

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 740 125**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/62** (2006.01)

**C08G 18/75** (2006.01)

**C08G 18/79** (2006.01)

**C08G 18/80** (2006.01)

**C08G 18/08** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2015 PCT/EP2015/078060**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091638**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2015 E 15802081 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3230334**

54 Título: **Composiciones no acuosas de agentes de recubrimiento, recubrimientos fabricados a partir de ellas, con resistencia a los arañazos y adherencia mejoradas, así como su uso**

30 Prioridad:

**08.12.2014 EP 14196777**

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

**05.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KLEIN, GUENTER;  
WENKING, ULRIKE;  
WEIHER, CHRISTIAN y  
FEIGL, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 740 125 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 no acuosas de agentes de recubrimiento, recubrimientos fabricados a partir de ellas, con resistencia a los arañazos y adherencia mejoradas, así como su uso

5 La presente invención se refiere a composiciones no acuosas de agentes de recubrimiento que contienen por lo menos un componente (A) que tiene varios grupos hidroxilo y por lo menos un componente (B) que tiene varios grupos isocianato. Además, son objetivo de la presente invención los recubrimientos fabricados a partir de estas composiciones de agentes de recubrimiento así como su uso, en particular para el lacado en serie de automóviles, el lacado de reparación de automóviles y el recubrimiento de accesorios así como de plásticos.

10 Para un lacado de varias capas típico en el lacado en serie de automóviles, sobre un sustrato recubierto con un lacado por electroinmersión se aplica una capa de relleno, una capa de laca base y una capa de laca clara. Como lacas claras pueden usarse por ejemplo lacas claras de 2 componentes (lacas claras 2K). Una laca clara es un material de recubrimiento, que después de la aplicación y curado forma un recubrimiento transparente (la capa de laca clara) con propiedades protectoras y/o decorativas. Se entiende por propiedades protectoras por ejemplo resistencia a los arañazos y estabilidad a la exposición al medio ambiente, en particular estabilidad contra UV.  
15 Como propiedad decorativa se entiende por ejemplo un buen brillo. En el lacado en serie de automóviles puede ocurrir la sobrecalcinación del lacado de varias capas resultante. Bajo el concepto de sobrecalcinación se entiende la modificación de la superficie de la laca por sobrecalentamiento local. Debido al sobrecalentamiento se deterioran en particular las propiedades de adherencia de la superficie resultante de laca clara, por ejemplo para el caso del lacado de reparación o la adherencia de placas. En la sobrecalcinación pueden ocurrir dos casos:

20 La carrocería es calcinada varias veces a la temperatura recomendada (por ejemplo 3 veces a 135°C durante 20 minutos en cada caso).

La carrocería (o accesorios individuales) son calcinados a la temperatura recomendada de calcinación.

25 La adherencia de la capa de laca clara es mejorada frecuentemente mediante la adición de aditivos correspondientes, en particular a base de silano. De este modo, a partir del documento WO07/137632 se sabe cómo mejorar la adherencia, en particular para la adherencia de placas de lacas claras para automóviles, mediante la adición de isocianatos silanizados como promotores de adherencia y de diésteres de ácido difosfónico como catalizador.

30 Además, a partir del documento EP-B-1 664 222 se conocen agentes de recubrimiento, en particular lacas claras para automóvil, que como aglutinante contienen 10 a 90 % en peso, preferiblemente 40 a 80 % en peso, de polímeros fluorados de silano y preferiblemente un componente de aglutinante que tiene varios grupos hidroxilo 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 de flúor y otros comonómeros. La adherencia del recubrimiento resultante a recubrimientos subsiguientes, frecuentemente deteriorada por el uso de tales polímeros fluorados de silano, es  
35 mejorada de acuerdo con este documento, mediante la adición de aditivos especiales fluorados de uretano. Estos aditivos fluorados de uretano son preparados mediante la reacción primero de 0,45 a 1,0 equivalentes de los grupos isocianato de diisocianatos y poliisocianatos con un monoalcohol fluorado y a continuación reacción de los grupos isocianato restantes dado el caso aún presentes con un polioxietileno-/polioxipropilenglicol o con un silano con grupo funcional amino.

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

50 Además, en el documento europeo EP 2013197704.3 aún no divulgado y el documento europeo EP 2013197695.3 aún no divulgado, se describen productos de reacción de silanos con grupo funcional isocianato con oligoésteres con grupo funcional hidroxilo en posiciones alpha y 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.

55 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 hexametilendiisocianato. Estas composiciones de agentes de recubrimiento exhiben, respecto a los agentes de recubrimiento convencionales de poliuretano, como ventaja una resistencia a los arañazos claramente mejorada, con simultánea buena resistencia a la exposición al medio ambiente. En estos agentes de recubrimiento es digna de mejora 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 *easy-to-clean*".

Objetivo

Por ello, fue objetivo de la presente invención poner a disposición composiciones no acuosas de agentes de recubrimiento, que conduzcan a recubrimientos, en particular capas de laca clara, con una adherencia mejorada. Debería alcanzarse un mejoramiento de las propiedades de adherencia, en particular después de la sobrecalcinación, para el lacado de reparación y la adhesión de placas. Al respecto, además la receta base de un sistema convencional de laca clara debería ser modificada tan poco como fuera posible.

Además, por la modificación no deberían perjudicarse las propiedades protectoras y decorativas de la laca clara, como la dureza de micropenetración. En particular, los recubrimientos y lacados, en especial los lacados claros, deberían dejarse fabricar con espesores de capa > 40 µm, sin que ocurran rupturas por tensión. Además, los agentes de recubrimiento deberían satisfacer los requerimientos impuestos usualmente a la capa de laca clara, para lacados en serie de automóviles y lacados de reparación de automóviles.

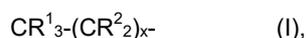
Finalmente, los novedosos agentes de recubrimiento deberían poder ser fabricados de manera simple y muy bien reproducible y durante la aplicación de la laca no deberían causar problemas ecológicos.

Solución del objetivo

A la luz del alcance mencionado anteriormente, se encontraron composiciones no acuosas de agentes de recubrimiento, que contienen por lo menos un componente (A) que tiene varios grupos hidroxilo, por lo menos un componente (B) que tiene varios grupos isocianato, por lo menos un catalizador (D),

y

por lo menos un aditivo (PF) de uretano diferente del componente (B), el cual exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I)



con

$R^1, R^2 =$  independientemente uno de otro H, F y/o  $CF_3$ , en los que sin embargo no se permite que  $R^1$  y  $R^2$  sean simultáneamente H y

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

y

por lo menos un grupo silano de la fórmula (II)



con

G = grupos hidrolizables idénticos o diferentes, preferiblemente halógeno, en particular cloro y bromo, grupos alcoxi, grupos alquilcarbonilo y/o grupos aciloxi, de modo particular preferiblemente grupos alcoxi

X = radical orgánico, en particular radical alquileo o radical 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,

$R^3 =$  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  $R^3 =$  radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

$s = 0$  a 2, preferiblemente 0 a 1, de modo particular preferiblemente  $s = 0$ ,

caracterizado porque el aditivo (PF) de uretano fue preparado, mediante reacción de

0,5 a 20 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en por lo menos un poliisocianato (PI) con un

componente (Ia) diferente del componente (IIa), que exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I) y un grupo reactivo frente a grupos isocianato, y

5 10 a 99,5 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIa) diferente del componente (Ia), que exhibe por lo menos un grupo silano de la fórmula (II) y un grupo reactivo frente a los grupos isocianato.

10 Son objetivo de la presente invención además procedimientos de varias etapas para el recubrimiento, usando estas composiciones de agentes de recubrimiento, así como el uso de las composiciones de agentes de recubrimiento como laca clara o aplicación del procedimiento de recubrimiento para el lacado en serie de automóviles, el lacado de reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de accesorios de automóviles, de sustratos plásticos y/o de vehículos comerciales.

Se encontró ahora sorprendentemente que la adición de los aditivos (PF) de uretano usados de acuerdo con la invención mejora claramente la adherencia de la capa de laca clara, en particular en el caso de la sobrecalcinación, sin deteriorar de manera significativa las otras buenas propiedades de recubrimiento, en particular su dureza de micropenetración.

15 Además, las composiciones de agentes de recubrimiento satisfacen también los requerimientos impuestos usualmente a la capa de laca clara para el lacado en serie de automóviles y el lacado de reparación de automóviles. En particular los recubrimientos y lacados, en especial los lacados con laca clara, son fabricados también en espesores de capa > 40 µm, sin que ocurran rupturas por tensión. Finalmente, las composiciones de agentes de recubrimiento pueden ser fabricadas de manera simple y muy bien reproducible.

20 Descripción de la invención

El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención

25 En el marco de la presente invención, para la determinación de fracciones no volátiles (nfA, contenido de sólidos) se eligieron en cada caso condiciones constantes, en tanto no se haya indicado 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 contenido de sólidos y se calienta por 1 h a 130°C, se enfría a temperatura ambiente y entonces se pesa nuevamente (de acuerdo con ISO 3251). Se determinó la fracción no volátil por ejemplo de correspondientes soluciones de polímero o resinas, que están presentes en la composición para recubrimiento de acuerdo con la invención, para mediante ello por ejemplo poder ajustar y determinar la fracción en peso del respectivo componente en una mezcla de varios componentes o la totalidad de la composición de recubrimiento.

30 La fracción de aglutinante (denominada también fracción no volátil o contenido de sólidos) de los componentes (A) o (B) o (C) o (E) individuales del agente de recubrimiento es determinada por consiguiente mediante pesaje de una pequeña muestra del respectivo componente (A) o (B) o (C) o (E) y subsiguiente determinación de su contenido de sólidos, en lo cual se seca por 60 minutos a 130°C, se enfría y entonces nuevamente se pesa. La fracción de aglutinante del componente en % en peso es entonces el resultado de manera correspondiente de multiplicar 100  
35 por 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 igualada también con suficiente exactitud, al contenido indicado de sólidos, en tanto no se indique de otro modo.

40 La fracción de aglutinante (denominada también fracción no volátil o contenido de sólidos) del aditivo (PF) de uretano, es determinada aritméticamente a partir de la cantidad de los compuestos (I-a), (II-a) y dado el caso (III-a) individuales usados para su fabricación, así como del poliisocianato (PI).

La fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento es determinada aritméticamente a partir de la suma de las fracciones del aglutinante de los componentes A), (B), (C), (PF) y (E) individuales de aglutinante y agente de entrecruzamiento, del agente de recubrimiento.

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

50 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 del respectivo componente. En el marco de la presente invención, el número de ácido es determinado, en tanto no se indique de otro modo, de acuerdo con DIN EN ISO 2114,

experimentalmente mediante titulación.

5 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.

10 La temperatura Tg de transición vítrea es determinada en el marco de la invención, experimentalmente siguiendo a 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 se ejecuta un primer y segundo ciclos de medición a un enjuague con gas inerte (N<sub>2</sub>) de 50 ml/min con una tasa de calentamiento de 10 K/min, en lo cual entre los ciclos de medición se enfría nuevamente hasta la temperatura de inicio. La medición ocurre comúnmente en el intervalo de temperatura de aproximadamente 50 °C más bajo que la temperatura esperada de transición vítrea hasta aproximadamente 50 °C más alto que la temperatura de transición vítrea. En el marco de la presente invención, se denomina como temperatura de transición vítrea, siguiendo a DIN 53765, punto 8.1, la temperatura en el segundo ciclo de medición, a la cual se alcanza la mitad de la modificación de la capacidad específica de calor (0,5 Delta cp). Es determinada a partir del diagrama DDK (aplicación de la corriente de calor contra la temperatura) y es la temperatura del punto de corte de la línea media entre las líneas base extrapoladas antes y después de la transición vítrea con la curva de medición.

20 El componente (A) que tiene varios grupos hidroxilo

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

25 Los polioles (A) oligo- y/o poliméricos preferidos exhiben promedios aritméticos de peso molecular Mn  $\geq$  300 g/mol, preferiblemente Mn = 400 - 30.000 g/mol, de modo particular preferiblemente Mn = 500 - 15.000 g/mol, y promedios másicos de peso molecular Mw  $>$  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.

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

35 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, el número de OH puede ser determinado con suficiente exactitud, 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.

40 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 -40°C y 60°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.

45 Los poliuretano-polioles usados preferiblemente de acuerdo con la invención exhiben un promedio aritmético de peso molecular Mn  $\geq$  300 g/mol, preferiblemente Mn = 700 - 2.000 g/mol, de modo particular preferiblemente Mn = 700 - 1.300 g/mol, así como preferiblemente un promedio másico de peso molecular Mw  $>$  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.

50 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 componentes (A) que tiene varios grupos hidroxilo se usan de modo particular preferiblemente poliesterpolioles, poli(acrilato)polioles, poli(metacrilato)polioles, poliuretano-polioles o sus mezclas, diferentes del aditivo (PF) de uretano 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 másico 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, medido en cada caso mediante 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 los documentos EP-A-0 994 117 y EP-A-1 273 640.
- Por regla general, los poli(met)acrilatopolioles (A) usados preferiblemente de acuerdo con la invención son 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 másicos 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 mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.
- Por regla general, las temperaturas de transición vítrea de los copolimerizados están entre  $-100$  y  $100$  °C, en particular entre  $-40$  y  $< 60$  °C (medidas mediante mediciones de DSC de acuerdo con DIN-EN-ISO 11357-2).
- Los poli(met)acrilatopolioles (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).
- Como elementos estructurales de monómero, que tienen grupos hidroxilo, se usan preferiblemente hidroxialquilacrilatos y/o hidroxialquilmecrilatos, como en particular 2-hidroxiethylacrilato, 2-hidroxiethylmecrilato, 2-hidroxiisopropilacrilato, 2-hidroxiisopropilmecrilato, 3-hidroxiisopropilacrilato, 3-hidroxiisopropilmecrilato, 3-hidroxiisobutilacrilato, 3-hidroxiisobutilmecrilato así como en particular 4-hidroxiisobutilacrilato y/o 4-hidroxiisobutilmecrilato.
- Como otros elementos estructurales de monómero, para los poli(met)acrilatopolioles se usan preferiblemente alquilacrilatos y/o alquilmecrilatos, como preferiblemente etilacrilato, etilmecrilato, propilacrilato, propilmecrilato, isopropilacrilato, isopropilmecrilato, butilacrilato, butilmecrilato, isobutilacrilato, isobutilmecrilato, tert-butilacrilato, tert-butilmecrilato, amilacrilato, amilmecrilato, hexilacrilato, hexilmecrilato, etilhexilacrilato, etilhexilmecrilato, 3,3,5-trimetilhexilacrilato, 3,3,5-trimetilhexilmecrilato, estearilacrilato, estearilmecrilato, laurilacrilato o laurilmecrilato, cicloalquilacrilatos y/o cicloalquilmecrilatos, como ciclohexilacrilato, ciclohexilmecrilato, isobornilacrilato, isobornilmecrilato o en particular ciclohexilacrilato y/o ciclohexilmecrilato.
- Como otros elementos estructurales de monómero para los poli(met)acrilatopolioles pueden usarse hidrocarburos vinilaromáticos, como viniltolueno,  $\alpha$ -metilestireno o en particular estireno, amidas o nitrilos de los ácidos acrílico o metacrílico, vinilésteres o viniléteres, así como en cantidades inferiores en particular ácidos acrílico y/o metacrílico.
- El componente (B) que tiene varios grupos isocianato
- Como componente (B) son adecuados poliisocianatos sustituidos o no sustituidos, aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos de por sí conocidos, preferiblemente poliisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos. Son ejemplos de poliisocianatos preferidos: 2,4-toluenodiisocianato, 2,6-toluenodiisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, p-fenilendiisocianato, bifenildiisocianatos, 3,3'-dimetil-4,4'-difeniendiisocianato, tetrametilen-1,4-diisocianato, hexametilen-1,6-diisocianato, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diisocianato, isoforondiisocianato, etilendiisocianato, 1,12-dodecandiisocianato, ciclobutano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, metilciclohexildiisocianatos, hexahidrotolueno-2,4-diisocianato, hexahidrotolueno-2,6-diisocianato, hexahidrofenilen-1,3-diisocianato, hexahidrofenilen-1,4-diisocianato, perhidrodifenilmetano-2,4'-diisocianato, 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato (por ejemplo Desmodur® W de la compañía Bayer AG), tetrametilxilildiisocianatos (por ejemplo TMXDI® de la compañía American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos previamente mencionados. Son poliisocianatos preferidos también los dímeros de biuret y los trímeros de isocianurato de los diisocianatos mencionados anteriormente. Son poliisocianatos (B) preferidos de modo particular hexametilen-1,6-diisocianato, isoforondiisocianato y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, sus dímeros de biuret y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus trímeros asimétricos,

como por ejemplo el trímero asimétrico de HDI obtenible en el comercio bajo la denominación Desmodur® N3900.

En otra forma de realización de la invención, como componentes (B) son adecuados 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.

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

El componente (C) que tiene grupos hidroxilo

Las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener, dado el caso, aparte del componente (A) que tiene varios grupos hidroxilo, aún uno o varios componentes (C) monoméricos que tienen grupos hidroxilo, diferentes del componente (A) y del aditivo (PF) de uretano. Preferiblemente, estos componentes (C) ocupan 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 del agente de recubrimiento (por consiguiente en cada caso referida a la suma de la fracción de aglutinante del componente (A) más la fracción de aglutinante del componente (B) más la fracción de aglutinante del componente (C) más la fracción de aglutinante del componente (PF) más la fracción de aglutinante del componente (E)).

Como componente (C) que tiene grupos hidroxilo se usan polioles de bajo peso molecular. 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, trimetilohexano, 1,2,4-butanotriol, pentaeritritol así como dipentaeritritol. Preferiblemente, tales polioles (C) de bajo peso molecular son mezclados en cantidades secundarias con el componente (A) de poliol.

El catalizador (D)

Como catalizadores para el entrecruzamiento de las unidades de 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 con deficiencia de electrones), como por ejemplo nafenato de estaño, benzoato de estaño, n-octoato de estaño, butirato de estaño, dibutildilaurato de estaño, dibutildiacetato de estaño, dibutil óxido de estaño, octoato de plomo, así como catalizadores como se describen en el documento WO-A-2006/042585. Son adecuados además también los catalizadores comunes sobre base ácida, como por ejemplo ácido dodecilbencenosulfónico, ácido bencenosulfónico, ácido toluenosulfónico, entre otros. Como catalizadores para el entrecruzamiento de las unidades de alcoxisililo se usan preferiblemente productos de adición de amina de ácido fosfórico o del ácido sulfónico (por ejemplo tipos Nacure de la compañía King Industries).

Como catalizadores (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 más catalizadores (D) diferentes.

Son ejemplos de catalizadores (D) adecuados que tienen fósforo, diésteres sustituidos de ácido fosfórico y diésteres sustituidos de ácido difosfónico, preferiblemente del grupo consistente en monoésteres acíclicos de ácido difosfónico, monoésteres 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 se usan monoésteres sustituidos de ácido fosfórico y diésteres sustituidos 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 -di-ésteres 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.

5 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 el bloqueo de 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, sobre todo a bajas temperaturas de curado, de máximo 80°C, para el bloqueo de los ésteres de ácido fosfórico se usan aminas bicíclicas, en particular diazabicyclootano (DABCO).

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

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

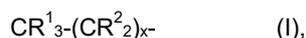
Las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener aun otro catalizador de amina a base de una amina bicíclica, en particular una amina bicíclica insaturada. Son ejemplos de catalizadores de amina adecuados 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

20 Estos catalizadores de amina son usados preferiblemente en proporciones de 0,01 a 20 % en peso, de modo particular preferiblemente en proporciones de 0,1 a 10 % en peso, referidas a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención. La fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento es determinada aritméticamente a partir de la suma de las fracciones de aglutinante de los componentes (A), (B), (PF), (C) y (E) individuales de aglutinante y agente de entrecruzamiento del agente de recubrimiento.

25 El aditivo (PF) de uretano

Es esencial para la invención que las composiciones de agentes de recubrimiento contengan por lo menos un aditivo (PF) de uretano, diferente de los componentes (A), (B) y (C), el cual

exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I)

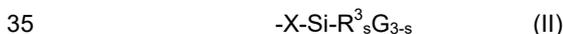


30 con

$\text{R}^1, \text{R}^2 =$  independientemente uno de otro H, F y/o  $\text{CF}_3$ , en los que sin embargo no se permite que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  sean simultáneamente H y

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

por lo menos un grupo silano de la fórmula (II)



con

G = grupos hidrolizables idénticos o diferentes, preferiblemente halógeno, en particular cloro y bromo, grupos alcoxi, grupos alquilcarbonilo y/o grupos aciloxi, de modo particular preferiblemente grupos alcoxi ( $\text{O R}^5$ ),

40 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,

$\text{R}^3 =$  alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, en los que las cadenas de carbono pueden estar interrumpidas por grupos oxígeno, azufre o NRa no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferiblemente  $\text{R}^3 =$  radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

$s = 0$  a 2, preferiblemente 0 a 1, de modo particular preferiblemente  $s = 0$ ,

45 en los que el aditivo (PF) de uretano ha sido preparado mediante reacción de 0,5 a 20 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en por lo menos un poliisocianato (PI) con un componente (Ia) - diferente del componente (IIa) -, que exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I) y un grupo reactivo frente a los grupos isocianato, y

10 a 99,5 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIa) -diferente del componente (Ia) -, que exhibe por lo menos un grupo silano de la fórmula (II) y un grupo reactivo frente a los grupos isocianato.

5 Preferiblemente el aditivo (PF) de uretano ha sido preparado mediante reacción de al menos una parte de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI), no sólo con los componentes (Ia) y (IIa), sino adicionalmente aun ha reaccionado una parte de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIIa) monofuncional reactivo frente a los grupos isocianato, diferente de los componentes (Ia) y (IIa).

Por ello, de modo particular preferiblemente el aditivo (PF) de uretano ha sido preparado mediante reacción de

10 0,5 a 20 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (Ia),

30 a 98,5 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIa) y

1 a 69,5 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIIa) monofuncional reactivo frente a los grupos isocianato - diferente de los componentes (Ia) y (IIa).

15 De modo muy particular preferiblemente el aditivo (PF) de uretano ha sido preparado mediante reacción de

1,0 a 16,0 % molar, preferiblemente 1,5 a 10 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (Ia),

64 a 89,0 % molar, preferiblemente 66 a 86 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIa) y

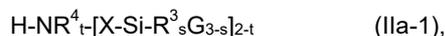
20 10 a 30 % molar, preferiblemente 12,5 a 25,0 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIIa).

25 Como poliisocianatos (PI) son adecuados los di- o poliisocianatos ya citados en la descripción del componente (B), de por sí conocidos, sustituidos o no sustituidos, aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos. Los poliisocianatos (PI) preferidos son di- o poliisocianatos sustituidos o no sustituidos alifáticos y/o cicloalifáticos. Son poliisocianatos preferidos también los dímeros de biuret y los trímeros de isocianurato de los diisocianatos mencionados anteriormente. Son poliisocianatos (B) preferidos de modo particular tetrametilen-1,4-diisocianato, hexametilen-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 de tales poliisocianatos, mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato y/o sus trímeros asimétricos, como por ejemplo el trímero de HDI asimétrico, obtenible en el comercio mediante la denominación Desmodur® N3900, en particular los biuret y/o los alofanatos y/o los isocianuratos de tales poliisocianatos. De modo muy particular se prefieren hexametilen-1,6-diisocianato, isoforondiisocianato y 4,4'-metilendiciclohexildiisocianato, sus dímeros de biuret y/o sus trímeros de isocianurato.

35 Es esencial para la invención que el aditivo (PF) de uretano exhiba por lo menos un grupo silano de la fórmula (II). Al respecto, la estructura de este radical (II) silano tiene también una influencia en la reactividad y con ello también en la transformación 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 hidrolizables, es decir  $s = 0$ .

40 Los grupos G hidrolizables pueden ser elegidos de entre el grupo de los halógenos, en particular cloro y bromo, de entre el grupo de los grupos alcoxi, de entre el grupo de los grupos alquilcarbonilo y de entre el grupo de los grupos aciloxi, en particular los grupos alcoxi. De modo particular se prefieren grupos alcoxi ( $OR^5$ ) con  $R^5 =$  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  $R^5, R^{5'} =$  etilo y/o metilo, de modo particular preferiblemente  $R^5, R^{5'} =$  metilo.

45 Las unidades (II) estructurales son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato, con por lo menos un silano con grupo funcional amino de la fórmula (IIa-1)

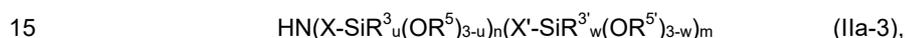
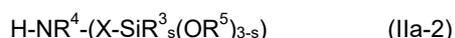


50 en la que X,  $R^3$ , G y s tienen el significado indicado en la fórmula (II),  $R^4 =$  hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, en los que la cadena de carbono puede estar interrumpida por grupos oxígeno, azufre o NRa no

adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, y t= 0 o 1.

Son adecuados por ejemplo aminosilanos primarios, como 3 - aminopropiltrimetoxisilano (obtenible por ejemplo bajo el nombre de marca Geniosil® GF 93 de la compañía Wacker Chemie), 3 - aminopropiltrimetoxisilano (obtenible por ejemplo bajo el nombre de marca Geniosil® GF 96 de la compañía Wacker Chemie), N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano (obtenible por ejemplo bajo el nombre de marca Geniosil® GF 9 así como Geniosil® GF 91 de la compañía Wacker Chemie), N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano (obtenible por ejemplo bajo el nombre de marca Geniosil® GF 95 de la compañía Wacker Chemie) o N-alquilaminosilanos secundarios, como por ejemplo N-(3-(trimetoxisilil) propil)butilamina, o bisalcoxisililaminas, como por ejemplo Bis(3-propiltrimetoxisilil)amina.

Las unidades (II) estructurales son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos (PI) derivados mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato, con una mezcla de por lo menos un compuesto de la fórmula (IIa-2) y por lo menos un compuesto de la fórmula (IIa-3):



en las que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, y s tienen el significado indicado en la fórmula (IIa-1),

R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> = 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<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> = etilo y/o metilo, de modo particular preferiblemente R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> = metilo, X, X' = radical alquileno o cicloalquileno lineal y/o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente X, X' = radical alquileno con 1 a 4 átomos de carbono,

n = 0 a 2, m = 0 a 2, m+n = 2 así como u, w = 0 a 2.

Los respectivos radicales alcoxi (OR<sup>5</sup>) o (OR<sup>5'</sup>) preferidos pueden ser iguales o diferentes, sin embargo es decisivo para la construcción de los radicales, en qué extensión estos influyen en la reactividad de los grupos silano hidrolizables. Preferiblemente R<sup>5</sup> o R<sup>5'</sup> es un radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C. De modo particular preferiblemente son radicales que elevan la reactividad de los grupos silano, es decir presentan buenos grupos salientes. A este respecto, se prefiere un radical metoxi frente a un radical etoxi y éste a su vez frente a un radical propoxi. Por ello, de modo particular preferiblemente R<sup>5</sup> = etilo y/o metilo, en particular metilo.

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

Los compuestos (IIa-3) 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 preferiblemente es 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.

Los compuestos (IIa-2) preferidos de acuerdo con la invención son aminoalquil-trialcoxisilanos, como preferiblemente 2-aminoetiltrimetoxisilano, 2-aminoetiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 4-aminobutiltrimetoxisilano, 4-aminobutiltriethoxisilano. De modo particular los compuestos (IIa-2) preferidos son N-(2-(trimetoxisilil)etil)alquilamina, N-(3-(trimetoxisilil)propil)alquilamina, N-(4-(trimetoxisilil)butil) alquilamina, N-(2-(triethoxisilil)etil)alquilamina, N-(3-(triethoxisilil)propil)alquilamina y/o N-(4-(triethoxisilil)butil)alquilamina. De modo muy particular se prefiere N-(3-(trimetoxisilil) propil)butilamina. Tales aminosilanos están disponibles por ejemplo bajo el nombre de marca DYNASILAN ® de la compañía DEGUSSA o Silquest ® de la compañía OSI.

De modo particular preferiblemente el aditivo (PF) de uretano ha sido preparado usando como componente (IIa) una mezcla de

100 a 5 % molar, preferiblemente 100 a 10 % molar, de modo particular preferiblemente 100 a 20 % molar, de modo muy particular preferiblemente 100 a 40 % molar, referido en cada caso a la cantidad total de los compuestos (IIa-2) más (IIa-3), de por lo menos un compuesto de la fórmula (IIa-2) y

0 a 95 % molar, preferiblemente 0 a 90 % molar, de modo particular preferiblemente 0 a 80 % molar, de modo muy particular preferiblemente 0 a 60 % molar, referido en cada caso a la cantidad total de los compuestos (IIa-2) más

(IIa-3), de por lo menos un compuesto de la fórmula (IIa-3).

Además, el aditivo (PF) de uretano ha sido preparado preferiblemente de modo que el componente (Ia) usado para la preparación del aditivo (PF) de uretano es un fluoroalcohol de la fórmula (Ia-1)



5 en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2 =$  independientemente uno de otro H, F y/o  $\text{CF}_3$ , pero no está permitido que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  sean simultáneamente H,

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

$y = 1$ -6,

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

10  $\text{A} = \text{CR}'\text{R}''\text{-CR}'''\text{R}''''\text{-O}$  o  $(\text{CR}'\text{R}'')_a\text{-O}$  o  $\text{CO-(CR}'\text{R}'')_b\text{-O}$ ,

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

$a, b = 3$  - 5.

15 En particular la unidad  $\text{A}_z$  estructural de óxido de polialquileno son homopolímeros, copolímeros o polímeros de bloque de cualesquier óxido de alquileno o son polioxialquilenglicoles o son polilactonas.

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

20 Preferiblemente el componente (PF) exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I-2) y/o de la fórmula (I-3)



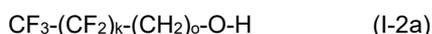
con

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

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

Las unidades (I-2) estructurales son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato, con por lo menos un (per)fluoroalquilmonoalcohol (FA) de la fórmula (I-2a):

30



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

Las unidades (I-3) estructurales son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o sus poliisocianatos derivados mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato con por lo menos un (per)fluoroalquilmonoalcohol (FA) de la fórmula (I-3a)

35



en la que

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

$c = 1$  a 15, preferiblemente  $c = 5$  a 15.

Son ejemplos de perfluoroalcoholes adecuados 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctano-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, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-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 (PF) exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I-2)



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

Estas unidades (I-2) estructurales preferidas son introducidas preferiblemente mediante reacción de poliisocianatos - preferiblemente alifáticos - o de sus poliisocianatos derivados mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato, con por lo menos un (per)fluoroalquilmonoalcohol (FA) de la fórmula (I-2a)



o mezclas de diferentes fluoroalcoholes de la fórmula (I-2a), en los cuales  $k = 1$  a 8, preferiblemente  $k = 1$  a 6, en particular  $k = 1$  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-2a) con  $o = 2$ , preferiblemente 2(perfluorohexil)etanol y 2(perfluorooctil)etanol y mezclas de diferentes perfluoroalquiletanoles de la fórmula (I-3a), 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 Daicin A-1620, o 2(perfluorooctil)etanol, como el producto comercial Daicin A-1820, de la compañía Daicin Industries Ltd., Osaka, Japón. De modo muy particular preferiblemente se usan 2(perfluorohexil)etanol.

Además, el aditivo (PF) de uretano preferiblemente ha sido preparado mediante la elección del componente (IIIa) usado para la preparación del aditivo (PF) de uretano, de entre el grupo de los monoalcoholes primarios, los monoalcoholes secundarios, los monoalcoholes terciarios y/o las monoaminas secundarias.

Son ejemplos de monoalcoholes adecuados metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol, octanol; son ejemplos de monoalcoholes secundarios adecuados 2-propanol, 2-butanol, 2-pentanol, isoamilalcohol; son ejemplos de monoalcoholes terciarios adecuados tert. butanol, tert-amilalcohol.

Son ejemplos de monoaminas secundarias adecuadas dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, metiletilamina, 2-aminopentano, dibutilamina, n-metil-octilamina, difenilamina, feniletilamina, piperidina, piroldina, morfolina, entre otros.

Preferiblemente en el aditivo (PF) de uretano 95 a 100 % molar, de modo particular preferiblemente 100 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI), han reaccionado con los componentes (Ia), (IIa) y dado el caso (IIIa).

La composición de agentes de recubrimiento contiene el aditivo (PF) de uretano en general en una cantidad de 0,05 a 10,0 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5,0 % en peso, referida en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento.

La combinación de los componentes (A), (B), dado el caso (C) y (PF) así como otros componentes de las composiciones de agentes de recubrimiento

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

5 Para las composiciones de agentes de recubrimiento de 2 componentes (2K) preferidas de modo particular de acuerdo con la invención, justo antes de la aplicación del agente de recubrimiento, se mezcla de manera de por sí conocida un componente de laca, que contiene el componente (A) que tiene varios grupos hidroxilo así como otros componentes descritos a continuación, con otro componente de laca que contiene el componente (B) que tiene varios grupos isocianato así como dado el caso otros de los componentes descritos a continuación, en los que por regla general el componente de laca, que contiene el componente (A), contiene el aditivo (PF) de uretano así como una parte del solvente.

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

15 Las fracciones en peso de poliol (A) y dado el caso (C) y el aditivo (PF) de uretano así como del poliisocianato (B) son elegidas preferiblemente de tal manera que la relación equivalente molar de los grupos hidroxilo del componente (A) que tiene varios grupos hidroxilo más, dado el caso (C), a los grupos isocianato del componente (B) está entre 1:0,9 y 1:1,5, preferiblemente entre 1:0,9 y 1:1,1 de modo particular preferiblemente entre 1:0,95 y 1:1,05.

20 Preferiblemente se usan composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, que contienen de 30 a 75 % en peso, preferiblemente de 40 a 65 % en peso, referido en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento, de por lo menos un componente (A) que tiene varios grupos hidroxilo, en particular por lo menos un poliacrilato (A) que tiene varios grupos hidroxilo y/o por lo menos un polimetacrilato (A) que tiene varios grupos hidroxilo.

Así mismo, preferiblemente se usan composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, que contienen de 20 a 50 % en peso, preferiblemente de 25 a 40 % en peso, referido en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento, del componente (B) que tiene varios grupos isocianato.

25 Aparte de ello, 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 comunes y conocidas, cuyos grupos metilol- y/o metoximetilo pueden haber perdido parcialmente su funcionalidad por medio de 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 "CarbamyImethylated 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, tales resinas (E) de aminoplasto son usadas en proporciones de 0 a 20 % en peso, preferiblemente de 0 a 15 % en peso, referidas a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento.

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

Son ejemplos de los aditivos (F) adecuados:

- 40 - en particular sustancias que absorben UV;
- en particular agentes protectores contra la luz como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
- captadores de radicales;
- aditivos de deslizamiento;
- inhibidores de polimerización;
- 45 - antiespumantes;
- diluyentes de reactivos diferentes de los componentes (A) y (C), en particular diluyentes de reactivos que son reactivos justo por reacción con los componentes o agua, como por ejemplo Incozol o ésteres de ácido asparagínico
- 50 - 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 copolímeros o poliuretanos;

- promotores de adherencia;
  - agentes de fluidez;
  - agentes auxiliares de reología, por ejemplo a base de ácido silícico pirógeno corriente hidrofílico y/o hidrófobo, como diferentes tipos de Aerosil®, o agentes auxiliares de reología corrientes a base de urea
- 5 - agentes auxiliares que forman película como derivados de celulosa;
- materiales de relleno como por ejemplo nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio; como complemento se remite aún al Römpf Lexicon »Lacke und Druckfarben« editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
  - agentes ignífugos.
- 10 De modo particular se prefieren composiciones de agentes de recubrimiento, que contienen de 40 a 65 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento, de por lo menos un poliacrilato (A) que tiene varios grupos hidroxilo y/o por lo menos un polimetacrilato (A) que tiene varios grupos hidroxilo y/o por lo menos un poliesterpoliol (A) que tiene varios grupos hidroxilo y/o un poliuretano (A) que tiene varios grupos hidroxilo,
- 15 25 a 40 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento, de por lo menos un componente (B),
- 0 a 5 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento, del componente (C) que tiene varios grupos hidroxilo,
- 20 0,1 a 8,0 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención, de por lo menos un aditivo (PF) de uretano
- 0 a 15 % en peso, referido a la fracción de aglutinante de la composición de agentes 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 agentes 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 agentes de recubrimiento, de por lo menos un aditivo (F) de laca común y conocido.
- La fracción de aglutinante indicada en las cantidades de los componentes individuales indicados de la composición de agentes de recubrimiento, es en cada caso la suma de la fracción de aglutinante del componente (A) más la fracción de aglutinante del componente (B) más la fracción de aglutinante del componente (C) más la fracción de aglutinante del componente (PF) más la fracción de aglutinante del componente (E).
- 30 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 orgánicos transparentes o pigmentos transparentes. En otra forma de realización de la invención, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención o la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden contener aun otros pigmentos y/o materiales de relleno y sirven para la fabricación de coberturas superiores pigmentadas o coberturas inferiores pigmentadas o materiales de relleno, en particular coberturas superiores pigmentadas. Los pigmentos y/o materiales de relleno usados para ello son conocidos por los expertos. Los pigmentos son usados comúnmente en una cantidad tal que la relación pigmento-a-agente aglutinante está entre 0,05: 1 y 1,5: 1, referido en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento.
- 35
- 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 también de manera sobresaliente sobre lacados por electroinmersión, lacados de material de relleno, lacados base o lacados con laca clara corrientes y conocidos, ya curados, son adecuados de manera distinguida además para el uso en el lacado en serie de automóviles (OEM) para el lacado de reparación de
- 45 automóviles y/o para el recubrimiento de accesorios en automóviles y/o el recubrimiento de vehículos comerciales.
- La aplicación de las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención puede ocurrir mediante todos los métodos comunes de aplicación, como por ejemplo atomización, aplicación con rasqueta, cepillado, vertido, inmersión, riego, goteo o aplicación con rodillos. Al respecto, el sustrato que va a ser recubierto puede estar en reposo como tal, en el que el dispositivo o instalación de aplicación se mueve. Sin embargo,
- 50 también 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 cualquier manera.

Preferiblemente se utilizan procedimientos de aplicación por atomización, como por ejemplo atomización con aire a presión, atomización sin aire, rotación elevada, carga por atomización electrostática (ESTA), dado el caso asociada con aplicación por atomización en caliente como por ejemplo atomización 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 el transcurso y la eliminación de gas de las capas de laca o para la evaporación de componentes volátiles como solventes. El tiempo de reposo puede ser asistido y/o reducido mediante la aplicación de temperaturas elevadas y/o mediante una humedad reducida del aire, en tanto con ello no ocurran deterioros o modificaciones de las capas de laca, tal vez un entrecruzamiento prematuro
- 10 completo.

El curado térmico del agente de recubrimiento no exhibe particularidades del método, sino que ocurre de acuerdo con procedimientos corrientes y conocidos, como calentamiento en un horno de convección o irradiación con lámparas con IR. Para ello, el curado térmico puede ocurrir también en etapas. Otro procedimiento 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 a 10 h, preferiblemente 2 min a 5 h y en particular 3 min a 3h, en el que a bajas temperaturas pueden usarse también tiempos de curado más largos. Para el lacado de reparación de automóviles y para el lacado de partes plásticas así como el lacado de vehículos comerciales, al respecto, se aplican comúnmente temperaturas más bajas, que están preferiblemente entre 20 y 80°C.

- 20 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son adecuados de manera sobresaliente como recubrimientos y lacados decorativos y/o que dan efecto, de carrocerías de medios de locomoción (en particular automotores, como bicicletas, motocicletas, autobuses, camiones o automóviles) o de partes de ellos; de estructuras en el ámbito interior y exterior; de muebles, ventanas y puertas; de partes plásticas moldeadas, en particular CDs y ventanas; de partes industriales pequeñas, de bobinas, contenedores y embalajes; de aparatos
- 25 domésticos; de láminas; de accesorios ópticos, electrotécnicos y mecánicos así como de recipientes de vidrio y objetos de necesidad diaria.

Por ello, las composiciones de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden ser aplicadas por ejemplo sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente, en lo cual el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede estar tanto pigmentado como también no pigmentado.

- 30 En particular las composiciones de agentes de recubrimiento y lacados de acuerdo con la invención, en particular los lacados con laca clara, son usados en el campo particularmente exigente desde el punto de vista tecnológico y estético del lacado en serie de automóviles (OEM) y para el recubrimiento de accesorios plásticos para carrocerías de automóviles, en particular para carrocerías de automóviles de clase superior, como por ejemplo para la
- 35 fabricación de techos, puertas traseras, capotas, defensas, parachoques, deflectores, alféizares, tiras protectoras, revestimientos laterales, entre otros, el lacado de vehículos comerciales, como por ejemplo de camiones, automóviles de construcción operados por cadena, como por ejemplo vehículos grúa, cargadores de rueda y mezcladores de hormigón, omnibuses, vehículos ferroviarios, motos acuáticas, aviones así como aparatos agrícolas como tractores y cosechadoras combinadas, y partes de ellos así como el lacado de reparación de automóviles, en
- 40 los que el lacado de reparación de automóviles comprende tanto la reparación del lacado en serie en la línea, como también la reparación de defectos locales como por ejemplo arañazos, deterioros por golpes de piedras, entre otros, como también el lacado nuevo completo en correspondientes operaciones de reparación e instalaciones para el lacado de automóviles, para la valorización de automotores.

- Las partes plásticas consisten usualmente en ASA, policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, polimetilmetacrilatos o polimetilmetacrilatos modificados para ser resistentes a los impactos, en particular en
- 45 mezclas de ASA y policarbonatos, preferiblemente con una fracción de policarbonato > 40%, en particular > 50%.

Al respecto, se entiende por ASA en general polimerizados de estireno/acrilonitrilo modificados para ser resistentes al impacto, en los cuales están presentes copolimerizados injertados de compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y de vinilcianuros, en particular acrilonitrilo, sobre cauchos de polialquilacrilato en una matriz de copolímero en particular de estireno y acrilonitrilo.

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

porque la capa de laca clara fue fabricada a partir de la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención.

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

15 En otra forma preferida de realización de la invención, se usa la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención como laca clara transparente como para el recubrimiento de sustratos plásticos, en particular de accesorios plásticos. Así mismo, los accesorios plásticos son recubiertos preferiblemente 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 de subsiguientes recubrimientos (por ejemplo flameado, tratamiento Corona o tratamiento por plasma del sustrato), se aplica primero una capa de laca base pigmentada y después de ello una capa con la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención.

## 20 Ejemplos

### Preparación de un poliacrilato-poliol (A1)

25 En un reactor que fue purgado con nitrógeno sobre el cual está montado un enfriador, se colocan previamente 589,25 partes en peso de Solventnaphta® y bajo agitación se calienta a 140°C. De modo paralelo a ello se prepararon dos adiciones separadas. La adición 1 consistía en 340,75 partes en peso de ciclohexilmetacrilato, 262,00 partes en peso de estireno, 209,25 partes en peso de n - butilmetacrilato, 235,75 partes en peso de 2 - hidroxietilmetacrilato y 262,00 partes en peso de hidroxipropilmetacrilato. La adición 2 consistía en 61,00 partes en peso de Solventnaphta® y 130,75 partes en peso de Peroxid TBPEH (TERT-BUTIL-PEROXI-2-ETILHEXANOATO). Una vez se alcanzó la temperatura de 140°C, se dosificó lentamente y de manera uniforme la adición 2 en un periodo de tiempo de 285 minutos. 15 minutos después del inicio de la adición 2 se dosificó al reactor lentamente y de manera uniforme la adición 1 en un periodo de tiempo de 240 minutos. Una vez terminada la dosificación de la adición 2 se agitó la mezcla de reacción para la polimerización posterior, por otros 120 minutos a 140°C. Se diluye la solución de polimerización con 409,25g de metoxipropilacetato. Se determinó que la fracción de aglutinante del producto así obtenido era de 55,15 %, el número de ácido era de 1,5 mg de KOH / g (referido al contenido de sólidos) y la viscosidad (a 23°C) era de 650 m Pa s. El número de OH teórico es de 156 mg de KOH/g.

### 35 Preparación de un poliacrilato-poliol (A2)

40 En un reactor que fue purgado con nitrógeno sobre el cual está montado un enfriador, se colocan previamente 678,22 partes en peso de Solventnaphta® y bajo agitación se calienta a 140°C. De modo paralelo a ello se prepararon dos adiciones separadas. La adición 1 consistía en 335,73 partes en peso de ciclohexilmetacrilato, 258,28 partes en peso de estireno, 193,25 partes en peso de n - butilmetacrilato, 232,38 partes en peso de 2 - hidroxietilmetacrilato, 12,83 partes en peso de ácido acrílico y 258,28 partes en peso de hidroxipropilmetacrilato. La adición 2 consistía en 58,33 partes en peso de Solventnaphta® y 129,03 partes en peso de Peroxid TBPEH (TERT-BUTIL-PEROXI-2-ETILHEXANOATO). Una vez se alcanzó la temperatura de 140°C, se dosificó lentamente y de manera uniforme la adición 2 en un periodo de tiempo de 285 minutos. 15 minutos después del inicio de la adición 2 se dosificó al reactor lentamente y de manera uniforme la adición 1 en un periodo de tiempo de 240 minutos. Una 45 vez terminada la dosificación de la adición 2 se agitó la mezcla de reacción para la polimerización posterior por otros 120 minutos a 140°C. Se diluye la solución de polimerización con una mezcla de 146,60g de butilacetato y 196,70 de Solventnaphtha. Se determinó que la fracción de aglutinante del producto así obtenido era de 55,10 %, el número de ácido era de 9,6 mg de KOH / g (referido al contenido de sólidos) y la viscosidad (a 23°C) era de 1120 m Pa s. El número teórico de OH era de 156 mgKOH/g.

### 50 Preparación de la pasta de Aerosil (A3)

En un molino de laboratorio con agitación de la compañía Vollrath se pesan 800g de producto para molienda, consistente en 656g del poliacrilato A2, 74,4g de butilacetato y 69,6g de Aerosil® R380 (Evonic Industries AG, superficie de Hanau según BET =  $380 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ ), junto con 110g de arena de cuarzo (tamaño de grano 0,70+0,1 mm) y enfriando con agua se mezcló por 30 min. A continuación se separó de los medios de molienda.

### 55 Preparación de los componentes (PF1) a (PF6) que tienen flúor y de los componentes (PFV1) a (PFV2)

Se empaican 100 g de un isocianurato común en el mercado de hexametildiisocianato (Desmodur® N3300, Compañía Bayer Materials Science AG) en un matraz de 500ml de tres cuellos. El aparato está equipado con un agitador de hojas KPG, un embudo de goteo y una pieza para la conducción de gas para introducir nitrógeno seco. El isocianato es diluido con la cantidad de Solventnaphta® indicada en la tabla 1 y se calienta la solución a 70°C. A continuación se hace reaccionar X % molar de los grupos NCO con las cantidades indicadas en la tabla 1 del fluoroalcohol monofuncional así mismo indicado en la tabla 1. Una vez se ha alcanzado el valor teórico de NCO, se hace reaccionar con pentanol 20 % molar de los grupos restantes de NCO. Una vez se alcanza nuevamente el valor teórico de NCO, se hacen reaccionar los grupos restantes de NCO con la mezcla indicada en la tabla 1 de bis-[3-(trimetoxisilil)propil]-amina (producto comercial Dynasilan® 1124 de la compañía Evonic) y N-[3-(trimetoxisilil)propil]-butilamina (Dynasilan® 1189 de la compañía Evonic). Una vez se alcanza el NCO de 0%, se enfría la mezcla de producto y se determina el contenido de sólidos (todas las cargas son calculadas sobre un FK de 60%).

Solución (B) de curado

Para la preparación de la solución de curado, en un recipiente adecuado se pesan 13,5 partes de un isoforondiisocianato común en el mercado (al 70% en Solventnaphta®), 69,5 partes de un isocianurato de hexametildiisocianato común en el mercado (al 90% en butilacetato/Solventnaphta® 1:1), 8,5 partes de Solventnaphta® y 8,5 partes de butilacetato y se mezclan íntimamente agitando. El contenido de sólidos (fracción de agente aglutinante) de la solución de curado es 72,0 %.

Tabla 1: Composición de los componentes (PF1) a (PF6) y los componentes (PFV1) a (PFV2)

	PFV1	PFV2	PF1	PF2	PF3	PF4	PF5	PF6
Desmodur® N3300 (g)	100	100	100	100	100	100	100	100
Contenido de NCO (mol)	0,546	0,546	0,546	0,546	0,546	0,546	0,546	0,546
Solventnaphta® (g)	160,2	154,2	141,6	144	161,8	155,9	157,7	161
2,2,3,3,4,4,4-hepta-fluoro-1-butanol (g)	--	--	4,37	--	--	--	--	--
A1620 (g)	--	7,96	--	7,96	7,96	7,96	15,92	3,98
Contenido residual de NCO después de la adición de fluoroalcohol (mol)	0,546	0,525	0,525	0,525	0,525	0,525	0,503	0,536
Pentanol (g)	9,63	46,24	9,25	9,25	9,25	9,25	8,86	9,44
Pentanol (mol)	0,109	0,525	0,105	0,105	0,105	0,105	0,101	0,107
Contenido residual de NCO después de la adición de pentanol (mol)	0,437	0	0,420	0,420	0,420	0,420	0,402	0,428
Dynasilan® 1124 (g)	89,57	--	--	--	85,99	57,33	54,94	87,78
Dynasilan® 1189 (g)	41,16	--	98,78	98,78	39,51	59,27	56,80	40,33
Grupos NCO que reaccionaron con fluoroalcohol, en % molar	--	4	4	4	4	4	8	2
Grupos NCO que reaccionaron con silano, en % molar	80	--	76,8	76,8	76,8	76,8	73,6	78,4
Relación de mezcla de bissilano/monosilano en % molar	60/40	--	0/100	0/100	60/40	40/60	40/60	60/40
Fracción de aglutinante del componente PF en % en peso	60	60	60	60	60	60	60	60

Formulación del agente de recubrimiento de los ejemplos B1 a B6 de acuerdo con la invención y del agente de recubrimiento de los ejemplos V1 a V2 comparativos así como de los correspondiente recubrimientos de los ejemplos 1 a 6 y de los ejemplos V1 a V2 comparativos

Para la preparación de las lacas (S1), (S2), (S3), (S4), (S5), y (S6) madre de los ejemplos de acuerdo con la invención y las lacas (VS1) y (VS2) madre de los ejemplos comparativos, se pesan los componentes indicados en la tabla 2 en el orden indicado (comenzando desde arriba), en un recipiente adecuado en este orden y se mezclan íntimamente agitando.

Tabla 2: Composición de las lacas S1 a S6 y VS1 a VS2 madre en partes en peso

Componente	(VS1)	(VS2)	(S1)	(S2)	(S3)	(S4)	(S5)	(S6)
(A1) [partes en peso]	35	35	35	35	35	35	35	35
(A2) [partes en peso]	26	26	26	26	26	26	26	26
Setalux® 91756 <sup>1)</sup> [partes en peso]	13	13	13	13	13	13	13	13
Pasta A3 <sup>2)</sup> [partes en peso]	2	2	2	2	2	2	2	2
Cymel® 202 <sup>3)</sup> [partes en peso]	8	8	8	8	8	8	8	8
TINUVIN® 384 <sup>4)</sup> [partes en peso]	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
TINUVIN® 292 <sup>5)</sup> [partes en peso]	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Agente de fluidez <sup>6)</sup> [partes en peso]	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Butilacetato [partes en peso]	3,65	3,65	3,65	3,65	3,65	3,65	3,65	3,65
Dipropilenglicolmetiléter [partes en peso]	7	7	7	7	7	7	7	7
Butanol [partes en peso]	1	1	1	1	1	1	1	1
Solventnaphta® [partes en peso]	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
PFV1 <sup>7)</sup> [partes en peso]	1,00							
PFV2 <sup>7)</sup> [partes en peso]		1,00						
PF1 <sup>7)</sup> [partes en peso]			1,00					
PF2 <sup>7)</sup> [partes en peso]				1,00				
PF3 <sup>7)</sup> [partes en peso]					1,00			
PF4 <sup>7)</sup> [partes en peso]						1,00		
PF5 <sup>7)</sup> [partes en peso]							1,00	
PF6 <sup>7)</sup> [partes en peso]								1,00
Cantidad de aditivo PF (FK) en % en peso, ref. a la fracción de aglutinante de laca madre	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
<p>Aclaración de la tabla 2:</p> <p><sup>1)</sup> Setalux® 91756 = agente de reología común en el mercado de la compañía Nuplex Resins, Países Bajos, a base de urea, disuelto o disperso en un aglutinante de poliacrilato, con una fracción no volátil de 60 % en peso</p> <p><sup>2)</sup> Pasta A3 de Aerosil® descrita anteriormente</p> <p><sup>3)</sup> Cymel® 202 = resina de melamina común en el mercado de la compañía Cytec, al 82% en butanol.</p> <p><sup>4)</sup> Tinuvin® 384 = agente protector contra la luz, común en el mercado, a base de un benzotriazol, de la compañía BASF S.E.</p> <p><sup>5)</sup> 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.</p> <p><sup>6)</sup> polimetilalquilsiloxano modificado con poliéter, común en el mercado</p> <p><sup>7)</sup> se usa en cada caso 1 parte en peso del componente PF al 60%</p>								

5 Para la preparación del agente (KL) de recubrimiento de los ejemplos B1 a B6 de acuerdo con la invención y el agente de recubrimiento de los ejemplos V1 a V2 comparativos se pesan los componentes indicados en la tabla 3 en el orden indicado (comenzando desde arriba) en un recipiente adecuado en este orden y se agita mezclando los íntimamente.

Tabla 3: composición del agente de recubrimiento de los ejemplos B1 a B6 y de los ejemplos V1 a V2 comparativos en partes en peso (para una relación de mezcla de 100 partes en peso de laca madre a 36 partes en peso de agentes de curado)

ES 2 740 125 T3

	Comp. V1	Comp. V2	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Laca (VS1) madre	100							
Laca (VS2) madre		100						
Laca (S1) madre			100					
Laca (S2) madre				100				
Laca (S3) madre					100			
Laca (S4) madre						100		
Laca (S5) madre							100	
Laca (S6) madre								100
Solución (B) de curado	36	36	36	36	36	36	36	36
Fracción de agl. en la totalidad de la laca en % en peso	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0
Cantidad de PF (FK) en % en peso, ref. a la fracción de agl. en la totalidad de la laca	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8

5 Se recubren láminas de cobertura sucesivamente con un KTL común en el mercado (CathoGuard® 500 de la compañía BASF Coatings GmbH) y con un material de 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 recubre con laca negra a base de agua común en el mercado (ColorBrite® de la compañía BASF Coatings GmbH) y se seca por 7 min a 80°C. A continuación se aplican los agentes de recubrimiento de los ejemplos B1 a B6 y de los ejemplos V1 a V2 comparativos, con una pistola de copa para fluidos. Después de la aplicación se calcina la estructura de laca tres veces a 135°C por un intervalo de tiempo de en cada caso 20 minutos y se calcina por 20 minutos 135°C.

10 Se determina en cada caso la dureza del recubrimiento así obtenido. Todos los recubrimientos se distinguen por una buena dureza.

Después de ello se graba un corte en cuadrícula correspondiente a la norma DIN EN ISO 2409 DE y se prueba la adherencia con desgarre Tesa. Así mismo, en la tabla 4 se presentan los resultados de la prueba.

Tabla 4: Resultados de prueba de los recubrimientos de los ejemplos B1 a B6 y de los ejemplos V1 a V2 comparativos

	Comp. V1	Comp. V2	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Corte de cuadrícula	Gt 5	Gt 5	Gt 2	Gt 2	Gt 3	Gt 3	Gt 3-4	Gt 4
Cantidad de PF en la totalidad de la laca, referida a la fracción de ag. laca total, en % en peso	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Grupos NCO que reaccionaron con fluoroalcohol en PF, en % molar	0	4	4	4	4	4	8	2
Cantidad de fluoroalcohol en PF en % en peso (referida a la solución de PF)	0	3,1	1,2	2,2	2,0	2,0	4,0	1,0
Cantidad de fluoroalcohol en PF en % en peso (referida a FK PF)	0	5,2	2,1	3,7	3,3	3,4	6,7	1,6
Cantidad de fluoroalcohol en la totalidad de la laca <sup>1)</sup> , referida a la fracción de ag., en % en peso	--	0,025	0,009	0,018	0,016	0,016	0,032	0,008
Grupos NCO que reaccionaron con silano en PF, en % molar	80	--	76,8	76,8	76,8	76,8	73,6	78,4
Relación de mezcla de bissilano/monosilano en % molar	60/ 40	--	0/100	0/100	60/ 40	40/ 60	40/ 60	60/ 40

# ES 2 740 125 T3

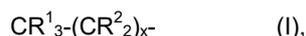
	Comp. V1	Comp. V2	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Aclaración a la tabla 4: 1) cálculo a partir de la fracción de PF en la laca madre multiplicado por la cantidad de F-alcohol en el aditivo PF								

## REIVINDICACIONES

1. Composición no acuosa de agentes de recubrimiento que contiene por lo menos un componente (A) que tiene varios grupos hidroxilo, por lo menos un componente (B) que tiene varios grupos isocianato, por lo menos un catalizador (D)

5 y

por lo menos un aditivo (PF) de uretano, diferente del componente (B), el cual exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I)



con

10  $\text{R}^1, \text{R}^2 =$  independientemente uno de otro H, F y/o  $\text{CF}_3$ , en los que sin embargo no se permite que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  sean simultáneamente H y

$x = 1$  a 20,

y

por lo menos un grupo silano de la fórmula (II)

15  $\text{-X-Si-R}^3_s\text{G}_{3-s}$  (II)

con

G = grupos hidrolizables idénticos o diferentes,

X = radical orgánico,

20  $\text{R}^3 =$  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,

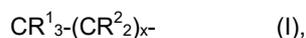
$s = 0$  a 2,

caracterizada porque el aditivo (PF) de uretano fue preparado, mediante reacción de

25 0,5 a 20 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en por lo menos un poliisocianato (PI) con un componente (Ia) diferente del componente (IIa), que exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I) y un grupo reactivo frente a grupos isocianato, y

10 a 99,5 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIa) diferente del componente (Ia), que exhibe por lo menos un grupo silano de la fórmula (II) y un grupo reactivo frente a los grupos isocianato.

30 2. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque el aditivo (PF) de uretano diferente del componente (B) exhibe por lo menos un grupo perfluoroalquilo de la fórmula (I)



con

$\text{R}^1, \text{R}^2 =$  independientemente uno de otro H, F y/o  $\text{CF}_3$ , en los que sin embargo no se permite que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  sean simultáneamente H y

35  $x = 3$  a 11, preferiblemente  $x = 5$  a 7,

y

exhibe por lo menos un grupo silano de la fórmula (II)



con

40 G = halógeno, grupo alcoxi, grupo alquilcarbonilo y/o grupo aciloxi, en particular grupo alcoxi,

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

R<sup>3</sup> = radical alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C,

s = 0 a 1, preferiblemente s = 0.

5 3. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el aditivo (PF) de uretano ha sido preparado mediante reacción de

0,5 a 20,0 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (Ia),

10 30,0 a 98,5 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIa) y

1,0 a 69,5 % molar de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIIa) monofuncional, reactivo frente a los grupos isocianato, diferente de los componentes (Ia) y (IIa).

4. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el aditivo (PF) de uretano ha sido fabricado mediante reacción de

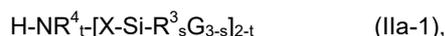
15 1,0 a 16,0 % molar, preferiblemente 1,5 a 10,0 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (Ia),

64,0 a 89,0 % molar, preferiblemente 66,0 a 86,0 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIa) y

20 10,0 a 30,0 % molar, preferiblemente 12,5 a 25,0 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) con un componente (IIIa).

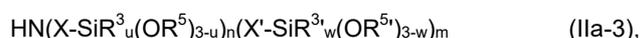
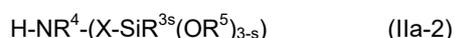
5. composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque en el aditivo (PF) de uretano, 95 a 100 % molar, preferiblemente 100 % molar, de los grupos isocianato originalmente presentes en el poliisocianato (PI) ha reaccionado con los componentes (Ia), (IIa) y dado el caso (IIIa).

25 6. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el componente (IIa) usado para la preparación del aditivo (PF) de uretano es uno o varios aminosilanos de la fórmula (IIa-1)



30 en la que X, R<sup>3</sup>, G y s tienen el significado indicado en la fórmula (II), R<sup>4</sup> = 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, y t= 0 o 1,

o una mezcla de por lo menos un compuesto de la fórmula (IIa-2) y por lo menos un compuesto de la fórmula (IIa-3)



35 en las que R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, y s tienen el significado indicado en la fórmula (IIa-1),

R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> = 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<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> = etilo y/o metilo, de modo particular preferiblemente R<sup>5</sup>, R<sup>5'</sup> = metilo,

40 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,

n = 0 a 2, m = 0 a 2, m+n = 2 así como u, w = 0 a 2.

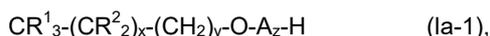
45 7. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el aditivo (PF) de uretano ha sido preparado, usando como componente (IIa) una mezcla de 100 a 5 % molar, preferiblemente 100 a 10 % molar, de modo particular preferiblemente 100 a 20 % molar, de modo muy particular preferiblemente 100 a 40 % molar, referidos en cada caso a la cantidad total de los compuestos (IIa-2)

más (IIa-3), de por lo menos un compuesto de la fórmula (IIa-2)

y

0 a 95 % molar, preferiblemente 0 a 90 % molar, de modo particular preferiblemente 0 a 80 % molar, de modo muy particular preferiblemente 0 a 60 % molar, referido en cada caso a la cantidad total de los compuestos (IIa-2) más (IIa-3), de por lo menos un compuesto de la fórmula (IIa-3).

8. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el componente (Ia) usado para la preparación del aditivo (PF) de uretano es un fluoroalcohol de la fórmula (Ia-1)



10 en la que

$\text{R}^1, \text{R}^2$  = independientemente uno de otro H, F y/o  $\text{CF}_3$  pero no se permite que  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  sean simultáneamente H,

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

$y = 1$ -6,

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

15  $\text{A} = \text{CR}^1\text{R}^2\text{-CR}^3\text{R}^4\text{-O}$  o  $(\text{CR}^1\text{R}^2)_a\text{-O}$  o  $\text{CO-(CR}^1\text{R}^2)_b\text{-O}$ ,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$  = independientemente uno de otro H, alquilo, cicloalquilo, arilo, cualesquier radical orgánico con 1 a 25 átomos de C,

$a, b = 3$  - 5.

9. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el componente (IIIa) usado para la preparación del aditivo (PF) de uretano es elegido de entre el grupo de los monoalcoholes primarios, los monoalcoholes secundarios, los monoalcoholes terciarios y/o las monoaminas secundarias.

10. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el poliisocianato (PI) usado para la preparación del aditivo (PF) de uretano es o son elegido(s) 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 de los poliisocianatos derivados mediante trimerización, dimerización, formación de uretano, de biuret, de uretdiona y/o de alofanato de tales poliisocianatos, en particular los biuret y/o los alofanatos y/o los isocianuratos de tales poliisocianatos.

11. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la composición de agentes de recubrimiento contiene el aditivo (PF) de uretano en una cantidad de 0,05 a 10,0 % en peso, preferiblemente de 0,1 a 5,0 % en peso, referida en cada caso a la fracción de aglutinante de la composición de agentes de recubrimiento.

12. Composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, 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.

13. Procedimiento para la preparación de un lacado de varias capas, en el cual sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente se aplica una capa laca base pigmentada y después de ello una capa de la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.

14. Uso de la composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 como laca clara, o aplicación del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, para el lacado en serie de automóviles, el lacado de accesorios de automóviles y/o vehículos comerciales y el lacado de reparación de automóviles.

15. Lacado 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, caracterizado porque la capa de laca clara ha sido fabricada

a partir de una composición de agentes de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.