrimientos del ejemplo 1 y del ejemplo de comparación

Resistencia a los arañazos	Ejemplo 1	Ejemplo 1 de comparación
Amtec: brillo inicial 20°	83	88
Amtec: brillo 20° sin limpieza	34	36
Amtec: brillo 20° con limpieza	75	82
Amtec: % d brillo sin limpieza	41	41
Amtec: % d brillo con limpieza	90	93
Reflujo 60 min 60°C: Brillo 20° sin limpiar	35	37
Reflujo 60 min 60°C: Brillo 20° limpio	78	82
Reflujo 60 min 60°C: % d Brillo sin limpiar	42	42
Reflujo 60 min 60°C: % d Brillo limpio	94	93

Finalmente se determinó aún la estabilidad a la exposición al clima, en la prueba de clima constante de acuerdo con DIN EN ISO 6270-2DE y la resistencia a los golpes de piedras de acuerdo con DIN EN ISO 20567-1 DE y BMW, AA 0081 "Monoschlag". En la tabla 5 se indican los resultados.

10 La comparación del ejemplo 1 con el ejemplo V1 de comparación muestra que los sistemas son comparables hasta la baja energía superficial deseada.

Tabla 5: resistencia a la exposición al clima y resistencia a los golpes de piedras, de los recubrimientos del ejemplo 1 y del ejemplo de comparación

ES 2 721 765 T3

Clima constante 240 h	Ejemplo 1	Ejemplo 1 de comparación
Grado de ampollas inmediatamente después de la carga, cantidad	0	0
Grado de ampollas inmediatamente después de la carga, tamaño	0	0
Grado de ampollas 1 h después de la carga, cantidad	0	0
Grado de ampollas 1 h después de la carga, tamaño	0	0
Brillo 20° antes de la carga	83	88
Brillo 20° después de la carga	83	88
GT 2mm antes de la carga	1	1
GT 1 h después de la carga	1	1
GT 24 h después de la carga	1	1
Golpe de piedras 2 bar, nota	2	2,5
Monoschlag -30°C, plano de separación	Hacia la KTL	Hacia la KTL
Golpe de piedras con prueba de corrosión VDAKWT10, nota	2	2,5
Infiltración de óxido, mínimo mm	1,5	1,4
Infiltración de óxido, máximo mm	2,5	2,2
Infiltración de óxido, valor medio mm	2	1,7
Infiltración de óxido, desviación estándar mm	0,27	0,26
Infiltración de óxido, coeficiente de variación %	13,5	15,29
Infiltración de óxido, oxidación bajo el recubrimiento mm	0,9	0,7
Infiltración de óxido, amplitud de rasguño por buril mm	0,3	0,3

ES 2 721 765 T3

Clima constante 240 h	Ejemplo 1	Ejemplo 1 de comparación
Grado de oxidación, óxido de borde (Skala BASF)	1	1
Grado de oxidación, oxidación superficial DIN 53210	0	0

REIVINDICACIONES

1. Composición no acuosa de recubrimiento que contiene

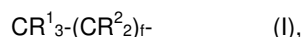
(A) por lo menos un componente (A) que tienen grupos polihidroxilo,

(B1) por lo menos un componente (B1) que tienen grupos isocianato y grupos silano,

5 (D) por lo menos un catalizador (D) para el entrecruzamiento de grupos silano,

caracterizada porque ella contiene

(B2) por lo menos un componente (B2) que tiene grupos isocianato, diferente del componente (B1), que exhibe adicionalmente por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I)



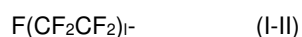
10 en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2 =$ independientemente uno de otro H, F y/o CF_3 , pero no se permite que R^1 y R^2 sean simultáneamente H y

$f = 1$ a 20, preferiblemente $f = 3$ a 11, de modo particular preferiblemente $f = 5$ a 7.

2. Composición de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el componente (B2) exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I-I) y/o de la fórmula (I-II)

15 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{-} \quad (\text{I-I})$



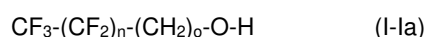
con

$n = 1$ a 20, preferiblemente $n = 3$ a 11, de modo particular preferiblemente $n = 5$ a 7 así como

$l = 1$ a 8, preferiblemente $l = 1$ a 6, de modo particular preferiblemente $l = 2$ a 3.

20 3. Composición de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el componente (B2) puede ser preparado mediante reacción de poliisocianatos o sus poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o alofanato con

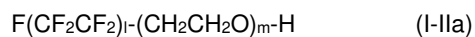
I. por lo menos un (per)fluoroalquilmonoalcohol (FA) de la fórmula (I-Ia)



25 en la que $n = 1$ a 20, preferiblemente $n = 3$ a 11, y $o = 1$ a 10, preferiblemente $o = 1$ a 4

y/o

II. por lo menos un (per)fluoroalquilmonoalcohol (FA) de la fórmula (I-IIa)



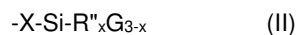
en la que

30 $l = 1$ - 8, preferiblemente $l = 1$ a 6, de modo particular preferiblemente $l = 2$ a 3 y $m = 1$ a 15, preferiblemente $m = 5$ a 15.

4. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque en el componente (B2) ha reaccionado entre 1 y 60 % molar, de modo particular preferiblemente entre 5 y 40 % molar y de modo muy particular preferiblemente entre 10 y 30 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes, hasta unidades estructurales (I) y/o (I-I) y/o (I-II), preferiblemente hasta unidades estructurales (I-I).

35

5. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el componente (B1) exhibe por lo menos un grupo isocianato libre o bloqueado y por lo menos un grupo silano o de la fórmula (II)



40 con

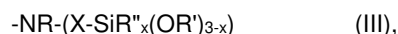
G = grupos idénticos o diferentes que pueden hidrolizarse,

X = radical orgánico, en particular radical alquileo o cicloalquileo lineal y/o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, de modo muy particular preferiblemente X = radical alquileo con 1 a 4 átomos de carbono,

5 R" = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R" = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

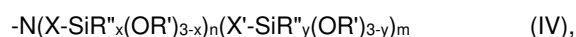
x = 0 a 2, preferiblemente 0 a 1, de modo particular preferiblemente x = 0.

10 6. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el componente (B1) exhibe por lo menos un grupo isocianato así como por lo menos una unidad estructural (III) de la fórmula (III)



y/o

por lo menos una unidad estructural (IV) de la fórmula (IV)



15 en la que

R = hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,

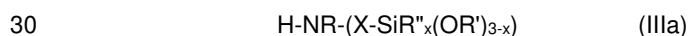
R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R' = etilo y/o metilo,

20 X, X' = radical alquileo o cicloalquileo lineal y/o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente X, X' = radical alquileo con 1 a 4 átomos de carbono,

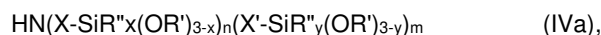
R" = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente R" = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

25 n = 0 a 2, m = 0 a 2, m+n = 2 así como x, y = 0 a 2.

7. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el componente (B1) puede ser preparado mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o alofanato con por lo menos un compuesto de la fórmula (IIIa)



y/o con por lo menos un compuesto de la fórmula (IVa)



en la que los sustituyentes tienen el significado mencionado anteriormente.

35 8. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque en el componente (B1) entre 10 y 80 % molar, de modo particular preferiblemente entre 20 y 70 % molar y de modo muy particular preferiblemente entre 25 y 50 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes ha reaccionado hasta unidades estructurales (III) y/o (IV), preferiblemente hasta unidades estructurales (III) y (IV).

9. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque

40 en el componente (B1) que tiene grupos silano y grupos isocianato, la cantidad total de unidades estructurales (IV) de bissilano está entre 10 y 100 % molar, preferiblemente entre 30 y 95 % molar, de modo particular preferiblemente entre 50 y 90 % molar, referida en cada caso a la totalidad de las unidades estructurales (IV) más (III), y el contenido total de unidades estructurales (III) de monosilano está entre 90 y 0 % molar, preferiblemente entre 70 y 5 % molar, de modo particular preferiblemente entre 50 y 10 % molar, referida en cada caso a la totalidad de las unidades estructurales (IV) más (III).

- 5 10. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el o los poliisocianato(s) que sirve(n) como cuerpo base para el componente (B1) y/o el componente (B2) es o son elegidos de entre el grupo de los poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos, en particular de entre el grupo consistente en tetrametilen-1,4-diisocianato, hexameten-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, etilendiisocianato, 1,12-dodecanodiisocianato, isoforondiisocianato, 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato y mezclas de los poliisocianatos mencionados anteriormente así como los poliisocianatos derivados vía trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato de tales poliisocianatos, en particular los biurets y/o los alofanatos y/o los isocianuratos de tales poliisocianatos.
- 10 11. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la composición de recubrimiento contiene de 30,5 a 80,0 % en peso, preferiblemente de 40,8 a 75,0 % en peso, referido en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de recubrimiento, de los componentes (B1) más (B2) que tienen grupos poliisocianato
- y/o
- 15 la relación de la fracción de aglutinante del componente (B1) en % en peso a la fracción de aglutinante del componente (B2) en % en peso está entre 0,5/1 a 25/1, preferiblemente 1/1 a 20/1.
- 20 12. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque el catalizador (D) o los catalizadores (D) de la composición de agente de recubrimiento es o son elegidos de entre los diésteres sustituidos de ácido fosfónico y/o diésteres sustituidos de ácido difosfónico, los monoésteres sustituidos de ácido fosfórico y/o diésteres sustituidos de ácido fosfórico, preferiblemente de entre el grupo consistente en diésteres acíclicos de ácido fosfórico y/o diésteres cíclicos de ácido fosfórico, y/o los correspondientes ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina.
- 25 13. Composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque los polioles (A) exhiben un número de OH de 30 a 400 mg de KOH/g, en particular entre 70 y 250 mg de KOH/g, y/o porque los polioles (A) son elegidos de entre el grupo de los poliesterpolioles, poliuretanopolioles, polisiloxanopolioles, poliacrilatopolioles, polimetacrilatopolioles o mezclas de estos polioles, en particular los poliesterpolioles, poliacrilatopolioles, polimetacrilatopolioles, poliuretanopolioles o sus mezclas.
14. Procedimiento para la fabricación de una pintura de varias capas, en el cual sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente, se aplica una capa de laca base pigmentada y después de ello una capa de la composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.
- 30 15. Uso de la composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13 como laca clara, o aplicación del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14 para la pintura en serie de automóviles, la pintura de accesorios de automóviles y/o vehículos utilitarios y la pintura de reparación de automóviles.
- 35 16. Pintura de varias capas que da efecto y/o que da color, de por lo menos una capa laca base pigmentada y por lo menos una capa de laca clara dispuesta sobre ella, caracterizada porque la capa de laca clara había sido fabricada a partir de una composición de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.