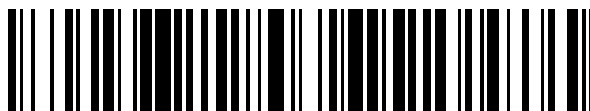


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 785 680**

51 Int. Cl.:

C08G 18/67 (2006.01)
C08G 18/73 (2006.01)
C08G 18/75 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C09D 133/06 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 77/18 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.05.2017 PCT/EP2017/062014**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.11.2017 WO17202692**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.05.2017 E 17723434 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020 EP 3464409**

54 Título: **Agentes de recubrimiento y recubrimientos producidos a partir de ello con resistencias a la suciedad y propiedades de (auto)limpieza mejoradas así como su uso**

30 Prioridad:

24.05.2016 EP 16171080

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEIHER, CHRISTIAN;
AUSTRUP, BERTHOLD y
JANSSEN, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 785 680 T3

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

DESCRIPCIÓN

Agentes de recubrimiento y recubrimientos producidos a partir de ello con resistencias a la suciedad y propiedades de (auto)limpieza mejoradas así como su uso

5 La presente invención se refiere a agentes de recubrimiento no acuosos que contienen al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo, al menos un compuesto que contiene grupos isocianato con grupos isocianato y silano libres o bloqueados, al menos un catalizador para la reticulación de los grupos silano y al menos un siloxano con funcionalidad alcoxisililo.

Estado de la técnica

10 Por los documentos WO 08/74491, WO 08/74490, WO 08/74489, WO09/077181 y WO 10/149236 se conocen agentes de recubrimiento que contienen compuestos que contienen grupos hidroxilo (A) y compuestos que contienen grupos isocianato y silano (B), basándose (B) en isocianatos conocidos, preferentemente en los dímeros de biuret y trímeros de isocianurato de diisocianatos, en particular de diisocianato de hexametileno. Estos agentes de recubrimiento presentan la ventaja, en comparación con agentes de recubrimiento de poliuretano convencionales, de una resistencia al rayado significativamente mejorada con simultáneamente buena resistencia a la intemperie. La capacidad de esmerilado y pulibilidad de los recubrimientos resultantes de estos agentes de recubrimiento se han optimizado en los documentos WO 2012/168014 y WO 2012/059611. Sin embargo, no se encuentran indicaciones ni objetivos en cuanto a la resistencia a la suciedad y/o propiedades de (auto)limpieza de los recubrimientos resultantes de los agentes de recubrimiento, en particular después del esfuerzo por exposición a la intemperie.

20 Por el documento WO 07/033786 se conocen agentes de recubrimiento que, además de los diésteres de ácido fosfónico y los diésteres de ácido difosfónico como catalizadores (A), contienen mezclas (B) que contienen grupos silano, tales como, por ejemplo, la mezcla del producto de reacción libre de grupos isocianato (B1) de isocianurato de diisocianato de hexametileno con N,N-bis(3-trimetoxisililpropan-1-il)amina y el producto de reacción libre de grupos isocianato (B2) de isocianurato de diisocianato de isoforona con N-(3-trimetoxisililpropan-1-il)-N-n-butilamina, así como, dado el caso, como aditivos adicionales (C), resinas de poliacrilato u otros aglutinantes y agentes de reticulación. Después de su curado, los recubrimientos producidos a partir de estos agentes de recubrimiento presentan a su vez una buena resistencia al rayado con simultáneamente buena resistencia a los productos químicos y a las influencias ambientales, pero la resistencia a la intemperie necesita mejoras y los recubrimientos resultantes son bastante frágiles. No se proporcionan indicaciones ni objetivos en cuanto a la resistencia a la suciedad y las propiedades de (auto)limpieza de los recubrimientos resultantes.

30 En el documento WO 2001/98393 se describen agentes de recubrimiento de dos componentes, que contienen un poliol como componente aglutinante y, como componente reticulante, una mezcla de un poliisocianato (A) y un oligómero de silano (B), que contiene al menos dos grupos isocianato y adicionalmente grupos alcoxisilano, preferentemente grupos bisalcoxisilano, y que se produce haciendo reaccionar un poliisocianato (PI) con alcoxisililaminas, preferentemente con bisalcoxisililaminas, en particular con bis(3-propiltrimetoxisilil)amina. Como poliisocianato (A) y como poliisocianato (PI) para la producción del componente (B), se utilizan preferentemente diisocianato de hexametileno y diisocianato de isoforona, así como sus biuret e isocianuratos. Estos agentes de recubrimiento se utilizan en particular como imprimaciones y se optimizan en cuanto a la adhesión sobre sustratos metálicos, preferentemente sobre sustratos de aluminio. También en este caso no hay referencia a la resistencia a la suciedad y las propiedades de (auto)limpieza de los recubrimientos resultantes.

40 Aparte de eso, se conocen agentes de recubrimiento repelentes al agua a base de (met)acrilatos, por ejemplo, por los documentos EP 0348946 A1, WO 99/26994, y US 2012/0302693. En estos agentes de recubrimiento, se introducen aditivos que contienen flúor o grupos funcionales que contienen flúor en un esqueleto polimérico, que da como resultado propiedades repelentes al agua y propiedades mejoradas de adherencia de suciedad y/o de limpieza. Sin embargo, no se revelan recubrimientos con propiedades mejoradas de (auto)limpieza manteniendo una buena apariencia, en particular no después del esfuerzo por exposición a la intemperie. Los siloxanos, en todo caso, solo se utilizan en forma de dimetilpolisiloxano como aditivo de flujo.

50 Por el documento EP 1295914 se conocen lacas transparentes, cuyo recubrimiento posee propiedades mejoradas repelentes al agua y al aceite manteniendo una resistencia a los ácidos. Para ello, se describen lacas transparentes que contienen acrilatos que contienen grupos hidroxilo y epoxi, resinas de poliéster con un alto índice de acidez de 120-200 mg KOH/g, un acrilato que contiene grupos alcoxisililo y una resina de acrilato que contiene grupos alcoxisililo y cadenas laterales de dimetilpolisiloxano, poseyendo el recubrimiento resultante una Tg entre 100 y 120 °C. No obstante, no se revelan recubrimientos estables a la intemperie, que poseen un ensuciamiento reducido y propiedades mejoradas de (auto)limpieza.

55 En el documento US 9120916 B1 se describen agentes de recubrimiento que dan como resultado una resistencia a la suciedad mejorada sobre sustratos, en la que se aplica un agente de recubrimiento de dos componentes que

5 contiene acrilatos con grupos hidroxilo y polidialquilsiloxano, así como partículas de Si funcionalizadas químicamente unidas con compuestos etilénicamente insaturados. En el documento US 9187670 B1 están contenidos adicionalmente grupos funcionales de polidialquilsiloxano en el componente de agente endurecedor. No obstante, no se revelan recubrimientos que posean una resistencia mejorada a la suciedad y propiedades mejoradas de (auto)limpieza incluso después de la exposición al exterior.

Por el documento WO 2011/056555 A1 se conocen agentes de recubrimiento resistentes al rayado a partir de componentes con grupos alcoxisilano (A), polisiloxanos que contienen grupos funcionales (B) y componentes (C), que son reactivos con los grupos funcionales de (B). Sin embargo, no se revelan resistencias a la suciedad o propiedades de (auto)limpieza de los recubrimientos resultantes.

10 Por el documento WO 2014/187972 A1 se conoce el uso de polialcoxisiloxanos altamente ramificados (sin flúor) como aditivo en agentes de recubrimiento para el diseño de propiedades mejoradas de (auto)limpieza y tendencia reducida a la suciedad de recubrimientos superficiales. No obstante, no se revelan en este recubrimientos resistentes a la intemperie.

Objetivo

15 Por eso, el objetivo de la presente invención era poner a disposición agentes de recubrimiento, en particular para la pintura en serie de automóviles y la pintura de reparación de automóviles, que dan como resultado recubrimientos que presentan resistencias a la suciedad y las propiedades de (auto)limpieza mejoradas, en particular incluso después del esfuerzo por exposición a la intemperie.

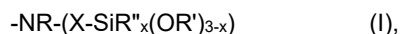
20 Aparte de eso, los agentes de recubrimiento deberían cumplir con los requisitos exigidos habitualmente en la capa de laca transparente en el caso de pinturas en serie de automóviles y pinturas de reparación de automóviles.

Resolución del objetivo

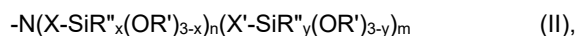
Teniendo en cuenta el planteamiento mencionado anteriormente, se han descubierto agentes de recubrimiento no acuosos, que contienen:

25 (A) al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) con un índice de hidroxilo de 100 a 400 mg de KOH/g y una Tg > -35 °C, que está contenido hasta al menos el 25 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento,

(B) al menos un compuesto que contiene grupos isocianato (B) con grupos isocianato libres o bloqueados, presentando el componente (B) al menos una unidad estructural de la fórmula (I)



30 y/o al menos una unidad estructural de la fórmula (II)



con

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

R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por grupos de oxígeno, de azufre o NRa de no adyacentes,

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

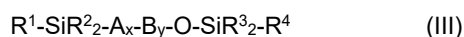
40 R" = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por grupos de oxígeno, de azufre o NRa de no adyacentes,

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

y

(C) al menos un catalizador (C) para la reticulación de grupos silano, caracterizado por que además

(D) al menos un siloxano con funcionalidad alcoxisililo de la fórmula (III)



en donde

A es un grupo $-\text{O}-\text{SiR}^5_2-$ y B es un grupo $-\text{O}-\text{SiR}^6_2-$,
 R^2 , R^3 , R^5 , y R^6 son, independientemente entre sí, grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono,

5 R^1 , R^4 , y R^7 son, independientemente entre sí, un grupo $-\text{L}-\text{R}^8$,
 en donde L = un grupo alquilo lineal o ramificado de 2 enlaces y
 $\text{R}^8 = \text{H}$ o $-\text{Si}(\text{R}^9)_z(\text{OR}^{10})_{3-z}$ con R^9 , R^{10} = un grupo alquilo lineal o ramificado con 1-4 átomos de carbono y $z = 0, 1, \text{ o } 2$, preferentemente $z = 0$, con la especificación de que al menos uno de los restos R^1 o R^4 y/o al menos un grupo B incluya un grupo $\text{R}^8 = -\text{Si}(\text{R}^9)_z(\text{OR}^{10})_{3-z}$,
 10 x represente independientemente un número entero de 1-20,
 y represente independientemente un número entero de 0-10,
 siendo preferentemente $x+y \leq 20$.

15 El nuevo agente de recubrimiento no acuoso también se denomina en lo sucesivo agente de recubrimiento no acuoso de acuerdo con la invención. Las formas de realización preferentes del agente de recubrimiento no acuoso de acuerdo con la invención se deducen de la siguiente descripción así como de las reivindicaciones secundarias.

20 El objeto de la presente invención también es un procedimiento para producir recubrimientos y recubrimientos multicapa utilizando el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, así como un recubrimiento o recubrimiento multicapa producido con ayuda de dicho procedimiento. Además, la presente invención se refiere al uso del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención para mejorar la resistencia a la suciedad y las propiedades de (auto)limpieza de recubrimientos, en particular de recubrimientos de laca transparente.

El recubrimiento producido por medio del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención presenta en particular una excelente resistencia a la suciedad y buenas propiedades de (auto)limpieza manteniendo una buena apariencia, en particular una buena resistencia al velo y a los cráteres, incluso después del esfuerzo por exposición a la intemperie.

25 Descripción de la invención

El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención

30 El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención no es acuoso. De manera conocida, esto significa que, en el contexto de la presente invención, los agentes de recubrimiento contienen disolventes orgánicos o están formulados como sistemas anhidros. En todo caso, el agente de recubrimiento contiene agua solo en menores cantidades, preferentemente no contiene agua (anhidro). De manera especialmente preferente, está contenido menos del 5 % en peso de agua, preferentemente menos del 2,5 % en peso de agua, con respecto al peso total del agente de recubrimiento. Así, preferentemente se utiliza únicamente agua, en todo caso, por la utilización de, por ejemplo, aditivos de pintura típicos en el agente de recubrimiento.

El compuesto que contiene grupos hidroxilo (A)

35 El agente de recubrimiento no acuoso contiene al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) con un índice de hidroxilo de 100 a 400 mg de KOH/g y una $T_g > -35$ °C, que está contenido hasta al menos el 25 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento.

40 Como compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) pueden utilizarse todos los compuestos conocidos en este sentido por el experto. Resultan preferentes aquellos compuestos (A) que presentan en promedio al menos 2 grupos hidroxilo por molécula y son oligoméricos y/o poliméricos. Como compuestos (A) también pueden utilizarse mezclas de diversos compuestos oligoméricos y/o poliméricos que contienen grupos hidroxilo.

45 Los compuestos oligoméricos y/o poliméricos que contienen grupos hidroxilo (A) preferentes presentan pesos moleculares promedio en peso $M_w > 500$ daltons, medido por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) contra un estándar de poliestireno, preferentemente entre 800 y 100 000 daltons, en particular entre 1000 y 50 000 daltons.

Resultan especialmente preferentes polioles de poliéster, polioles de poliuretano, polioles de polisiloxano, polioles de poliacrilato y/o polioles de polimetacrilato, así como sus copolímeros, en lo sucesivo denominados polioles de poli(met)acrilato.

50 Los compuestos que contienen grupos hidroxilo (A) presentan un índice de hidroxilo (índice de OH) de 100 a 400 mg de KOH/g, preferentemente de 150 a 250 KOH/g. El índice de OH indica cuántos mg de hidróxido de potasio son equivalentes a la cantidad de ácido acético que se une por 1 g de sustancia durante la acetilación. Durante la

determinación, la muestra se hierve con anhídrido acético-piridina y el ácido resultante se titula con solución de hidróxido de potasio (norma DIN 53240-2).

5 La temperatura de transición vítrea T_g de los compuestos que contienen grupos hidroxilo (A) asciende a por encima de $-35\text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente de -35 a $100\text{ }^\circ\text{C}$, más preferentemente de $-30\text{ }^\circ\text{C}$ a $80\text{ }^\circ\text{C}$ (medido por medio de mediciones DSC según la norma DIN-EN-ISO 11357-2, véase también la parte de ejemplo).

Además, los compuestos que contienen grupos hidroxilo (A) presentan preferentemente un índice de acidez de 0 a 30 mg de KOH/g. El índice de acidez indica en este sentido el número de mg de hidróxido de potasio que se usa para neutralizar 1 g del respectivo compuesto (norma DIN EN ISO 2114).

10 Los polioles de poliéster adecuados están descritos, por ejemplo, en los documentos EP 0 994 117 A1 y EP 1 273 640 A1. Los polioles de poliuretano se producen preferentemente haciendo reaccionar prepolímeros de polioli de poliéster con di- o polisocianatos adecuados y están descritos, por ejemplo, en el documento EP 273 640 A1. Los polioles de polisiloxano adecuados están descritos, por ejemplo, en el documento WO 01/09260, pudiendo emplearse los polioles de polisiloxano citados ahí preferentemente en combinación con otros polioles, en particular aquellos con temperaturas de transición vítrea más altas.

15 De manera incluso más preferente, el componente (A) contiene uno o varios polioles de poli(met)acrilato. Junto con el o los polioles de poli(met)acrilato, pueden utilizarse otros compuestos oligoméricos y/o poliméricos que contienen grupos polihidroxilo, por ejemplo, polioles de poliéster, polioles de poliuretano y polioles de polisiloxano, en particular polioles de poliéster.

20 Por regla general, los polioles de poli(met)acrilato incluso más preferentes de acuerdo con la invención son copolímeros y presentan preferentemente pesos moleculares promedio en peso M_w entre 1000 y 20 000 daltons, en particular entre 1500 y 10 000 daltons, respectivamente medido por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC) contra un estándar de poliestireno.

25 Preferentemente, la temperatura de transición vítrea T_g de los polioles de (met)acrilato incluso más preferentes asciende de -35 a $100\text{ }^\circ\text{C}$, en particular de -35 a $20\text{ }^\circ\text{C}$ (medido por medio de mediciones DSC según la norma DIN-EN-ISO 11357-2, véase también la parte de ejemplo).

Los polioles de poli(met)acrilato incluso más preferentes presentan un índice de OH de 100 a 300 mg de KOH/g, en particular de 150 a 200 mg de KOH/g, así como un índice de acidez de 0 a 30 mg de KOH/g.

El índice de hidroxilo (índice de OH) y el índice de acidez se determinan como se ha descrito anteriormente (normas DIN 53240-2 y DIN EN ISO 2114).

30 Como elementos constituyentes monoméricos que contienen grupos hidroxilo se utilizan preferentemente (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como en particular acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxipropilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo, acrilato de 3-hidroxibutilo, metacrilato de 3-hidroxibutilo así como en particular acrilato de 4-hidroxibutilo y/o metacrilato de 4-hidroxibutilo.

35 Como elementos constituyentes monoméricos adicionales para los polioles de poli(met)acrilato se utilizan preferentemente acrilatos de alquilo y/o metacrilatos de alquilo, tal como preferentemente acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de propilo, acrilato de isopropilo, metacrilato de isopropilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de isobutilo, metacrilato de isobutilo, acrilato de *terc*-butilo, metacrilato de *terc*-butilo, acrilato de amilo, metacrilato de amilo acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de etilhexilo metacrilato de etilhexilo acrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, metacrilato de 3,3,5-trimetilhexilo, acrilato de estearilo, metacrilato de estearilo, acrilato de laurilo o metacrilato de laurilo, acrilatos de cicloalquilo y/o metacrilatos de cicloalquilo, tales como acrilato de ciclopentilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo o, en particular, acrilato de ciclohexilo y/o metacrilato de ciclohexilo.

45 Como elementos constituyentes monoméricos adicionales para los polioles de poli(met)acrilato, pueden utilizarse hidrocarburos vinilaromáticos, tales como viniltolueno, alfa-metilestireno o en particular estireno, amidas o nitrilos de ácido acrílico o metacrílico, ésteres vinílicos o éteres vinílicos, así como, en menores cantidades, en particular ácido acrílico y/o metacrílico.

50 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen hasta al menos el 25 % en peso, preferentemente del 25 al 70 % en peso, en cada caso con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento, de al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) con un índice de hidroxilo de 100 a 400 mg de KOH/g y una $T_g > -35\text{ }^\circ\text{C}$, en particular de al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) con un índice de hidroxilo de 100 a 250 mg de KOH/g y una T_g de $-35\text{ }^\circ\text{C}$ a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Resultan incluso más preferentes agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención que contienen hasta al menos el 25 % en peso, preferentemente del 25 al 70 % en peso, en cada caso con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento, de al menos un poliol de poli(met)acrilato (A) con un índice de hidroxilo de 100 a 300 mg de KOH/g y una Tg de -35 °C a 100 °C, en particular de al menos un poliol de poli(met)acrilato (A) con un índice de hidroxilo de 150 a 200 mg de KOH/g y una Tg de -35 °C a 20 °C.

A este respecto, por el porcentaje de aglutinante debe entenderse respectivamente el porcentaje, soluble en tetrahidrofurano (THF), del agente de recubrimiento antes de la reticulación. Para ello, se pesa una pequeña muestra (P), en la cual se disuelve de 50 a 100 veces la cantidad de THF, los constituyentes insolubles se eliminan por filtración, el THF se hace evaporar y a continuación se determina la masa de los constituyentes previamente disueltos en THF, al secarse a 130 °C durante 60 minutos, se enfría en el desecador y luego se pesa nuevamente. El residuo corresponde al porcentaje de aglutinante de la muestra (P) y se indica en % en peso.

De manera conocida, se denominan aglutinantes a los compuestos orgánicos en los agentes de recubrimiento que son responsables de la formación de película. Representan el porcentaje no volátil del agente de recubrimiento sin pigmentos y cargas correspondientemente a la norma DIN EN ISO 4618 pertinente. Así, a partir del agente de recubrimiento se forma una película de polímero después de la aplicación sobre un sustrato (heterogéneo), de manera que la capa de laca o recubrimiento formado se base en una matriz polimérica orgánica.

El compuesto que contiene grupos isocianato (B)

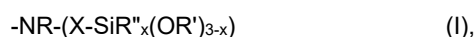
El agente de recubrimiento no acuoso contiene al menos un compuesto especial que contiene grupos isocianato (B) con grupos isocianato libres o bloqueados.

Los di- y/o poliisocianatos que sirven como cuerpo base para los compuestos que contienen grupos isocianato (B) utilizados preferentemente de acuerdo con la invención son preferentemente poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o heterocíclicos, sustituidos o no sustituidos, conocidos en sí. Ejemplos de poliisocianatos preferentes son: diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de bifenilo, diisocianato de 3,3'-dimetil-4,4'-difenileno, 1,4-diisocianato de tetrametileno, 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,6-diisocianato de 2,2,4-trimetilhexano, diisocianato de isoforona, diisocianato de etileno, diisocianato de 1,12-dodecano, 1,3-diisocianato de ciclobutano, 1,3-diisocianato de ciclohexano, 1,4-diisocianato de ciclohexano, diisocianatos de metilciclohexilo, 2,4-diisocianato de hexahidrotolueno, 2,6-diisocianato de hexahidrotolueno, 1,3-diisocianato de hexahidrofenileno, 1,4-diisocianato de hexahidrofenileno, 2,4'-diisocianato de perhidrodifenilmetano, diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo (por ejemplo, Desmodur® W de la empresa Covestro), diisocianatos de tetrametilxililo (por ejemplo, TMXDI® de la empresa American Cyanamid) y mezclas de los poliisocianatos anteriormente mencionados. Además, poliisocianatos preferentes son los trímeros de isocianurato y/o dímeros de alofanato y/o dímeros de biuret y/o dímeros de uretdiona de los diisocianatos anteriormente mencionados.

En una forma de realización adicional de la invención, los poliisocianatos son prepolímeros de poliisocianato con unidades estructurales de uretano, que se obtienen haciendo reaccionar polioles con un exceso estequiométrico de los poliisocianatos anteriormente mencionados. Tales prepolímeros de poliisocianato están descritos, por ejemplo, en el documento US 4.598.131.

Cuerpos base de poliisocianato especialmente preferentes para el componente (B) son diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona y diisocianato de 4,4'-metilendiciclohexilo y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato y/o sus dímeros de biuret y/o sus dímeros de uretdiona.

Los poliisocianatos o sus trímeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato y/o sus dímeros de biuret y/o sus dímeros de uretdiona utilizados como componente (B) contienen adicionalmente al menos una unidad estructural de la fórmula (I)



y/o al menos una unidad estructural de la fórmula (II)



en la que

R = hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por grupos de oxígeno, de azufre o NRa de no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,
R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por grupos de oxígeno, de azufre o NRa de no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R' = etilo y/o

metilo,

X, X' = alquileo o resto cicloalquileo lineal y/o ramificado con 1 a 20 átomos de carbono, preferentemente X,

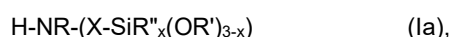
X' = resto alquileo con 1 a 4 átomos de carbono,

5 R" = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por grupos de oxígeno, de azufre o NRa de no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, preferentemente R" = resto alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C, n = 0 a 2, m = 0 a 2, m+n = 2 así como x, y = 0 a 2.

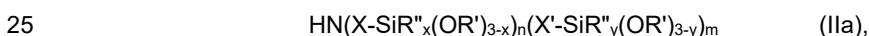
10 Los respectivos restos alcoxi (OR') preferentes pueden ser iguales o diferentes, pero es crucial para la estructura de los restos hasta qué punto estos influyen en la reactividad de los grupos silano hidrolizables. Preferentemente, R' es un resto alquilo, en particular con 1 a 6 átomos de C. Más preferentemente, son restos R', que aumentan la reactividad de los grupos silano, es decir, representan buenos grupos salientes. En este sentido, resulta preferente un resto metoxi en comparación con un resto etoxi y este a su vez en comparación con un resto propoxi. Por eso, R' es más preferentemente etilo y/o metilo, en particular metilo.

15 Además, la reactividad de los silanos organofuncionales también puede verse influida considerablemente por la longitud de los separadores X, X' entre la funcionalidad de silano y el grupo funcional orgánico, que sirve para la reacción con el constituyente que va a modificarse. A modo de ejemplo de esto, cabe mencionar los silanos "alfa", que están disponibles en la empresa Wacker, y en los cuales hay un grupo metileno en lugar del grupo propileno presente en los silanos "gamma" entre el átomo de Si y el grupo funcional.

20 Los componentes (B) funcionalizados con las unidades estructurales (I) y/o (II) utilizados preferentemente de acuerdo con la invención se obtienen en particular haciendo reaccionar poliisocianatos o sus trímeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato y/o sus dímeros de biuret y/o sus dímeros de uretdiona con al menos un compuesto de la fórmula (Ia)



y/o con al menos un compuesto de la fórmula (II a)



teniendo los sustituyentes el significado anteriormente mencionado.

30 Los compuestos (B) funcionalizados con las unidades estructurales (I) y (II) utilizados más preferentemente de acuerdo con la invención se obtienen haciendo reaccionar poliisocianatos o sus trímeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato y/o sus dímeros de biuret y/o sus dímeros de uretdiona con al menos un compuesto de fórmula (Ia) y con al menos un compuesto de fórmula (IIa), teniendo los sustituyentes el significado anteriormente mencionado.

35 Los compuestos (IIa) preferentes 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. Resulta incluso más preferente bis(3-propiltrimetoxisilil)amina. Tales aminosilanos están disponibles, por ejemplo, bajo la marca comercial DYNASYLAN® de la empresa Evonik o Silquest® de la empresa Momentive.

40 Los compuestos (Ia) preferentes de acuerdo con la invención son N-(2-(trimetoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(trimetoxisilil)propil)alquilaminas, N-(4-(trimetoxisilil)butil)alquilaminas, N-(2-(triethoxisilil)etil)alquilaminas, N-(3-(triethoxisilil)propil)alquilaminas y/o N-(4-(triethoxisilil)butil)alquilaminas. Resulta incluso más preferente N-(3-(trimetoxisilil)propil)butilamina. Tales aminosilanos están disponibles, por ejemplo, bajo la marca comercial DYNASYLAN® de la empresa Evonik o Silquest® de la empresa Momentive.

45 Preferentemente, en el componente (B) entre el 10 y el 90 % en moles, preferentemente entre el 20 y el 80 % en moles, de manera especialmente preferente más del 30 y menos del 70 % en moles y de manera incluso más preferentemente entre el 31 y el 50 % en moles, de los grupos isocianato originalmente presentes se han hecho reaccionar para formar unidades estructurales (I) y/o (II).

50 El contenido de unidades estructurales (I) en el compuesto (B) se encuentra preferentemente entre el 5 y el 70 % en moles, más preferentemente entre el 8 y el 50 % en moles, de manera incluso más preferentemente entre el 9 y el 40 % en moles, en cada caso con respecto a la totalidad de las unidades estructurales (I) más (II), y el contenido total de unidades estructurales (II) en el componente (B) se encuentra preferentemente entre el 95 y el 30 % en moles, de manera especialmente preferente entre el 92 y el 50 % en moles y de manera incluso más preferentemente entre el 91 y el 60 % en moles, en cada caso con respecto a la totalidad de unidades estructurales (I) más (II).

Aparte de eso, resulta especialmente preferente que en el compuesto que contiene grupos isocianato (B) más del 25 % en moles y menos del 36 % en moles, preferentemente entre el 26 y el 35 % en moles, de los grupos isocianato originalmente presentes se han hecho reaccionar para formar unidades estructurales de bis-silano (II).

5 Se obtienen agentes de recubrimiento incluso más preferentes si, en el compuesto (B), el contenido total de unidades estructurales (I) se encuentra entre el 9 y el 40 % en moles y el contenido total de unidades estructurales (II) se encuentra entre el 91 y el 60 % en moles, en cada caso con respecto a la totalidad de unidades estructurales (I) más (II),

y

10 entre el 31 y el 50 % en moles de los grupos isocianato originalmente presentes en (B) se han hecho reaccionar para formar unidades estructurales (I) y (II)

y

en el compuesto (B), entre el 26 y el 35 % en moles de los grupos isocianato originalmente presentes se han hecho reaccionar para formar unidades estructurales (II).

15 La reacción de los compuestos que contienen grupos isocianato (B) con los compuestos (Ia) y/o (IIa) se realiza preferentemente en una atmósfera de gas inerte a temperaturas de como máximo 100 °C, preferentemente de como máximo 60 °C.

20 Los grupos isocianato libres de los compuestos que contienen grupos isocianato B también pueden utilizarse en forma bloqueada. Este es preferentemente el caso si los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se utilizan como sistemas de un componente. Para el bloqueo, en principio puede utilizarse cualquier agente de bloqueo, utilizable para bloquear poliisocianatos, con una temperatura de desbloqueo suficientemente baja. Los agentes de bloqueo de este tipo son muy familiares para el experto. Preferentemente, se utilizan agentes de bloqueo como los que están descritos en los documentos EP 0 626 888 A1 y EP 0 692 007 A1.

25 Resultan preferentes agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención que contienen del 15 al 60 % en peso, preferentemente del 20 al 50 % en peso, en cada caso con respecto al porcentaje de aglutinante (véase la definición anterior) del agente de recubrimiento, del compuesto que contiene grupos isocianato (B).

Catalizador (C)

30 El agente de recubrimiento de acuerdo con la invención contiene al menos un catalizador (C) para reticular los grupos silano. Ejemplos son complejos metálicos con ligandos de quelato a base de zinc o aluminio, como los titanatos o ácidos de Lewis descritos, por ejemplo, en el documento WO 05/03340, habiendo que fijarse, sin embargo, cuando se seleccionan los catalizadores, que los catalizadores no den como resultado un amarilleamiento de los agentes de recubrimiento. Además, algunos catalizadores utilizados habitualmente (por ejemplo, compuestos organoestánicos) son menos deseables por razones toxicológicas.

35 Por eso, resulta preferente que como catalizador (C) se utilicen catalizadores que contengan fósforo, en particular que contengan fósforo y que contengan nitrógeno. A este respecto, también pueden utilizarse mezclas de dos o varios catalizadores (C) diferentes.

40 Ejemplos de catalizadores (C) que contienen fósforo adecuados son diésteres de ácido fosfónico y diésteres de ácido difosfónico sustituidos, preferentemente del grupo que consta de diésteres de ácido fosfónico acíclicos, diésteres de ácido fosfónico cíclicos, diésteres de ácido difosfónico acíclicos y diésteres de ácido difosfónico cíclicos. Los catalizadores de este tipo están descritos, por ejemplo, en la solicitud de patente alemana DE 102005045228 A1.

Sin embargo, en particular se utilizan monoésteres de ácido fosfórico y diésteres de ácido fosfórico sustituido, preferentemente del grupo que consta de diésteres de ácido fosfórico acíclico y diésteres de ácido fosfórico cíclico, más preferentemente aductos de amina de mono- y diésteres de ácido fosfórico.

45 De manera incluso más preferente, como catalizador (C) se utilizan los ésteres de ácido fosfórico bloqueados con amina correspondientes, y en este caso en particular ésteres etilhexílicos de ácido fosfórico bloqueados con amina y ésteres fenílicos de ácido fosfórico bloqueados con amina, de manera incluso más preferente ésteres bis(2-etilhexílicos) de ácido fosfórico bloqueados con amina.

50 Como ejemplos de aminas con las cuales se bloquean los ésteres de ácido fosfórico, cabe mencionar en particular aminas terciarias, por ejemplo, aminas bicíclicas, tales como, por ejemplo, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicycloundeceno (DBN), diazabicycloundeceno (DBU), dimetildodecilamina o trietilamina. Más preferentemente, para bloquear los ésteres de ácido fosfórico se utilizan aminas terciarias, que garantizan una buena eficacia del catalizador en las condiciones de curado de 140 °C.

Catalizadores de ácido fosfórico bloqueado con amina determinados también están disponibles comercialmente (por ejemplo, tipos Nacure de la empresa King Industries). Por ejemplo, bajo la denominación Nacure 4167 de la empresa King Industries cabe mencionar como catalizador especialmente adecuado a base de un éster parcial de ácido fosfórico bloqueado con amina. Los catalizadores se utilizan preferentemente en porcentajes del 0,01 al 10 % en peso, más preferentemente en porcentajes del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante (véase la definición anterior) del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. A este respecto, una eficacia más baja del catalizador puede compensarse parcialmente mediante cantidades de utilización correspondientemente más altas.

Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención también pueden contener un catalizador de amina adicional a base de una amina bicíclica, en particular una amina bicíclica insaturada. Ejemplos de catalizadores de amina adecuados son 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno o 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

Estos catalizadores de aminas, si se utilizan, preferentemente se utilizan en porcentajes del 0,01 al 10 % en peso, más preferentemente en porcentajes del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

15 **Siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D)**

El agente de recubrimiento no acuoso contiene además al menos un siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D).

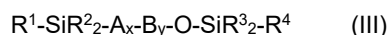
El experto conoce siloxanos. Se trata de componentes derivados de silanos puros (es decir, compuestos binarios que constan de Si y H) (derivados de silanos puros) de la fórmula general $R_3Si-[O-SiR_2]_n-O-SiR_3$, pudiendo ser R átomos de hidrógeno o grupos alquilo. En los siloxanos, los átomos de silicio están enlazados así a su átomo de silicio adyacente a través de exactamente un átomo de oxígeno, contienen al menos un enlace Si-O-Si. Si al menos uno de los átomos de hidrógeno está reemplazado por un resto orgánico tal como, por ejemplo, un grupo alquilo, estos también se denominan organosiloxanos. Los organosiloxanos oligoméricos o poliméricos (siloxanos con $R \neq H$) poseen cadenas principales de Si-O largas y a su vez se denominan siliconas.

Si el resto orgánico descrito anteriormente del organosiloxano contiene además al menos un grupo alcoxisililo, en el resto orgánico entonces al menos un resto de hidrógeno está sustituido por un grupo alcoxisililo, mediante lo cual entonces al menos proporcionalmente un hidrógeno del derivado que está derivado del siloxano puro está sustituido por un resto orgánico, que contiene él mismo a su vez un grupo con funcionalidad alcoxisililo, en el contexto de la presente invención, este se denomina siloxano con funcionalidad alcoxisililo.

En el caso de un resto con funcionalidad alcoxisililo, se trata de un grupo funcional que se deriva de un alcoxisilano, un componente derivado de un silano puro que contiene un grupo Si-OR. Entonces es al menos un átomo de hidrógeno de un silano puro está sustituido por un grupo alcoxi -OR, así, un grupo alquilo unido al silicio a través de oxígeno. Por ejemplo, caben mencionar mono-, di-, o tri-metoxi- o -etoxisilano. Por consiguiente, en el caso de los siloxanos con funcionalidad alcoxisililo que van a utilizarse de acuerdo con la invención, se trata de derivados del siloxano, en los cuales al menos un átomo de hidrógeno se ha sustituido por un resto orgánico, en el que a su vez al menos un resto de hidrógeno se ha reemplazado por un grupo alcoxisililo. Por consiguiente, el grupo alcoxisililo siempre debe entenderse como un grupo funcional de un grupo alquilo, que está unido él mismo al esqueleto de siloxano. Así, el grupo alcoxisililo está unido siempre a través de un resto orgánico de doble enlace R, por ejemplo, un alquileo, al esqueleto de Si-O-Si y nunca se une directamente al esqueleto fundamental de siloxano de unidades Si-O-Si.

El al menos un siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D) puede ser lineal, ramificado, o cíclico. Preferentemente es lineal.

Siloxanos con funcionalidad alcoxisililo (D) pueden describirse a través de la siguiente fórmula general (III):



en donde

A es un grupo $-[O-SiR^5_2]-$ y B es un grupo $-[O-SiR^6R^7]-$,
 R^2 , R^3 , R^5 , y R^6 son, independientemente entre sí, grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono, R^1 , R^4 , y R^7 son, independientemente entre sí, un grupo $-L-R^8$, en donde
 L = un grupo alquilo lineal o ramificado de 2 enlaces y
 $R^8 = H$ o $-Si(R^9)_z(OR^{10})_{3-z}$ con R^9 , R^{10} = un grupo alquilo lineal o ramificado con 1-4 átomos de carbono y $z = 0, 1, 2$, preferentemente $z = 0$, con la especificación de que al menos uno de los restos R^1 o R^4 y/o al menos un grupo B incluya un grupo $R^9 = -Si(R^9)_z(OR^{10})_{3-z}$,
 x represente independientemente un número entero de 1-20,
 y represente independientemente un número entero de 0-10,
 siendo preferentemente $x+y \leq 20$,

Así, el siloxano (D) contiene en todo caso al menos un grupo $-\text{Si}(\text{R}^9)_z(\text{OR}^{10})_{3-z}$.

Si $y > 0$, además de elementos constituyentes A, también están contenidos elementos constituyentes B en la cadena de polisiloxano. Por el contrario, si $y = 0$, están presentes únicamente elementos constituyentes A. Preferentemente, están presentes únicamente elementos constituyentes A ($y = 0$). De nuevo, preferentemente $y = 0$ y x es un número de 6 a 14.

Los siloxanos con funcionalidad alcoxisililo (D) pueden tener una forma lineal o ramificada, según qué restos R^1 , R^4 y/o R^7 contienen un grupo alcoxisililo. Si los grupos alcoxisililo en forma del resto $\text{R}^8 = -\text{Si}(\text{R}^9)_z(\text{OR}^{10})_{3-z}$ con R^9 , $\text{R}^{10} =$ un grupo alquilo lineal o ramificado con 1-4 átomos de carbono y $z = 0, 1, \text{ o } 2$, preferentemente $z = 0$, solo están dispuestos terminalmente en los restos R^1 y R^4 , el siloxano con funcionalidad alcoxisililo es lineal. Por el contrario, si también están contenidos grupos alcoxisililo en el resto R^7 , el siloxano es ramificado. Preferentemente, el siloxano es lineal.

Los restos R^1 , R^4 y R^7 son restos iguales o diferentes, representando siempre al menos uno de los restos un grupo $-\text{L}-\text{R}^8$, en el que R^8 corresponde a un grupo alcoxisililo. De manera incluso más preferente, al menos uno de estos restos R^1 , R^4 y R^7 presenta un grupo $-\text{L}-\text{R}^8$, en el que L es un grupo etileno y R^8 es un grupo de trialcoxisilano. De manera incluso más preferente, L es un grupo etileno y R^8 es un grupo trimetoxi- o trietoxisilano. De nuevo, de manera incluso más preferente, $y = 0$ y ambos grupos terminales R^1 y R^4 representan un grupo $-\text{L}-\text{R}^8$, en el que L es un grupo etileno y R^8 es un grupo trimetoxi- o trietoxisilano. En una forma de realización adicional incluso más preferente, $y > 0$, R^7 corresponde a un grupo $-\text{L}-\text{R}^8$, en el que L es un grupo etileno y R^8 es un grupo trialcoxisilano y R^1 y R^4 son un grupo $-\text{L}-\text{R}^8$, en el que R^8 corresponde a un átomo de hidrógeno.

Más preferentemente, los restos R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^9 y R^{10} son restos alquilo iguales o diferentes, de manera incluso más preferente estos restos R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^9 y R^{10} son grupos alquilo lineales con uno a cuatro átomos de carbono, y de nuevo de manera incluso más preferente los restos R^2 , R^3 , R^5 , R^6 , R^9 y R^{10} son restos metilo y/o etilo, en particular restos metilo.

En el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención está contenido al menos un siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D). Por consiguiente, pueden estar presentes siloxanos con funcionalidad alcoxisililo con la función alcoxisililo en la cadena lateral además de aquellos en los que la/las función/funciones alcoxisililo están presentes terminalmente en la cadena de siloxano.

Preferentemente, aquellos siloxanos con funcionalidad alcoxisililo (D) se añaden al agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, que provocan una reducción de la energía superficial del recubrimiento resultante a través de la aplicación y curado del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

Tales siloxanos con funcionalidad alcoxisililo (D) especialmente preferentes están disponibles comercialmente a través de la empresa Shin Etsu.

Preferentemente, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen del 0,05 al 15,0 % en peso, preferentemente del 0,1 al 8,0 % en peso y más preferentemente del 0,2 al 5,0 % en peso, de al menos un siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D), estando referidas las indicaciones de % en peso respectivamente al porcentaje de aglutinante (véase la definición anterior) del agente de recubrimiento.

La combinación de los componentes (A), (B), (C) y (D) así como componentes adicionales del agente de recubrimiento

Si se trata de un agente de recubrimiento de un componente (1K), entonces se seleccionan compuestos que contienen grupos isocianato (B), cuyos grupos isocianato libres están bloqueados con agentes de bloqueo. Por ejemplo, los grupos isocianato pueden bloquearse con pirazoles sustituidos, en particular con pirazoles sustituidos con alquilo, tales como 3-metilpirazol, 3,5-dimetilpirazol, 4-nitro-3,5-dimetilpirazol, 4-bromo-3,5-dimetilpirazol y similares. Más preferentemente, los grupos isocianato del componente (B) se bloquean con 3,5-dimetilpirazol.

En los agentes de recubrimiento de dos componentes (2K) especialmente preferentes de acuerdo con la invención, poco antes de la aplicación del agente de recubrimiento se mezcla de manera conocida en sí un componente de agente de recubrimiento, que contiene el compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) así como otros componentes descritos a continuación, con otro componente de agente de recubrimiento, que contiene el compuesto que contiene grupos isocianato (B) así como, dado el caso, otros componentes descritos a continuación, conteniendo por regla general el componente de agente de recubrimiento, que contiene el compuesto (A), además del catalizador (C), el siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D) así como una parte del disolvente. Preferentemente, el siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D) está contenido únicamente en el componente de agente de recubrimiento, que contiene el compuesto (A).

- 5 Preferentemente, se utilizan aquellos compuestos que contienen grupos hidroxilo (A) los cuales, en combinación con los otros constituyentes, en particular los compuestos que contienen isocianato (B), dan como resultado recubrimientos que poseen una temperatura de transición vítrea (Tg) preferentemente superior a 70 °C, de manera especialmente preferente superior a 75 °C y una densidad de reticulación preferentemente superior a $3,0 \times 10^7$ Pa, en particular superior a $4,0 \times 10^7$ Pa (para los métodos de medición, véanse los ejemplos).
- Los porcentajes en peso del compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) y del compuesto que contiene grupos isocianato (B) se eligen preferentemente de tal manera que la relación molar equivalente de los grupos hidroxilo del compuesto (A) respecto a los grupos isocianato del compuesto (B) se encuentra entre 1:0,5 y 1:1,5, preferentemente entre 1:0,8 y 1:1,2, más preferentemente entre 1:0,9 y 1:1,1.
- 10 El compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) y el compuesto que contiene grupos isocianato (B) pueden estar presentes en un disolvente orgánico adecuado.
- 15 Como disolventes orgánicos (L) para los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son en particular adecuados aquellos que son químicamente inertes con respecto a los compuestos (A) y (B) en el agente de recubrimiento y que no reaccionan con (A) y/o (B) incluso durante el curado del agente de recubrimiento. Ejemplos de tales disolventes son hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos tales como tolueno, xileno, nafta disolvente, Solvesso 100 o Hydrosol® (empresa ARAL), cetonas, tales como acetona, metiletilcetona o metilamilcetona, ésteres, tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de pentilo o etoxipropionato de etilo, éteres o mezclas de los disolventes orgánicos anteriormente mencionados. Preferentemente, los disolventes apróticos o mezclas de disolventes presentan un contenido de agua de como máximo el 1 % en peso, más preferentemente como máximo el 0,5 % en peso, con respecto al disolvente orgánico.
- 20 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son agentes de recubrimiento no acuosos y pueden contener disolventes orgánicos o estar formulados como sistemas libres de disolventes. Ejemplos de disolventes adecuados son los disolventes orgánicos (L) ya anteriormente expuestos. El disolvente orgánico o los disolventes orgánicos se utilizan preferentemente en los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención en una cantidad tal que el contenido de sólidos del agente de recubrimiento asciende al menos al 45 % en peso, más preferentemente al menos al 55 % en peso.
- 25 Además de los compuestos (A) y (B), también pueden utilizarse otros aglutinantes (E), que reaccionan preferentemente con los grupos hidroxilo del compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) y/o con los grupos isocianato libres del compuesto (B) y/o con los grupos alcóxisililo del compuesto (B) y/o el compuesto (D) y pueden formar puntos de red can. Otros aglutinantes (E) están presentes preferentemente en disolventes orgánicos.
- 30 Por ejemplo, como componente (E) pueden usarse resinas aminoplásticas y/o resinas epoxi. Se consideran las resinas aminoplásticas habituales y conocidas, cuyos grupos metilol y/o metoximetilo pueden estar funcionalizados parcialmente por medio de grupos carbamato o alofanato. Los agentes de reticulación de este tipo se describen en los escritos de patente EP 0245700 B1 y US 2005/0182189 A1, página 1, párrafo [0014], a página 4, párrafo [0028], así como en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry" en *Advanced Organic Coatings Science and Technology Series*, 1991, tomo 13, páginas 193 a 207.
- 35 Ejemplos de resinas aminoplásticas (E) adecuadas son todas las resinas aminoplásticas utilizadas habitualmente en el sector de la industria de pinturas, pudiendo controlarse las propiedades de los agentes de recubrimiento resultantes a través de la reactividad de la resina aminoplástica. Se trata de productos de condensación de aldehídos, en particular formaldehído, y, por ejemplo, urea, melamina, guanamina y benzoguanamina. Las resinas aminoplásticas contienen grupos alcohol, preferentemente grupos metilol, que están eterificados por regla general parcial o preferentemente por completo con alcoholes. En particular, se utilizan resinas aminoplásticas eterificadas con alcoholes inferiores. Preferentemente, se utilizan resinas aminoplásticas eterificadas con metanol y/o etanol y/o butanol, por ejemplo, en el mercado con las denominaciones Cymel®, Resimene®, productos disponibles de Maprenal® y Luwipal®.
- 40 Preferentemente, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención contienen del 0 al 15 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, una o varias resinas aminoplásticas y/o una o varias tris(alcoxicarbonilamino)triazinas (E).
- 45 Aparte de eso, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención puede contener al menos un aditivo de pintura (F) habitual y conocido, diferente de los componentes anteriores, en cantidades efectivas, es decir, en cantidades preferentemente de hasta el 30 % en peso, más preferentemente de hasta el 25 % en peso y en particular de hasta el 20% en peso, en cada caso con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento.
- 50

Ejemplos de aditivos de pintura (F) adecuados son:

- en particular absorbentes de UV;
- en particular fotoestabilizadores tales como compuestos HALS, benzotriazoles u oxalanilidas;
- captadores de radicales;
- 5 - aditivos de deslizamiento;
- inhibidores de polimerización;
- antiespumantes;
- diluyentes reactivos, en particular diluyentes reactivos que solo se vuelven reactivos a través de la reacción con otros constituyentes o agua, tales como, por ejemplo, Incozol® o ésteres de ácido aspártico
- 10 - agentes humectantes como compuestos que contienen flúor, semiésteres de ácido carboxílico, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos;
- agentes adherentes;
- agentes de dilatación;
- agentes auxiliares formadores de película, como derivados de celulosa;
- 15 - cargas tales como, por ejemplo, nanopartículas a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio; de manera complementaria, se remite a Römpf Lexikon "Lacke und Druckfarben" de la editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252;
- aditivos de control de la reología, tales como los aditivos conocidos por los escritos de patente WO 94/22968, EP 0276501 A1, EP 0249201 A1 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas reticuladas, tales como están
- 20 revelados, por ejemplo, en el documento EP 0008127 A1; fitosilicatos inorgánicos tales como silicatos de aluminio y magnesio, fitosilicatos de sodio y magnesio y de sodio, magnesio, flúor y litio del tipo montmorillonita; ácidos silícicos tales como Aerosile®; o polímeros sintéticos con grupos que actúan iónica y/o asociativamente tales como poli(met)acrilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido de ácido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido de ácido maleico y sus derivados o uretanos o poliacrilatos
- 25 etoxilados modificados hidrofóbicamente;
- retardantes de llama.

Más preferentemente, los agentes de recubrimiento usados de acuerdo con la invención contienen, además del siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D), como aditivo (F) menos del 1 % en peso, en particular menos del 0,2 % en peso, más preferentemente menos del 0,05 % en peso de un agente de hidrofugación adicional (además del compuesto (D)), en cada caso con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento, y de manera incluso más preferente ningún agente de hidrofugación adicional, en particular ningún agente de hidrofugación adicional a base de flúor. A este respecto, de manera conocida, los agentes de hidrofugación son aquellos aditivos que reducen considerablemente la energía superficial del recubrimiento resultante, es decir, aumentan significativamente el ángulo de contacto con el agua del recubrimiento curado resultante.

Resultan especialmente preferentes agentes de recubrimiento que contienen del 25 al 70 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, de al menos un poliol de poli(met)acrilato (A) con un índice de hidroxilo de 100 a 300 mg de KOH/g y una Tg de -35 °C a 100 °C, del 20 al 50 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, del compuesto que contiene grupos isocianato (B), del 0,1 al 5 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, de al menos un catalizador (C), del 0,2 al 5,0 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, de al menos un siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D), del 0 al 15 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, una o varias resinas aminoplásticas y/o una o varias tris(alcoxycarbonilamino)triazinas (E), y del 0 al 20 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, de al menos un aditivo de pintura (F) habitual y conocido, ascendiendo el contenido de sólidos del agente de recubrimiento al menos al 45 % en peso, más preferentemente al menos al 55 % en peso.

Evidentemente, dentro de esta forma de realización preferente, todas las variantes ventajosas adicionales descritas anteriormente deben considerarse asimismo ventajosas, por ejemplo, en cuanto a los componentes (A) a (D). Esto se cumple para la combinación de la forma de realización preferente con solo una o incluso varias de las variantes ventajosas descritas anteriormente.

En una forma de realización adicional de la invención, la agente de recubrimiento de acuerdo con la invención también puede contener pigmentos y/o cargas adicionales y puede servir para producir pinturas de acabado (*topcoats*) pigmentadas. El experto conoce los pigmentos y/o cargas utilizados para ello. Los pigmentos se utilizan habitualmente en una cantidad tal que la relación de pigmento respecto a aglutinante se encuentra entre 0,05 : 1 y 1,5 : 1, en cada caso con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento.

Procedimiento para la producción de recubrimientos así como recubrimientos producidos con ayuda del procedimiento.

El objeto de la presente invención también es un procedimiento para producir recubrimientos y recubrimientos multicapa utilizando el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, así como un recubrimiento o recubrimiento multicapa producido con ayuda de dicho procedimiento.

5 La aplicación de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención puede realizarse por todos los métodos de aplicación habituales, tales como, por ejemplo, pulverización, aplicación con rasqueta, estucado, colada, inmersión, impregnación, goteo o laminado. A este respecto, el sustrato que va a recubrirse puede reposar como tal, moviéndose el equipo o instalación de aplicación. Sin embargo, también puede moverse el sustrato que va a recubrirse, reposando la instalación de aplicación relativamente al sustrato o moviéndose de manera adecuada.

10 Preferentemente, se emplean métodos de aplicación por pulverización, tales como, por ejemplo, pulverización por aire comprimido, pulverización sin aire, alta rotación, aplicación por pulverización electrostática (ESTA, por sus siglas en inglés), dado el caso, junto con aplicación por pulverización en caliente tal como, por ejemplo, Hot-Air (pulverización en caliente).

15 El curado de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención aplicados puede realizarse después de un cierto tiempo de reposo. El tiempo de reposo sirve, por ejemplo, para el avance y para la desgasificación de las capas de pintura o para volatilizar constituyentes volátiles tales como disolventes. El tiempo de reposo puede apoyarse y/o acortarse mediante la aplicación de temperaturas elevadas y/o mediante una humedad atmosférica reducida, siempre que, en este sentido, no se produzcan daños o cambios de las capas de pintura, por ejemplo, una reticulación completa prematura.

20 El curado térmico de los agentes de recubrimiento no presenta ninguna particularidad metódica, sino que se realiza según los métodos habituales y conocidos, como el calentamiento en un horno de convección o la irradiación con lámparas IR. En este sentido, el curado térmico también puede realizarse de forma escalonada. Otro método de curado preferente es el curado con infrarrojo cercano (radiación NIR, por sus siglas en inglés).

25 Ventajosamente, el curado térmico se realiza a una temperatura de 20 a 200 °C, preferentemente a una temperatura de 60 a 150 °C, durante un tiempo de 1 minuto hasta 10 horas, pudiendo emplearse también tiempos de curado más largos a bajas temperaturas. A este respecto, para la pintura en serie de automóviles y para la pintura de piezas de plástico así como para la pintura de vehículos comerciales, se emplean habitualmente temperaturas que se encuentran preferentemente entre 60 y 150 °C. A este respecto, para la pintura de reparación de automóviles se emplean habitualmente temperaturas más bajas, que se encuentran preferentemente entre 20 y 80 °C, en particular entre 20 y 60 °C.

30 Puesto que los recubrimientos de acuerdo con la invención producidos a partir de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención también se adhieren de manera extraordinaria sobre pinturas electroforéticas por inmersión ya curadas, pinturas de carga, pinturas de base o pinturas transparentes habituales y conocidas, además de la utilización en la pintura en serie de automóviles (OEM, por sus siglas en inglés), son apropiados de manera excelente para la pintura de reparación de automóviles y/o para el recubrimiento de piezas adosadas de automóviles y/o el recubrimiento de vehículos comerciales.

35 Los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención son apropiados de manera extraordinaria para la formación de recubrimientos y pinturas decorativos, protectores, que proporcionan efecto y/o funcionales, en particular resistentes a la suciedad, de carrocerías de medios de locomoción (en particular vehículos de motor, tales como bicicletas, motocicletas, autobuses, camiones o turismos) o de partes de los mismos; de edificios en zonas interiores y exteriores; de muebles, ventanas y puertas; de piezas moldeadas de plástico, en particular CD y ventanas; de piezas pequeñas industriales, contenedores y embalajes; de electrodomésticos de línea blanca; de láminas; de componentes ópticos, electrotécnicos y mecánicos, así como de cuerpos huecos de vidrio y objetos de primera necesidad.

45 Por eso, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención pueden aplicarse, por ejemplo, sobre un sustrato de metal o de plástico relleno, dado el caso, previamente recubierto, pudiendo ser los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención tanto pigmentados como no pigmentados, siendo preferentemente no pigmentados y formando un recubrimiento de laca transparente después de la aplicación y el curado. En particular, los agentes de recubrimiento y pinturas de acuerdo con la invención, en particular como recubrimientos de laca transparente, se utilizan en el ámbito particularmente exigente desde el punto de vista tecnológico y estético de la pintura en serie de automóviles (OEM) y para el recubrimiento de piezas adosadas de plástico para carrocerías de turismos, en particular para carrocerías de turismos de lujo, tales como, por ejemplo, para la fabricación de techos, puertas de maletero, capós, guardabarros, parachoques, alerones, apoyapiés, barras laterales de protección, carenados laterales y similares, así como de la pintura de reparación de automóviles y de la pintura de vehículos comerciales, tales como, por ejemplo, de camiones pesados, vehículos de construcción accionados por cadena, tales como, por ejemplo, vehículos grúa, cargadoras sobre ruedas y hormigoneras, ómnibus, vehículos ferroviarios, embarcaciones, aeronaves así como equipos agrícolas tales como tractores y cosechadoras, y partes de los mismos.

Si debiera recubrirse un sustrato metálico, entonces este se recubre preferentemente con una pintura electroforética por inmersión antes de aplicar la carga.

5 Si se recubre un sustrato de plástico, entonces este se pretrata preferentemente antes de aplicar la carga. Los procedimientos más frecuentes empleados para ello son el flameado, el tratamiento con plasma y la descarga de corona.

Las piezas de plástico constan habitualmente de ASA, policarbonatos, mezclas de ASA y policarbonatos, polipropileno, metacrilatos de polimetilo o metacrilatos de polimetilo modificados de manera resistente al impacto, en particular de mezclas de ASA y policarbonatos, preferentemente con un porcentaje de policarbonato > 40 %, en particular > 50 %.

10 A este respecto, por ASA generalmente se entienden polímeros de estireno/acrilonitrilo modificados de manera resistente al impacto, en los cuales están presentes copolímeros de injerto de compuestos vinil aromáticos, en particular estireno, y de cianuros de vinilo, en particular acrilonitrilo, sobre cauchos de acrilato de polialquilo en una matriz de copolímero hecha en particular de estireno y acrilonitrilo.

15 Más preferentemente, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se utilizan en procedimientos de recubrimiento de varios pasos, en particular en procedimientos en los cuales sobre un sustrato recubierto previamente, dado el caso, relleno, se habían aplicado en primer lugar una o varias capa(s) de laca base pigmentada(s) y luego una capa con el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención, preferentemente como capa de laca transparente. Por eso, el objeto de la invención también son pinturas multicapa que proporciona efecto y/o color de al menos una capa de laca base pigmentada y al menos una capa de laca transparente dispuesta encima, que están caracterizadas por que la capa de laca transparente se ha producido a partir del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente, los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se usan para la producción de capas de laca transparente en un procedimiento de recubrimiento de varios pasos en el ámbito de la pintura en serie de automóviles (OEM).

20 En el procedimiento de recubrimiento de varios pasos descrito anteriormente, la laca base y la laca transparente pueden curarse juntas en un procedimiento de "húmedo sobre húmedo" o por separado. En un procedimiento de "húmedo sobre húmedo", la laca transparente se aplica sobre una capa de laca base o sobre la capa de laca base superior, que no está curada. El curado se realiza entonces finalmente junto con la laca transparente. No obstante, el curado también puede realizarse por separado para cada capa base o capa de laca transparente, así, después de cada aplicación de una laca base y laca transparente.

30 Pueden utilizarse tanto lacas base diluibles en agua como lacas base a base de disolventes orgánicos. Lacas base adecuadas están descritas, por ejemplo, en el documento EP 0 692 007 A1 y en los documentos citados ahí en la columna 3, líneas 50 y ss. Preferentemente, la laca base aplicada se seca primero, es decir, al menos parte del disolvente orgánico o del agua se extrae de la película de laca base en una fase de evaporación. El secado se realiza preferentemente a temperaturas de temperatura ambiente (20 °C) a 80 °C. Después del secado, se aplica el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención. A continuación, la pintura de dos capas se seca al horno, preferentemente en condiciones empleadas en el caso de pintura en serie de automóviles, a temperaturas de 20 a 35 200 °C, preferentemente de 60 a 150 °C, durante un tiempo de 1 minuto hasta 10 horas, pudiéndose usar, en el caso de las temperaturas empleadas para la pintura de reparación de automóviles, que generalmente se encuentran entre 20 y 80 °C, en particular entre 20 y 60 °C, también tiempos de curado más largos.

40 En una forma de realización preferente adicional de la invención, el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención se utiliza como laca transparente para recubrir sustratos de plástico, en particular piezas adosadas de plástico. Las piezas adosadas de plástico se recubren preferentemente asimismo en un procedimiento de recubrimiento de varios pasos, en el que sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente o pretratado para la mejor adhesión de los recubrimientos posteriores (por ejemplo, flameado, tratamiento con corona o con plasma del 45 sustrato) se aplican en primer lugar una capa de laca base pigmentada y luego una capa con el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención.

El uso del recubrimiento de acuerdo con la invención

Además, la presente invención se refiere al uso del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención para mejorar la resistencia a la suciedad y las propiedades de (auto)limpieza de recubrimientos, en particular de 50 recubrimientos de laca transparente.

En el contexto de esta invención, por el término resistencia a la suciedad se entiende la propiedad de un recubrimiento de repeler la suciedad. Por estos recubrimientos repelentes de la suciedad (a menudo también denominados "easy-to-clean", fáciles de limpiar) se entienden en el marco de la presente invención y también en la bibliografía recubrimientos en cuyas superficies no se adhieren o solo se adhieren poco suciedad, polvo y 55 contaminantes, tales como, por ejemplo, grafitis, suciedad industrial, suciedad originada por el tráfico hasta

sedimentos naturales, y, por eso, son fáciles de limpiar.

Además, en el contexto de esta invención, por el término "propiedad de (auto)limpieza" debe entenderse tanto la propiedad de autolimpieza como la propiedad de limpieza de una superficie, en este caso, especialmente la superficie de un recubrimiento. En el caso de la autolimpieza, se trata de una simple limpieza de una superficie sucia mediante riego por aspersión, como ocurrirá forzosamente cada cierto tiempo en condiciones reales. En el caso de una limpieza real, también se utilizan medios auxiliares tales como, por ejemplo, cepillos, esponjas, limpiadores a (alta) presión u otros utensilios de limpieza habituales para reducir la suciedad.

Para ello, la superficie de un recubrimiento generalmente se diseña de tal manera que posee, entre otras cosas, propiedades repelentes al agua. Formulado de otra manera, esto significa que se produce una baja humectación debido a la mínima interacción posible entre la superficie del recubrimiento y el agua que actúa sobre ella, mediante lo cual se forma el mayor ángulo de contacto posible entre una gota de agua que se encuentra en la superficie del recubrimiento y la superficie del recubrimiento. Se pretende un estado de superficie y energía superficial mínimas.

A este respecto, la energía superficial (σ) (forma abreviada de densidad de energía superficial, tensión superficial) es una tensión que actúa sobre la superficie, que siempre se esfuerza en minimizar la superficie. Por eso, la energía superficial es un trabajo relacionado con la superficie y su unidad es N/m o J/m².

El respectivo ángulo de mojada puede determinarse para una comparación simple de dos superficies de muestra diferentes. El ángulo de humectación o ángulo de mojada (θ) se origina entre el borde de la gota y la superficie cuando una gota de líquido permanece sobre una superficie plana sólida o líquida en una forma esférica ligeramente deformada por la fuerza de gravedad. Este es un estado de superficie y energía superficial mínimas. El ángulo de mojada se indica en °. La energía superficial se puede calcular a partir del ángulo de mojada según la ecuación de Young conocida por el experto (para el método de medición, véanse los ejemplos).

Preferentemente, el recubrimiento producido a partir del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención posee una energía superficial < 25 mJ/m², de manera incluso más preferente < 22,5 mJ/m² y de nuevo de manera incluso más preferente < 22 mJ/m².

La formulación de agentes de recubrimiento añadiendo compuestos para reducir la energía superficial a menudo da como resultado una apariencia de menor calidad del recubrimiento resultante. A este respecto, la apariencia o impresión visual de una superficie comprende, entre otras cosas, color, brillo, nitidez, velo, estructura superficial, estructura, piel de naranja, picaduras y/o cráteres. En particular, no son deseables velos (una turbidez lechosa (opalescencia)) y cráteres (pequeñas depresiones redondas en un recubrimiento que se mantienen después del secado/curado) en recubrimientos, en particular en recubrimientos de laca transparente. A este respecto, los cráteres pueden entrar en capas más profundas de un recubrimiento o hasta el sustrato y se originan por irregularidades localizadas en la tensión superficial del recubrimiento. Las causas más frecuentes de velos y cráteres son la incompatibilidad de los componentes del agente de recubrimiento (aglutinantes, aditivos) con sustancias tales como pequeñas gotas de aceite, partículas o contaminantes. Precisamente en el caso de agentes de recubrimiento que dan como resultado un recubrimiento repelente al agua, puede observarse una incompatibilidad al menos proporcional con elementos constituyentes hidrófobos.

En todo caso, la apariencia de un recubrimiento a menudo se enturbia por una incompatibilidad al menos proporcional de los componentes añadidos, tales como, por ejemplo, componentes hidrófobos que contienen flúor, por una parte, y el aglutinante utilizado del agente de recubrimiento, por otra parte.

La resistencia a la suciedad así como las propiedades de (auto)limpieza de los recubrimientos producidos a partir de los agentes de recubrimiento de acuerdo con la invención se verificaron mediante una prueba de suciedad indicando el valor de brillantez colorimétrico L* conocido por el experto (para el método de medición, véase la parte de ejemplo).

A partir del cambio del valor del brillantez (L*₁) antes de ensuciar el recubrimiento respecto al valor de brillantez después de ensuciar (L*₂) o después de ensuciar y limpiar el recubrimiento (L*₃), puede determinarse la resistencia a la suciedad así como las propiedades de (auto)limpieza del recubrimiento. Cuanto más pequeño es el cambio (la delta, Δ) del valor de brillantez (ΔL^*), menor es la suciedad (ΔL^*_{1-2}) o mejor es la limpieza de la superficie (ΔL^*_{1-3}). Por consiguiente, de manera ideal, la ΔL^* ascendería a "cero", según el cual la suciedad no se adheriría en absoluto o la limpieza del recubrimiento volvería al valor original.

Las resistencias a la suciedad de recubrimientos que puede producirse a partir del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención ascienden preferentemente, expresado a través del cambio del valor de brillantez L* antes y después del ensuciamiento, a $\Delta L^*_{1-2} < 30$, de nuevo preferentemente a $\Delta L^*_{1-2} < 25$.

Las propiedades de (auto)limpieza de recubrimientos que puede producirse a partir del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención ascienden preferentemente, expresado a través del cambio del valor de brillantez L* antes y después del ensuciamiento y la limpieza, a $\Delta L^*_{1-3} < 20$, de nuevo preferentemente a $\Delta L^*_{1-3} < 10$ y de manera incluso más preferente a $\Delta L^*_{1-3} < 5$.

Ejemplos

Métodos de medición

Determinación del contenido de sólidos

- 5 Se pesa aproximadamente 1 g de muestra en una tapa de hojalata. Después de agregar aproximadamente 3 ml de acetato de butilo, la muestra se seca en un armario de secado durante 60 minutos a 130 °C, se enfría en el desecador, y luego se pesa de nuevo. El residuo corresponde al contenido de sólidos.

Determinación del porcentaje de aglutinante

- 10 Por porcentaje de aglutinante (también denominado contenido de aglutinante) debe entenderse respectivamente el porcentaje, soluble en tetrahidrofurano (THF), del agente de recubrimiento antes de la reticulación. Para ello, se pesa una pequeña muestra (P), en la cual se disuelve de 50 a 100 veces la cantidad de THF, los constituyentes insolubles se eliminan por filtración, el THF se hace evaporar y a continuación se determina la masa de los constituyentes previamente disueltos en THF, al secarse a 130 °C durante 60 minutos, se enfría en el desecador y luego se pesa nuevamente. El residuo corresponde al porcentaje de aglutinante de la muestra (P) y se indica en % en peso.

15 Temperatura de transición vítrea y densidad de reticulación

- 20 La temperatura de transición vítrea T_g de los constituyentes de aglutinante individuales, en particular del compuesto que contiene grupos hidroxilo (A), se determina experimentalmente en el contexto de la invención siguiendo las normas DIN 51005 "Thermische Analyse (TA) - Begriffe" y DIN EN ISO 11357-2 "Thermische Analyse - Dynamische Differenzkalorimetrie (DDK)". A este respecto, se pesa una muestra de 10 mg en un platillo de muestras y se introduce en un aparato de DSC. Se enfría a la temperatura inicial y a continuación se lleva a cabo un primer y segundo paso de medición con una purga de gas inerte (N_2) de 50 ml/min con una velocidad de calentamiento de 10 K/min, enfriándose entre los ciclos de medición de nuevo hasta la temperatura inicial. La medición se realiza habitualmente en el intervalo de temperatura de aproximadamente 50 °C menos que la temperatura de transición vítrea esperada hasta aproximadamente 50 °C más que la temperatura de transición vítrea. Se denomina
- 25 temperatura de transición vítrea, en el contexto de la presente invención, siguiendo la norma DIN EN ISO 11357-2, punto 10.1.2, aquella temperatura en el segundo paso de medición en la que se ha alcanzado la mitad de la variación de la capacidad térmica específica (0,5 Delta cp). Se determina a partir del diagrama DDK (gráfico del flujo térmico contra la temperatura) y es la temperatura de la intersección de la línea central entre las líneas de base extrapoladas antes y después de la transición vítrea con la curva de medición.

- 30 La temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de un recubrimiento, como es sabido por el experto, pueden determinarse con un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA, por sus siglas en inglés) (correspondientemente a la norma DIN EN ISO 6721-1). A este respecto, las propiedades físicas del recubrimiento están relacionadas con la estructura de la red reticulada del agente de recubrimiento.

- 35 Para llevar a cabo las mediciones se necesita una película libre. Esto se logra aplicando el agente de recubrimiento sobre un sustrato de polipropileno, del cual, después del secado al horno, se toma una pieza de muestra rectangular con espesor, longitud y anchura conocidos. Esta película libre se sujeta en un DMTA V de la empresa Rheometrics y se mide con una oscilación sinusoidal con una frecuencia de 1 Hz y una amplitud del 0,2 % a una velocidad de calentamiento de 2 °C/minuto. En el contexto de este método de medición, la temperatura de transición vítrea (T_g) se calcula como el máximo del factor de pérdida $\tan \delta$ del módulo de pérdida E'' y el módulo de almacenamiento E' ,
- 40 la densidad de reticulación se indica como el mínimo del módulo de almacenamiento E' a una temperatura superior a la T_g .

Determinación de la energía superficial

- 45 La energía superficial o tensión superficial de los recubrimientos curados se determina mediante la determinación del ángulo de humectación. Se aplican por goteo líquidos con energías superficiales conocidas en volúmenes definidos sobre el recubrimiento y el ángulo entre el líquido y la superficie de cuerpo sólido se mide con un aparato de medición de ángulo de mojada DAS 10 de la empresa Krüss. A partir de esto, la energía superficial se calcula teniendo en cuenta la aproximación según Kaelble. El procedimiento de aproximación que va a emplearse respectivamente depende del material de la muestra que va a examinarse (el recubrimiento).

- 50 Como líquidos de medición se colocaron 5 μ l de agua bidestilada, 5 μ l de 1,5-pentanodiol, 1,5 μ l de diyodometano, 5 μ l de etilenglicol y 5 μ l de glicerol cuidadosamente sobre la superficie del recubrimiento y se registró el ángulo de mojada resultante después de 10 s. Las mediciones se llevan a cabo 6 veces por líquido de medición y se calcula el valor medio.

Prueba de suciedad y de (auto)limpieza

5 La resistencia a la suciedad y las propiedades de (auto)limpieza del recubrimiento se examinaron con una prueba de suciedad expresamente desarrollada con una suspensión de prueba. Para ello, se midió el valor de brillantez colorimétrico L^* de una placa de muestra antes del ensuciamiento (L^*_1), después del ensuciamiento (L^*_2) así como después del ensuciamiento y la limpieza (L^*_3). La diferencia de los valores de brillantez ΔL^* proporciona información sobre la resistencia a la suciedad así como la efectividad de las propiedades de (auto)limpieza del recubrimiento.

10 En la primera etapa, se midió el valor de brillantez L^* (L^*_1) de una placa de prueba, recubierta con una laca base blanca y la laca transparente que va a examinarse. Todas las mediciones de brillantez se midieron con un espectrofotómetro de uso comercial Bykmac i (apertura de medición de 23 mm) de la empresa BYK i, habiéndose usado el valor L^* del ángulo de 45° para la recopilación de datos.

15 Una suspensión de prueba que consta del 0,5 % en peso de negro de humo (empresa Holbein Works), el 0,2 % en peso de ocre amarillo (empresa Holbein Works), el 1,3 % en peso de polvo JIS Z 8901 (grado 8) y el 98,0 % en peso de agua se aplicaron con una pistola Airspray (apertura de boquilla de 1,3 mm, aire comprimido $9,8 \times 10^4$ Pa, velocidad de descarga 70 ± 3 cm³/min, distancia hasta la muestra 300 mm) en una ronda (1 ronda/s) sobre la muestra. A continuación, la muestra se secó en una cámara climática a 90 °C durante 10 minutos. El proceso de pulverización de la suspensión de prueba con la etapa de secado posterior se llevó a cabo 8 veces más, habiéndose llevado a cabo respectivamente 5 rondas (1 ronda/s) por repetición. Luego se registró el valor de brillantez L^* de la placa de prueba sucia (L^*_2).

20 Con un chorro de agua-vapor (aire comprimido $9,8 \times 10^6$ Pa, velocidad de descarga 70 ± 3 cm³/min), la placa de prueba se limpió en 10 rondas (1 ronda/s) y se secó con aire comprimido. El valor de brillantez L^* se midió nuevamente (L^*_3).

La diferencia entre los valores de brillantez ΔL^* que pueden formarse a partir de los valores de brillantez colorimétricos L^*_1 , L^*_2 , y L^*_3 individuales permite una comparación de las resistencias a la suciedad (ΔL^*_{1-2}) así como las efectividades de las propiedades de (auto)limpieza (ΔL^*_{1-3}) de los recubrimientos examinados.

Ejemplo de preparación de poliacrilato (A1) y poliacrilato (A2)

25 En un recipiente de acero inoxidable de 4 litros de doble pared, calentable mediante termostato de circulación de aceite, equipado con termómetro, agitador de ancla, 2 embudos de goteo y condensador de reflujo, se dispone un disolvente orgánico adecuado para la polimerización. En uno de los embudos de goteo, se dispone la mezcla de monómeros correspondientemente a las indicaciones de la tabla 1, en el segundo embudo de goteo se dispone la solución de iniciador, que contiene un iniciador adecuado (por regla general, un peróxido). La carga inicial se calienta a una temperatura de polimerización de 140 °C. Después de alcanzar la temperatura de polimerización, se inicia en primer lugar la alimentación del iniciador. La alimentación del monómero (duración 240 minutos) se inicia 15 minutos después del comienzo de la alimentación del iniciador. La alimentación del iniciador se ajusta de manera que marche en inercia durante 30 minutos más después de que haya finalizado la alimentación del monómero. Una vez finalizada la alimentación del iniciador, la mezcla se agita durante 2 horas más a 140 °C y a continuación se enfría a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla de reacción se ajusta al contenido de sólidos indicado en la tabla 1 con el disolvente orgánico.

Tabla 1: Composición y características del poliacrilato (A1) y poliacrilato (A2)

	Poliacrilato A1	Poliacrilato A2
Componente	Partes en peso	Partes en peso
Estireno	8,0	
Metacrilato de n-butilo	8,0	
Ácido acrílico	0,6	
Acrilato de 4-hidroxibutilo	12,0	
Acrilato de 2-hidroxietilo	12,0	22
Acrilato de n-butilo	19,0	
Acrilato de etilhexilo		38
Contenido de sólidos 1 h 150 °C	65 %	65 %
Índice de acidez [mg KOH/g]	8-12	0-3
Índice de OH [mg KOH/g]	175	175

(continuación)

	Poliacrilato A1	Poliacrilato A2
Componente	Partes en peso	Partes en peso
Tg [°C] ¹⁾	-13	-45
Explicaciones de la tabla 1: ¹⁾ La temperatura de transición vítrea Tg se midió utilizando las medidas DSC descritas anteriormente según la norma DIN EN ISO 11357-2.		

Ejemplo de preparación de las pinturas concentradas (S1) y (S2)

Para preparar las pinturas concentradas (S1) y (S2), los componentes enumerados en la tabla 2 se pesan en el orden predeterminado en un recipiente adecuado y se mezclan intensamente entre sí.

Tabla 2: Composición de las pinturas concentradas (S1) y (S2)

	Pintura concentrada S1	Pintura concentrada S2
Componente	Partes en peso	Partes en peso
Poliacrilato A1	75	40
Poliacrilato A2		35
Tinuvin 384 ¹⁾	1,5	1,5
Tinuvin 292 ²⁾	1,5	1,5
Byk 325 ³⁾	0,2	0,2
Acetato de butilo	19,5	19,5
Nacure 4167 ⁴⁾	2,3	2,3
Explicaciones de la tabla 2: ¹⁾ Tinuvin® 384 = fotoestabilizador de uso comercial a base de un benzotriazol, empresa BASF S.E. ²⁾ Tinuvin® 292 = fotoestabilizador de uso comercial a base de una amina estéricamente impedida, empresa BASF S.E. ³⁾ Byk 325 = polimetilalquilsiloxano de uso comercial modificado con poliéter, empresa Byk Chemie ⁴⁾ Nacure® 4167 = catalizador de uso comercial a base de un éster parcial de ácido fosfórico bloqueado con amina, empresa King Industries, porcentaje no volátil 25 %		

5 Ejemplo de preparación de los agentes de curado (H1) a (H4)

La siguiente prescripción se aplica a la preparación de agentes de curado (H1) a (H4). Se realiza siguiendo el ejemplo de la prescripción del documento WO2012/168014 A1, pág. 32, líneas 4-27 en este caso explícitamente para el agente de curado (H1). Las relaciones de porcentaje y componentes correspondientes para los agentes de curado (H2) a (H4) pueden deducirse de la tabla 3.

- 10 En un recipiente de reacción se disponen 39 partes en peso de 1,6-diisocianato de hexametil trimetoxisilil]propil]butilamina (Dynasylan® 1189, empresa Evonik) y 20 partes en peso de bis-[3-(trimetoxisilil]propil]ammina (Dynasylan® 1124, empresa Evonik) de manera que no se exceda una temperatura de 50-
 15 60 °C. La mezcla de reacción se agita hasta que el valor NCO determinado mediante valoración haya alcanzado el valor NCO calculado teóricamente del 5,9 % en peso para una conversión completa de las aminas que contienen grupos silano. A continuación, se añaden 3,0 partes en peso de diisocianato de isoforona trimetoxisilil]propil]ammina (Dynasylan® Z4470, al 70 % en disolvente nafta, empresa Covestro). La mezcla así obtenida presenta un valor NCO del 6,1 % en peso y un contenido de sólidos teórico del 63 % en peso.

20

Tabla 3: Composición de los agentes de curado (H1) a (H4)

	Agente de curado (H1)	Agente de curado (H2)	Agente de curado (H3)	Agente de curado (H4)
Componente	Partes en peso			
Desmodur® N3300	39	26	25	41
Acetato de butilo	36	6	7	36
Dynasylan® 1189	2			2
Dynasylan® 1124	20			20
Desmodur® Z4470	3		3	
Valor NCO (% en peso)	6,1	17,7	16,6	6,2
Contenido de sólidos (teórico) (% en peso)	63	81,3	77,4	63,6

Formulación del agente de recubrimiento de acuerdo con la invención EB1 y de los agentes de recubrimiento comparativos VB1 a VB11, así como de los recubrimientos producidos a partir de los mismos del ejemplo de acuerdo con la invención E1 y de los ejemplos comparativos V1 a V11.

5 Para la preparación de los agentes de recubrimiento, se mezcla intensamente pintura concentrada (S1) o (S2), con o sin adición del siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D) que se va a utilizarse de acuerdo con la invención o un siloxano comparativo (siloxano hidroxifuncional), con uno de los agentes de curado (H1) a (H4) 1:1 (m:m) en un recipiente adecuado.

10 Mediante una combinación adecuada de pintura concentrada (S1) o (S2) con uno de los agentes de curado (H1) a (H4), se obtienen recubrimientos con una densidad de reticulación alta o baja y Tg alta o baja a partir de los agentes de recubrimiento EB1 y VB1 a VB11 correspondientes. El agente de recubrimiento EB1 de acuerdo con la invención, preparado a partir de pintura concentrada (S1) y agente de curado (H1) mediante la adición de un siloxano con funcionalidad alcoxisililo a la pintura concentrada (S1), posee una alta densidad de reticulación y una alta Tg. Las composiciones de los agentes de recubrimiento están representadas en la tabla 4.

15 **Tabla 4: Composición de los agentes de recubrimiento EB1 y VB1 a VB11, así como indicaciones con respecto a la temperatura de transición vítrea (Tg) y la densidad de reticulación de los recubrimientos E1 y V1 a V11 preparados a partir de los agentes de recubrimiento.**

Componente	Pintura concentrada	KR-410 ¹⁾	KF-6000 ²⁾	Agente de curado	Tg (°C) ³⁾	Densidad de reticulación (Pa) *10 ⁷ ⁴⁾
Tg alta, densidad de reticulación alta:						
VB1	S1			H1	83	4,9
EB1	S1	0,5		H1	83	4,9
VB2	S1		0,5	H1	83	4,9
Tg baja, densidad de reticulación baja:						
VB3	S2			H2	59	2,0
VB4	S2	0,5		H2	59	2,0
VB5	S2		0,5	H2	59	2,0
Tg alta, densidad de reticulación baja:						
VB6	S1			H3	79	2,0
VB7	S1	0,5		H3	79	2,0
VB8	S1		0,5	H3	79	2,0

(continuación)

Componente	Pintura concentrada	KR-410 ¹⁾	KF-6000 ²⁾	Agente de curado	Tg (°C) ³⁾	Densidad de reticulación (Pa) *10 ⁷ ⁴⁾
Tg baja, densidad de reticulación alta:						
VB9	S2			H4	62	5,2
VB10	S2	0,5		H4	62	5,2
Tg baja, densidad de reticulación alta:						
VB11	S2		0,5	H4	62	5,2
Explicaciones de la tabla 4: ¹⁾ KR-410 = siloxano con funcionalidad alcoxisililo lineal, empresa Shin-Etsu ²⁾ KF-6000 = siloxano hidroxifuncional lineal, empresa Shin-Etsu ³⁾ Tg = temperatura de transición vítrea, medida con ayuda de mediciones DSC según la norma DIN-EN-ISO 11357-2 ⁴⁾ Densidad de reticulación, medido mediante XLD. El valor indicado corresponde a E'min.						

Los recubrimientos de los ejemplos E1 y V1 a V11 se obtienen a partir de los agentes de recubrimiento EB1 y VB1 a VB11 mediante aplicación con una pistola de copa de flujo sobre chapas de fondo de 40 x 40 cm. que están recubiertas previamente con una laca de base de agua curada negra, después del secado al horno durante 20 minutos a 140 °C en un espesor de capa objetivo seco de 35-45 µm.

- 5 La superficie de los recubrimientos se evaluó midiendo el brillo en un ángulo de 20° con una abrillantadora de uso comercial y mediante inspección visual de defectos (por ejemplo, cráteres) y apariencia.

La resistencia al rayado de las superficies secas de los recubrimientos resultantes se determinó con ayuda de la prueba de Crockmeter, siguiendo el ejemplo de la norma EN ISO 105-X12 con 10 carreras dobles y fuerza de contacto de 9N con papel abrasivo de 9 µm (3M™ Wetordry™ 281Q) determinando posteriormente el brillo residual a 20° con una abrillantadora de uso comercial, sin reflujo.

10

La capacidad de resistencia de un recubrimiento frente a la formación de grietas y/o desprendimiento de un sustrato metálico se determina mediante un ensayo de profundidad según la norma DIN EN ISO 1520; representa asimismo con ello una medida de la flexibilidad del recubrimiento. A este respecto, la profundidad de penetración se indica en mm y debería encontrarse por encima de 6 mm en el sector OEM.

15

La resistencia a la suciedad y las propiedades de (auto)limpieza, así como la energía superficial de los recubrimientos, se determinaron como se ha descrito anteriormente. En este caso, se indican el cambio del valor de brillantez colorimétrico L*₁ antes del ensuciamiento en comparación con el valor de brillantez L*₂ después del ensuciamiento (ΔL*₁₋₂) y el cambio del valor de brillantez colorimétrico L*₁ antes del ensuciamiento en comparación con el recubrimiento L* limpiado con un chorro de vapor después del ensuciamiento previo L*₃(ΔL*₁₋₃).

20

Los resultados de las pruebas de los recubrimientos E1 y V1 a V11 están expuestos en la tabla 5.

Tabla 5: Resultados de la resistencia al rayado, la embutición, las propiedades de suciedad y de (auto)limpieza, así como la energía superficial de los recubrimientos E1 y V1 a V11.

Ej.	Cráteres/defectos superficiales	Brillo 20°	Brillo residual 20° (%)	Embutición (mm)	Δ L* ₁₋₂	Δ L* ₁₋₃	Energía superficial (mJ/m ²)
Tg alta, densidad de reticulación alta:							
V1	OK	88	73	6,3	41,3	5,0	39,1
E1	OK	86	77	6,6	22,9	-0,7	21,0
V2	OK	86	71	6,6	27,6	1,8	23,3
Tg baja, densidad de reticulación baja:							
V3	OK	87	40	7,7	83,4	13,3	37,5
V4	OK	85	44	7,5	70,9	3,9	20,3

(continuación)

Ej.	Cráteres/defectos superficiales	Brillo 20°	Brillo residual 20° (%)	Embutición (mm)	ΔL^{*}_{1-2}	ΔL^{*}_{1-3}	Energía superficial (mJ/m ²)
Tg baja, densidad de reticulación baja:							
V5	OK	87	39	7,6	68,3	9,6	22,6
Tg alta, densidad de reticulación baja:							
V6	OK	88	35	7,2	53,8	3,9	41,6
V7	OK	85	40	7,0	48,3	1,6	22,4
V8	OK	86	34	7,0	75,9	4,9	24,0
Tg baja, densidad de reticulación alta:							
V9	OK	89	77	6,4	75,2	5,2	38,7
V10	OK	87	78	6,6	57,6	0,1	20,9
V11	OK	87	75	6,4	58,3	3,7	27,2

Adicionalmente, se examinaron la resistencia a la suciedad y las propiedades de (auto)limpieza, así como la energía superficial de los ejemplos con alta Tg y alta densidad de reticulación (E1, V1 y V2) después del esfuerzo por exposición a la intemperie. Para ello, las placas de muestra con los recubrimientos E1, V1 y V2 se expusieron a la intemperie en una vitrina directa (exposición al exterior) en un ángulo de 5° durante 4 meses. A continuación, se llevaron a cabo de nuevo las investigaciones en cuanto a la resistencia a la suciedad, la (auto)limpieza y la energía de la superficie para estas placas de muestra. Los resultados están representados en la tabla 6.

Tabla 6: Resultados de las propiedades de suciedad y de (auto)limpieza, así como la energía superficial de los recubrimientos E1, V1 y V2 después de 4 meses de exposición al exterior.

Ej.	ΔL^{*}_{1-2}	ΔL^{*}_{1-3}	Energía superficial (mJ/m ²)
V1	54,7	10,0	41,3
E1	38,9	6,1	26,1
V2	52,7	8,9	39,2

Los resultados corroboran que únicamente el agente de recubrimiento de acuerdo con la invención EB1 da como resultado un recubrimiento E1 que posee una excelente resistencia a la suciedad, buenas propiedades de (auto)limpieza, incluso después del esfuerzo por exposición a la intemperie, así como una buena flexibilidad sin que sufra la resistencia al rayado o la impresión visual del recubrimiento.

Sorprendentemente, se ha descubierto que una reducción general de la energía superficial no es suficiente para mantener las excelentes resistencias a la suciedad del recubrimiento E1, incluso después del esfuerzo por exposición a la intemperie, pues, como demuestran las resistencias a la suciedad de los recubrimientos comparativos V4, V7, V10 con siloxano con funcionalidad alcoxisililo o los recubrimientos comparativos V2, V5, V8 y V11 con siloxano hidroxifuncional, la exclusiva reducción de la energía superficial del recubrimiento no es suficiente para mantener las excelentes resistencias a la suciedad y propiedades de (auto)limpieza del recubrimiento E1.

Cuando se consideran las resistencias a la suciedad, así, cuando se comparan los valores de brillantez L* antes y después del ensuciamiento (ΔL^{*}_{1-2}), se demuestra un comportamiento significativamente mejor de los recubrimientos modificados con siloxanos con funcionalidad alcoxisililo (tabla 5, E1, V4, V7, V10) en comparación con los recubrimientos modificados con siloxanos hidroxifuncionales (tabla 5, V2, V5, V8, V11) y en particular en comparación con los recubrimientos no modificados (tabla 5, V1, V3, V6, V9).

Se demuestra además que únicamente una alta densidad de reticulación y una alta Tg con o sin la adición de un siloxano no de acuerdo con la invención no son suficientes para lograr los excelentes resultados del ejemplo de acuerdo con la invención (compárese el ejemplo E1 con V1 y V2, tabla 5, tabla 6).

Así, en todos los ejemplos se demuestra que solo la combinación de agregar un siloxano con funcionalidad alcoxisililo y un porcentaje suficientemente alto de aglutinantes con alta Tg a agentes de recubrimientos da como resultado recubrimientos que, además de mantener los requisitos exigidos en principio a lacas transparentes,

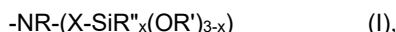
también poseen una excelente resistencia a la suciedad.

- 5 Las propiedades de (auto)limpieza del recubrimiento E1, expresado por el valor (ΔL^{*}_{1-3}), son asimismo excelentes, habiéndose logrado asimismo muy buenos resultados con recubrimientos que poseen una alta Tg y baja densidad de reticulación o una baja Tg con alta densidad de reticulación (cf. la tabla 5, V7 y V10). Sin embargo, estos recubrimientos muestran claramente resistencias a la suciedad que necesitan mejoras. En el ejemplo de acuerdo con la invención E1, la diferencia de la brillantez antes y después de la limpieza (ΔL^{*}_{1-3}) es incluso negativa, lo cual indicaría una mayor brillantez de la placa de muestra después de la limpieza que antes del ensuciamiento. Esta diferencia puede indicar una ligera contaminación de la placa de muestra, por ejemplo, por polvo o huellas digitales, antes del ensuciamiento de la placa de muestra llevado a cabo selectivamente.
- 10 Solo el recubrimiento de acuerdo con la invención E1 conserva una excelente resistencia a la suciedad y buenas propiedades de (auto)limpieza incluso después de la exposición a la intemperie, que, aunque resultan algo más bajas que antes de la exposición a la intemperie, aún se encuentran en términos cualitativos, precisamente en el caso del ensuciamiento, considerablemente por delante de los recubrimientos de comparación. Por el contrario, se pierden las propiedades ventajosas del siloxano los hidroxifuncional no de acuerdo con la invención en cuanto a la
- 15 resistencia a la suciedad y la (auto)limpieza en comparación con recubrimientos no modificados después de la exposición a la intemperie (compárese la tabla 6, V1 y V2).

REIVINDICACIONES

1. Agente de recubrimiento no acuoso que contiene:

(A) al menos un compuesto que contiene grupos hidroxilo (A) con un índice de hidroxilo de 100 a 400 mg de KOH/g y una Tg > -35 °C, medido de acuerdo con la descripción, que está contenido hasta al menos el 25 % en peso, con respecto al porcentaje de aglutinante del agente de recubrimiento,
 (B) al menos un compuesto que contiene grupos isocianato (B) con grupos isocianato libres o bloqueados, presentando el componente (B) al menos una unidad estructural de la fórmula (I)



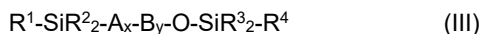
y/o al menos una unidad estructural de la fórmula (II)



con

R = hidrógeno, alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por grupos de oxígeno, de azufre o NRa de no adyacentes, con Ra = alquilo, cicloalquilo, arilo o aralquilo,
 R' = hidrógeno, alquilo o cicloalquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por grupos de oxígeno, de azufre o NRa de no adyacentes,
 X, X' = alquilenos o restos cicloalquilenos lineales y/o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono,
 Rⁿ = alquilo, cicloalquilo, arilo, o aralquilo, pudiendo estar interrumpida la cadena de carbono por grupos de oxígeno, de azufre o NRa de no adyacentes,
 n = 0 a 2, m = 0 a 2, m+n = 2 así como x, y = 0 a 2,

y
 (C) al menos un catalizador (C) para la reticulación de grupos silano, **caracterizado por que** además está contenido
 (D) al menos un siloxano con funcionalidad alcoxisililo de la fórmula (III)



en donde

A es un grupo $-\text{[O}-\text{SiR}^5_2\text{]-}$ y B es un grupo $-\text{[O}-\text{SiR}^6\text{R}^7\text{]-}$,
 R², R³, R⁵, y R⁶ son, independientemente entre sí, grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 4 átomos de carbono,
 R¹, R⁴, y R⁷ son, independientemente entre sí, un grupo $-\text{L}-\text{R}^8$,
 en donde L = un grupo alquilo lineal o ramificado de 2 enlaces y
 R⁸ = H o $-\text{Si}(\text{R}^9)_z(\text{OR}^{10})_{3-z}$ con R⁹, R¹⁰ = un grupo alquilo lineal o ramificado con 1-4 átomos de carbono y z = 0, 1, o 2, preferentemente z = 0, con la especificación de que al menos uno de los restos R¹ o R⁴ y/o al menos un grupo B incluya un grupo R⁸ = $-\text{Si}(\text{R}^9)_z(\text{OR}^{10})_{3-z}$,
 x represente independientemente un número entero de 1-20,
 y represente independientemente un número entero de 0-10,
 siendo preferentemente x+y ≤ 20.

2. Agente de recubrimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** es un agente de recubrimiento de dos componentes y el siloxano con funcionalidad alcoxisililo (D) está contenido en el componente de agente de recubrimiento que contiene el compuesto (A).

3. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado por que** R², R³ y R⁵, independientemente entre sí, son un metilo y/o etilo, preferentemente un metilo, R¹ y R⁴, independientemente entre sí, son un grupo $-\text{L}-\text{R}^8$, en donde L = un grupo alquilo lineal o ramificado de 2 enlaces, preferentemente etileno, y R⁹ = $-\text{Si}(\text{R}^9)_z(\text{OR}^{10})_{3-z}$ con R⁹, R¹⁰ = un grupo alquilo lineal o ramificado con 1-4 átomos de carbono y z = 0, 1, o 2, preferentemente z = 0, y y = 0.

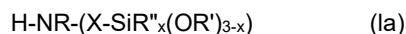
4. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** no están contenidos compuestos que contienen flúor, que conducen a una hidrofobización del recubrimiento resultante.

5. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** como compuesto que contiene grupos polihidroxilo (A) está contenida al menos una resina de poli(met)acrilato con un índice de OH de 100

a 300 mg de KOH/g, preferentemente de 150 a 200 mg de KOH/g, y una temperatura de transición vítrea de -35 a 100 °C, en particular de -35 a 20 °C, (medido por medio de mediciones DSC según la norma DIN-EN-ISO 11357-2).

6. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el agente de recubrimiento contiene al menos un catalizador que contiene fósforo y que contiene nitrógeno (C).

5 7. Agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el compuesto (B) se ha preparado por que se han hecho reaccionar poliisocianatos y/o sus trímeros de isocianurato y/o sus dímeros de alofanato y/o sus dímeros de biuret y/o sus dímeros de uretdiona con al menos un compuesto de la fórmula (Ia)



y/o con al menos un compuesto de la fórmula (IIa)



teniendo los sustituyentes el significado mencionado en la reivindicación 1.

8. Procedimiento para la producción de recubrimientos en el que se aplica un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 sobre un sustrato dado el caso recubierto previamente.

15 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado por que** se utiliza para la producción de un recubrimiento, en particular de un recubrimiento de laca transparente, para la pintura en serie de automóviles, la pintura de piezas adosadas de automóviles y/o vehículos comerciales y la pintura de reparación de automóviles.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado por que** se aplica una laca base pigmentada y luego un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8 sobre un sustrato dado el caso pretratado y dado el caso recubierto previamente.

20 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado por que**, después de la aplicación de la capa de laca base pigmentada, la laca base aplicada se seca en primer lugar a temperaturas de 20 a 80 °C y, después de la aplicación del agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, se cura a temperaturas de 20 a 200 °C, preferentemente de 60 a 150 °C, durante un tiempo de un minuto hasta 10 horas.

25 12. Uso de un agente de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7 para mejorar la resistencia a la suciedad y las propiedades de (auto)limpieza de recubrimientos, en particular de recubrimientos de laca transparente.

13. Recubrimiento, que puede producirse según un procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11.

14. Recubrimiento según la reivindicación 13, **caracterizado por que** posee una temperatura de transición vítrea (T_g) > 70 °C y una densidad de reticulación > 3,0x10⁷ Pa.

30 15. Recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, **caracterizado por que** posee una resistencia a la suciedad de ΔL*₁₋₂ < 30, preferentemente ΔL*₁₋₂ < 25, definiendo ΔL*₁₋₂ la diferencia del valor de brillantez colorimétrico L* antes (L*₁) y después (L*₂) del ensuciamiento de una placa de muestra sobre la cual se ha aplicado y curado un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.

35 16. Recubrimiento multicapa que proporciona efecto y/o color que comprende al menos una capa de laca base pigmentada y al menos una capa de laca transparente dispuesta encima, **caracterizado por que** la capa de laca transparente se ha producido a partir de un agente de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.