



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 297**

51 Int. Cl.:
C09D 5/02 (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01)
C09D 151/08 (2006.01)
C09D 175/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01976182 .4**
86 Fecha de presentación : **04.09.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1315778**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2003**

54 Título: **Procedimiento para la producción de lacados de coloración y/o de efecto decorativo.**

30 Prioridad: **04.09.2000 DE 100 43 405**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2007

73 Titular/es: **BASF Coatings AG.**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

72 Inventor/es: **Wegner, Egon;**
Lüer, Ingo;
Schwarte, Stephan y
Jansing, Frank

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 282 297 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).

ES 2 282 297 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de lacados de coloración y/o de efecto decorativo.

5 La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la producción de lacados de coloración y/o de efecto decorativo.

10 Las solicitudes de patente EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576 A1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A1, EP 0 228 003 A1, EP 0 397 806 A1, EP 0 574 417 A1, EP 0 531 510 A1, EP 0 581 211 A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454 A1, DE-A-43 28 092 A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737 A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234 361 A1, EP 0 543 817 A1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 536 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0 596 461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1, EP 0 496 205 A1, EP 0 358 979 A1, EP 469 389 A1, DE 24 46 442 A1, DE 34 09 080 A1, DE 195 47 944 A1, DE 197 41 554.7 A1 o EP 0 817 684, columna 5, renglones 31 a 45, dan a conocer procedimientos para la producción de lacados de coloración y/o de efecto decorativo a partir de lacas base acuosas y de lacas cubrientes lisas acuosas de coloración y/o de efecto decorativo y también de las lacas base acuosas y las lacas cubrientes lisas acuosas correspondientes.

15 Las lacas base acuosas y las lacas cubrientes lisas acuosas conocidas producen lacados multicapa y lacados cubrientes lisos de coloración y/o de efecto decorativo con una magnífica calidad óptica y presentan una excelente adherencia entre capas.

20 Normalmente, los lacados base acuosos de los lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo tienen un espesor de 7 a 20 μm . En muchos casos sería deseable aplicar las lacas base acuosas con un mayor espesor de capa con el fin de obtener efectos ópticos especiales. Sin embargo, en este caso los lacados base acuosos tienden a formar burbujas que ópticamente resultan especialmente molestas y dan la impresión de un lacado de baja calidad. Lo mismo se puede aplicar a la utilización de las lacas acuosas conocidas como lacas cubrientes lisas.

25 El objetivo de la presente invención consiste en descubrir un nuevo procedimiento para la producción de lacados de coloración y/o de efecto decorativo que no presente las desventajas del estado actual de la técnica, sino que, como mínimo manteniendo - si no mejorando - el perfil de propiedades logrado hasta la fecha de los lacados de coloración y/o de efecto decorativo, permita la producción de lacados base acuosos y de lacados cubrientes lisos libres de burbujas también con mayores espesores de capa.

30 En consecuencia se descubrió el nuevo procedimiento para la producción de un lacado de coloración y/o de efecto decorativo sobre un sustrato imprimado o no imprimado mediante

35 (I) la aplicación de como mínimo una laca cubriente lisa acuosa de coloración y/o de efecto decorativo sobre el sustrato, con lo que se obtiene como mínimo una capa de laca cubriente lisa; y

40 (II) el endurecimiento de la capa de laca cubriente lisa acuosa, con lo que se obtiene un lacado cubriente liso de coloración y/o de efecto decorativo;

o como alternativa mediante

45 (I) la aplicación de como mínimo una laca base acuosa de coloración y/o de efecto decorativo sobre el sustrato, con lo que se obtiene como mínimo una capa de laca base acuosa;

(II) la ventilación y/o secado de la capa o capas de laca base acuosa sin endurecerlas por completo;

50 (IV) la aplicación de como mínimo una laca transparente sobre la capa de laca base acuosa, con lo que se obtiene como mínimo una capa de laca transparente; y

55 (V) el endurecimiento conjunto de la capa o capas de laca base acuosa y la capa o capas de laca transparente, con lo que se obtiene un lacado multicapa de coloración y/o de efecto decorativo;

donde

60 (a) se utiliza como mínimo una laca cubriente lisa acuosa o una laca base acuosa de coloración y/o de efecto decorativo que no contiene pigmentos de copos metálicos y que, después del endurecimiento, produce un lacado cubriente liso o un lacado base acuoso de coloración y/o de efecto decorativo que presenta una permeabilidad al vapor de agua $\delta_{60^\circ\text{C}} > 6,0 \text{ mg/h}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$ o $\delta_{60^\circ\text{C}} > 286,4 \text{ g}\cdot 100 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$, siendo d igual a la unidad de tiempo "día"; o

65 (b) se utiliza como mínimo una laca cubriente lisa acuosa o una laca base acuosa de efecto decorativo o de coloración y efecto decorativo que contiene pigmentos de copos metálicos y que, después del endurecimiento, produce un lacado cubriente liso o un lacado base acuoso de coloración y/o de efecto decorativo que presenta una permeabilidad al vapor de agua $\delta_{60^\circ\text{C}} > 4,0 \text{ mg/h}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$ o $\delta_{60^\circ\text{C}} > 190,92 \text{ g}\cdot 100 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

ES 2 282 297 T3

El nuevo procedimiento para la producción de un lacado de coloración y/o de efecto decorativo sobre un sustrato imprimado o no imprimado se denominará en lo sucesivo “procedimiento según la invención”.

5 En vista del estado actual de la técnica resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que el objetivo que sirve de base a la presente invención se pudiera resolver con ayuda del procedimiento según la invención. Sobre todo sorprendió que precisamente la permeabilidad al vapor de agua, que desempeña un papel esencial en la técnica de membrana, fuera decisiva para la solución del problema de formación de burbujas. Esto resultó particularmente sorprendente teniendo en cuenta que la técnica de membrana es completamente ajena al campo técnico en cuestión.

10 El procedimiento según la invención sirve para producir lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo sobre sustratos imprimados o no imprimados.

15 Como sustratos entran en consideración todas las superficies lacables que no se deterioren por el endurecimiento de los lacados que se encuentran sobre ellas mediante la aplicación de calor y/o de radiación actínica.

Sustratos adecuados son, por ejemplo, metales, plásticos, madera, cerámica, piedra, material textil, materiales compuestos de fibras, cuero, vidrio, fibras de vidrio, lana de vidrio y lana mineral, materiales de construcción aglomerados con minerales y resina como placas de yeso y cemento o tejas, y también elementos compuestos de estos materiales.

20 Por consiguiente, el procedimiento según la invención es adecuado preferentemente para el lacado de interiores y exteriores de edificios, de muebles, puertas y ventanas, para el lacado en serie y de reparación de automóviles y en el lacado industrial, incluyendo *coil coating* (revestimiento de bobinas), *container coating* (revestimiento de contenedores) y la impregnación o revestimiento de componentes electrotécnicos. En el marco de los lacados industriales es adecuado para el lacado de prácticamente todos los elementos de uso privado o industrial como radiadores, aparatos domésticos, piezas pequeñas de metal como tornillos y tuercas, tapacubos, llantas, embalajes o componentes electrotécnicos como devanados de motor o de transformador. No obstante, el procedimiento según la invención es adecuado sobre todo para el lacado en serie y de reparación de automóviles.

30 En caso de sustratos conductores eléctricos se pueden emplear las imprimaciones producidas de forma habitual y conocida a partir de lacas de inmersión electroforética (ETL). Para ello entran en consideración lacas de inmersión electroforética tanto anódicas (ATL) como catódicas (CTL), pero principalmente CTL. En el caso de los metales, el sustrato también puede haber sido sometido a un tratamiento superficial, por ejemplo una galvanización o una fosfatación o anodización.

35 Principalmente en el lacado en serie de automóviles, sobre el lacado de inmersión electroforética (ETL) totalmente endurecido o sólo seco se aplica un material de carga o una imprimación protectora contra golpes de piedras. Esta capa de laca se endurece por completo bien de forma independiente o bien junto con la capa de laca de inmersión electroforética subyacente. La capa de material de carga aplicada también se puede someter únicamente a un secado o endurecimiento parcial, para endurecerla después por completo junto con las capas de laca aplicadas sobre ella y en caso dado con la capa de inmersión electroforética subyacente (procedimiento húmedo-sobre-húmedo ampliado). En el marco de la presente invención, el concepto “imprimación” también incluye la combinación del lacado de inmersión electroforética y el lacado de material de carga o imprimación protectora contra golpes de piedras.

45 En la solicitud de patente japonesa 1975-142501 (publicación para información de solicitud de patente japonesa JP 52-065534 A2, Chemical Abstracts Referat n° 87: 137427) o en las patentes US 4,375,498 A1, US 4,537,926 A1, US 4,761,212 A1, EP 0 529 335 A1, DE 41 25 459 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 074 634 A1, EP 0 505 445 A1, DE 42 35 778 A1, EP 0 646 420 A1, EP 0 639 660 A1, EP 0 817 648 A1, DE 195 12 017 C1, EP 0 192 113 A2, DE 41 26 476 A1 o WO 98/07794 se describen ejemplos de lacas de inmersión electroforética adecuadas y, en caso dado, de procedimientos húmedo-sobre-húmedo. Normalmente, los lacados de inmersión electroforética producidos con ellas tienen un espesor de 5 a 70, preferentemente de 7 a 65, preferiblemente de 9 a 60, en especial de 11 a 55, de forma totalmente preferente de 13 a 50 y en particular de 15 a 45 μm .

50 Por ejemplo en las patentes y solicitudes de patente EP 0 427 028 A1, DE 41 42 816 A1, DE 38 05 629 C1, DE 31 08 861 C2 o DE 195 04 947 A1 se describen ejemplos de lacados de carga e imprimaciones protectoras contra golpes de piedra adecuados. Normalmente tienen un espesor de 10 a 100, preferentemente de 11 a 95, preferiblemente de 12 a 90, en especial de 13 a 85, de forma totalmente preferente de 14 a 80 y en particular de 15 a 75 μm .

60 Otros sustratos adecuados son, por ejemplo, elementos de plástico, imprimados o no imprimados, de ABS, AM-MA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM y UP (abreviaturas según DIN 7728T1), mezclas poliméricas de estos plásticos, plásticos modificados o plásticos reforzados con fibras. En caso de superficies de sustrato no funcionalizadas y/o apolares, antes de ser revestidas éstas se pueden someter a un tratamiento previo de forma conocida como plasma o llameado, o se pueden proveer de una hidroimprimación.

65 En una primera variante del procedimiento según la invención, en el primer paso se aplica como mínimo una laca cubriente lisa acuosa de coloración y/o de efecto decorativo sobre el sustrato, con lo que se obtiene como mínimo una capa de laca cubriente lisa.

ES 2 282 297 T3

En una segunda variante del procedimiento según la invención, en el primer paso se aplica como mínimo una laca base acuosa de coloración y/o de efecto decorativo sobre el sustrato, con lo que se obtiene como mínimo una capa de laca base acuosa.

5 Tanto la laca cubriente lisa acuosa como la capa de laca base acuosa son endurecibles físicamente, térmicamente o térmicamente y con radiación actínica.

En el marco de la presente invención, el concepto “endurecimiento físico” se refiere al endurecimiento de una capa de laca cubriente lisa o de una capa de laca base acuosa mediante formación de película, teniendo lugar la
10 reticulación dentro del revestimiento a través de la formación de enlaces de las moléculas poliméricas de los ligantes (con respecto a este concepto, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Bindemittel”, páginas 73 y 74). O la formación de película tiene lugar debido a la coalescencia de las partículas del ligante (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Härtung”, páginas 274 y 275). Normalmente para ello no se requiere ningún reticulante. En caso dado, el
15 endurecimiento físico se puede apoyar mediante oxígeno atmosférico, con calor o por irradiación con radiación actínica.

Las lacas cubrientes lisas acuosas o las lacas base acuosas endurecibles térmicamente pueden ser autorreticulables o reticulables por reticulación externa.

En el marco de la presente invención, el concepto “autorreticulable” designa la propiedad de un ligante para experimentar reacciones de reticulación consigo mismo. Para ello es necesario que los ligantes contengan grupos funcionales reactivos complementarios que reaccionen entre sí provocando la reticulación. O los ligantes contienen grupos funcionales reactivos que reaccionan “consigo mismo”. En cambio, con el concepto “reticulable por reticulación externa” se designan aquellas lacas cubrientes lisas o lacas base acuosas en las que uno de los tipos de grupos funcionales reactivos complementarios se encuentra en el ligante y el otro tipo se encuentra en un endurecedor o reticulante. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Härtung”, páginas 274 a 276, en particular página 275, parte inferior.

30 Las lacas cubrientes lisas acuosas y lacas base acuosas pueden ser endurecibles térmicamente y con radiación actínica.

El endurecimiento con radiación actínica tiene lugar a través de grupos que contienen enlaces activables con radiación actínica. En el marco de la presente invención, por radiación actínica se ha de entender radiación electromagnética como luz visible, radiación UV o radiación X, en particular radiación UV; y radiación corpuscular como haz electrónico.

Si en una laca cubriente lisa o laca base acuosa se utilizan conjuntamente el endurecimiento térmico y el endurecimiento con radiación actínica, también se habla de “*dual cure*” y de “laca cubriente lisa o laca base acuosa *dual cure*”.

Las lacas cubrientes lisas acuosas y las lacas bases acuosas endurecibles térmicamente o térmicamente y con radiación actínica pueden ser sistemas de uno, dos o más componentes.

En el marco de la presente invención, por el concepto “sistema de un componente” se ha de entender una laca cubriente lisa o una laca base acuosa en la que el ligante y el reticulante se encuentran juntos en el material de revestimiento. Para ello es necesario que los dos ingredientes no se reticulen entre sí hasta alcanzar altas temperaturas y/o hasta que sean irradiados con radiación actínica. Los sistemas de un componente se utilizan sobre todo en el lacado en serie de automóviles.

En cambio, por el concepto “sistema de dos o más componentes” se ha de entender una laca cubriente lisa o una laca base acuosa en la que el reticulante, debido a su alta reactividad, se ha de conservar separado de los demás ingredientes del material de revestimiento y no se añade a éstos hasta poco antes de su utilización. Los sistemas de dos o más componentes se utilizan sobre todo en el lacado de reparación de automóviles.

Algunas lacas cubrientes lisas acuosas o lacas base acuosas de coloración y/o de efecto decorativo especialmente adecuadas para el procedimiento según la invención consisten en materiales de revestimiento acuosos basados en poliuretanos saturados, insaturados y/o injertados con compuestos olefínicamente insaturados, estabilizados de forma iónica y/o no iónica, tal como se describen detalladamente en las solicitudes de patente EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576 A1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A1, EP 0 228 003 A1, EP 0 397 806 A1, EP 0 574 417 B1, WO 92/15405, EP 0 531 510 A1, EP 0 581 211 A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454 A1, DE-A-43 28 092 A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737 A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234 361 A1, EP 0 543 817 A1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 536 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0 596 461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1, EP 0 496 205 A1, EP 0 358 979 A1, EP 469 389 A1, DE 24 46 442 A1, DE 34 09 080 A1, DE 195 47 944 A1, DE 197 41 554 A 1 o EP 0 817 684, columna 5, renglones 31 a 45.

ES 2 282 297 T3

Los pigmentos de coloración incluidos pueden ser pigmentos orgánicos o inorgánicos. Como ejemplos de pigmentos adecuados se mencionan: pigmentos naturales (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, páginas 400 y 467, "Natürlich vorkommende Pigmente"), pigmentos de óxido de hierro sintéticos, pigmentos policíclicos (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, página 459 "Polycyclische Pigmente"), pigmentos de azometina, pigmentos azoicos (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, página 52 "Azometin-Pigmente", "Azopigmente"), o pigmentos de complejos metálicos (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, página 379 "Metallkomplex-Pigmente").

Como pigmentos de efecto decorativo se pueden utilizar pigmentos de copos metálicos, por ejemplo bronce de aluminio comerciales, bronce de aluminio cromados según el documento DE-A-36 36 183 y bronce de acero fino comerciales, y también pigmentos de efecto decorativo no metálicos, por ejemplo pigmentos de brillo perlino o de interferencia. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, página 176, "Effektpigmente" y páginas 380 y 381 desde "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" hasta "Metallpigmente", o las patentes y solicitudes de patente DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A o US 5,244,649 A.

Cuando se utilizan pigmentos de copos metálicos como pigmentos de efecto decorativo se reduce de forma considerable la permeabilidad al vapor de agua, de modo que según la invención se ha de aplicar un valor umbral más bajo.

La aplicación de la laca cubriente lisa o de la laca base acuosa puede llevarse a cabo mediante todos los métodos de aplicación habituales, por ejemplo por pulverización, con rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión, impregnación, aplicación gota a gota o aplicación a rodillo. El sustrato a revestir puede permanecer quieto, en cuyo caso se mueve el dispositivo o la instalación de aplicación. No obstante, el sustrato a revestir, en particular una bobina, también se puede mover, en cuyo caso la instalación de aplicación permanece quieta o se mueve de forma adecuada en relación con el sustrato.

Preferentemente se utilizan métodos de aplicación por pulverización, por ejemplo pulverización por aire a presión, pulverización sin aire, de alta rotación, aplicación por pulverización electrostática (ESTA), en caso dado junto con aplicación por pulverización en caliente, por ejemplo pulverización con aire caliente. La aplicación se puede llevar a cabo a temperaturas de como máximo 70 a 80°C, de modo que se obtengan las viscosidades de aplicación adecuadas sin que durante la breve carga térmica se produzca ninguna modificación o deterioro de la laca cubriente lisa o de la laca base acuosa y su neblina de pulverización (*overspray*), dado el caso, sea reprocesable. Por ejemplo, la pulverización en caliente puede estar configurada de tal modo que la laca cubriente lisa o la laca base acuosa sólo se caliente muy brevemente en la boquilla de pulverización o poco antes de llegar a ésta.

La cabina de pulverización utilizada para la aplicación puede funcionar por ejemplo con una circulación, en caso dado con temperatura regulable, que actúa con un medio de absorción adecuado para la neblina de pulverización, por ejemplo la propia laca cubriente lisa o base acuosa.

Cuando la laca cubriente lisa o la laca base acuosa es endurecible térmicamente y con radiación actínica, la aplicación se lleva a cabo preferentemente bajo iluminación con luz visible de una longitud de onda superior a 550 μm o bajo exclusión de luz. De este modo se evita una modificación o un deterioro del material de la laca cubriente lisa o de la laca base acuosa y de la neblina de pulverización.

Evidentemente, los métodos de aplicación anteriormente descritos también se pueden emplear en la producción de las demás capas de laca en el marco del procedimiento según la invención.

En el marco del procedimiento según la invención, después de su aplicación, la capa de laca cubriente lisa se endurece físicamente, térmicamente o térmicamente y con radiación actínica. Debido a su alto contenido en pigmentos, que absorben y/o dispersan fuertemente la radiación actínica, la capa de laca cubriente lisa se endurece térmicamente. Para ello se utilizan preferentemente los métodos de endurecimiento térmico descritos más abajo, y en caso dado los métodos de endurecimiento con radiación actínica descritos más abajo (*dual cure*).

Para el endurecimiento físico de la capa de laca cubriente lisa no se ha de tomar ninguna medida especial.

Durante el endurecimiento térmico o el *dual cure* de la capa de laca cubriente lisa también se pueden endurecer las capas de laca de la imprimación subyacente, siempre que éstas todavía no hayan sido endurecidas o sólo hayan sido endurecidas parcialmente (procedimiento húmedo-sobre-húmedo).

El endurecimiento puede tener lugar después de un tiempo de reposo determinado. Este tiempo de reposo puede tener una duración de 30 segundos a 2 horas, preferentemente de 1 minuto a 1 hora y en particular de 1 minuto a 45 minutos. El tiempo de reposo sirve, por ejemplo, para la nivelación y para la desgasificación de la capa de laca cubriente lisa y para la evaporación de ingredientes volátiles tales como agua y en caso dado disolventes todavía presentes (ventilación). El tiempo de reposo o ventilación se puede apoyar y/o reducir mediante la aplicación de temperaturas elevadas, de hasta 90°C, y/o reduciendo la humedad del aire a <10 g agua/kg aire, en particular <5 g/kg

ES 2 282 297 T3

aire, siempre que esto no produzca ningún deterioro o modificación de las capas de laca, por ejemplo una reticulación completa prematura.

5 El endurecimiento térmico no presenta ninguna particularidad en cuanto a su metodología, sino que tiene lugar de acuerdo con los métodos habituales y conocidos, por ejemplo calentamiento en un horno de ventilación forzada o irradiación con lámparas IR. Al igual que el endurecimiento con radiación actínica descrito más abajo, el endurecimiento térmico puede tener lugar por etapas.

10 En el caso de los sistemas de un componente, el endurecimiento térmico tiene lugar preferentemente a temperaturas superiores a 100°C. En general es recomendable no superar temperaturas de 180°C, preferentemente de 170°C y en particular de 150°C. En el caso de los sistemas de dos o más componentes, el endurecimiento térmico tiene lugar preferentemente a temperaturas inferiores a 100°C, preferiblemente inferiores a 60°C.

15 Preferentemente, el endurecimiento con radiación actínica se lleva a cabo con radiación UV y/o haz electrónico. Preferiblemente se utiliza una dosis de 1.000 a 3.000, preferentemente de 1.100 a 2.900, en especial de 1.200 a 2.800, de forma totalmente preferente de 1.300 a 2.700 y en particular de 1.400 a 2.600 mJ/cm². En caso dado, este endurecimiento se puede complementar con radiación actínica procedentes de otras fuentes de radiación. En el caso del haz electrónico, se trabaja preferiblemente bajo atmósfera de gas inerte. Ésta se puede asegurar por ejemplo conduciendo dióxido de carbono y/o nitrógeno directamente a la superficie de la capa de laca cubriente lisa. En el caso del endurecimiento con radiación UV también se puede trabajar bajo gas inerte para evitar la formación de ozono.

20 Para el endurecimiento con radiación actínica se emplean las fuentes de radiación y las medidas auxiliares ópticas habituales y conocidas. Fuentes de radiación adecuadas son, por ejemplo, lámparas de destellos de la firma VISIT, lámparas de vapor de mercurio a alta o a baja presión, en caso dado dotadas de plomo para abrir una ventana de radiación de hasta 405 nm, o fuentes de haz electrónico. Esta disposición es conocida en principio y se puede adaptar a las circunstancias de la pieza de trabajo y a los parámetros de procedimiento. En caso de piezas de trabajo con una forma complicada, por ejemplo las previstas para carrocerías de automóviles, las áreas no accesibles a la radiación directa (áreas de sombra) como espacios huecos, pliegues y otros destalonamientos condicionados por la construcción se pueden endurecer (parcialmente) con fuentes de radiación puntuales, fuentes de radiación para superficies pequeñas o con fuentes de radiación omnidireccionales unidas a un dispositivo de desplazamiento automático para la irradiación de espacios huecos o cantos.

25 Las instalaciones y condiciones de estos métodos de endurecimiento se describen por ejemplo en R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, Londres, Reino Unido 1984.

30 El endurecimiento puede tener lugar por etapas, es decir por varias iluminaciones o irradiaciones con radiación actínica. También se puede llevar a cabo de forma alternante, es decir, el endurecimiento se realiza alternativamente con radiación UV y haz electrónico.

35 Si se emplean conjuntamente el endurecimiento térmico y el endurecimiento con radiación actínica, estos métodos se pueden utilizar simultáneamente o de forma alternativa. Si los dos métodos de endurecimiento se utilizan de forma alternativa, por ejemplo se puede comenzar con el endurecimiento térmico y terminar con el endurecimiento con radiación actínica. En otros casos puede resultar ventajoso comenzar con el endurecimiento con radiación actínica y terminar con el mismo. Si la laca cubriente lisa se endurece en dos pasos de procedimiento independientes, primero con radiación actínica y a continuación térmicamente, se obtienen ventajas especiales.

40 Evidentemente, los métodos de endurecimiento anteriormente descritos también se pueden emplear en el marco del procedimiento según la invención para el endurecimiento de las demás capas de laca, en particular de las capas de laca base acuosa.

45 Mediante el endurecimiento se obtiene el lacado cubriente liso monocapa o multicapa, con lo que termina la primera variante del procedimiento según la invención. Preferentemente, el lacado cubriente liso tiene un espesor de 10 a 100, preferiblemente de 11 a 90, en especial de 12 a 80, de forma totalmente preferente de 13 a 70 y en particular de 14 a 60 μm .

50 En la segunda variante del procedimiento según la invención, la capa o las capas de laca base acuosa no se endurecen, sino que sólo se ventilan, secan o endurecen parcialmente. Es decir, no reacciona ninguno de los grupos funcionales reactivos aptos para la reticulación térmica presentes o sólo lo hace una parte de ellos, por ejemplo hasta un 90, preferentemente hasta un 80 y en particular hasta un 70% en moles. Durante la ventilación o tiempo de reposo se aplican las condiciones arriba descritas.

55 En el procedimiento según la invención, la capa de laca base acuosa se sobrelaca con como mínimo una laca transparente (procedimiento húmedo-sobre-húmedo) utilizando los métodos de aplicación arriba descritos.

60 Lacas transparentes adecuadas son, por ejemplo, lacas transparentes de uno o varios componentes, lacas transparentes en polvo, lacas transparentes en suspensión espesa de polvo, lacas transparentes endurecibles con UV o selladoras, tal como se dan a conocer en las solicitudes de patente, patentes y publicaciones de patentes DE 42 04 518

ES 2 282 297 T3

A1, EP 0 594 068 A1, EP 0 594 071 A1, EP 0 594 142 A1, EP 0 604 992 A1, EP 0 596 460 A1, WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 o WO 92/22615, US 5,474,811 A1, US 5,356,669 A1 o US 5,605,965 A1, DE 42 22 194 A1, BASF Lacke + Farben AG, "Pulverlacke", 1990, BASF Coatings AG, "Pulverlacke, Pulverlacke für industrielle Anwendungen", enero de 2000, US 4,268,542 A1, DE 195 40 977 A1, DE 195 18 392 A1, DE 196 17 086 A1, DE-A-196 13 547, DE 196 52 813 A1, DE-A-198 14 471 A1, EP 0 928 800 A1, EP 0 636 669 A1, EP 0 410 242 A1, EP 0 783 534 A1, EP 0 650 978 A1, EP 0 650 979 A1, EP 0 650 985 A1, EP 0 540 884 A1, EP 0 568 967 A1, EP 0 054 505 A1, EP 0 002 866 A1, DE 197 09 467 A1, DE 42 03 278 A1, DE 33 16 593 A1, DE 38 36 370 A1, DE 24 36 186 A1, DE 20 03 579 B1, WO 97/46549, WO 99/14254, US 5,824,373 A, US 4,675,234 A, US 4,634,602 A, US 4,424,252 A, US 4,208,313 A, US 4,163,810 A, US 4,129,488 A, US 4,064,161 A, US 3,974,303 A, EP 0 844 286 A1, DE 43 03 570 A1, DE 34 07 087 A1, DE 40 11 045 A1, DE 40 25 215 A1, DE 38 28 098 A1, DE 40 20 316 A1 o DE 41 22 743 A1.

En general, la capa o capas de laca base acuosa y la capa o capas de laca transparente se aplican con un espesor de capa húmeda tal que, después de su endurecimiento conjunto, resulten capas con los espesores necesarios y ventajosos para sus funciones correspondientes. En el caso del lacado base acuoso, los espesores oscilan entre 5 y 70, preferentemente entre 6 y 65, en especial entre 7 y 60 y en particular entre 8 y 55 μm ; y en el caso de los lacados transparentes oscilan entre 10 y 100, preferentemente entre 15 y 80, en especial entre 20 y 75 y en particular entre 25 y 70 μm .

Para el endurecimiento conjunto de la capa o capas de laca base acuosa y la capa o capas de laca transparente, en particular de la capa de laca base acuosa y de la capa de laca transparente, se aplican los métodos anteriormente descritos. En caso dado, al mismo tiempo se pueden endurecer las capas de laca de la imprimación subyacente que todavía no han sido endurecidas por completo (procedimiento húmedo-sobre-húmedo ampliado).

Una ventaja especial del procedimiento según la invención consiste en que con él se pueden producir lacados base acuosos libres de defectos superficiales, en particular de burbujas, con espesores de capa especialmente altos. Estas ventajas especiales se mantienen cuando se producen lacados base acuosos con espesores de capa >20, preferentemente >25 y en particular >30 μm . Esta ventaja especial también se transmite a los lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo que contienen estos lacados base acuosos: también están libres de burbujas.

De acuerdo con la invención, esta ventaja especial se logra ajustando la composición material de las lacas cubrientes lisas acuosas o de las lacas base acuosas a utilizar según la invención que no contienen pigmentos de copos metálicos de tal modo que, después de su endurecimiento, los lacados cubrientes lisos o los lacados base acuosos producidos con ellas presentan una permeabilidad al vapor de agua $\delta_{60^\circ\text{C}}$ >6, preferentemente >7, preferiblemente >8 y en particular >9 mg/h·m·bar, o $p_{60^\circ\text{C}}$ >286,4, preferentemente >334,11, preferiblemente >381,84 y en particular >429,57 g·100 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

Además, estas ventajas especiales se logran según la invención ajustando la composición material de las lacas cubrientes lisas acuosas o de las lacas base acuosas a utilizar según la invención que contienen pigmentos de copos metálicos de tal modo que, después de su endurecimiento, los lacados cubrientes lisos o los lacados base acuosos producidos con ellas presentan una permeabilidad al vapor de agua $\delta_{60^\circ\text{C}}$ >4, preferentemente >5, preferiblemente >6 y en particular >7 mg/h·m·bar o $p_{60^\circ\text{C}}$ >190,92, preferentemente >238,65, preferiblemente >286,4 y en particular >334,11 g·100 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

La permeabilidad al vapor de agua se puede determinar mediante los más diversos métodos de técnica de membrana conocidos. De acuerdo con la invención, resulta ventajoso determinar la permeabilidad al vapor de agua según ASTM F - 1249 o de la siguiente manera: en un crisol de vidrio con una abertura determinada se introduce una cierta cantidad de agua, la abertura del crisol de vidrio se cierra por adherencia con el lacado cubriente liso o con el lacado base acuoso formando una membrana independiente con un espesor definido, se eliminan las partes sobrantes de la membrana a ras del borde del crisol, se pesa el crisol de vidrio con el agua y la membrana, el crisol se guarda durante un período de tiempo determinado a una temperatura constante superior a la temperatura ambiente y después se determina la pérdida de peso.

El ajuste de la composición material de las lacas cubrientes lisas acuosas o de las lacas base acuosas se puede llevar a cabo de las formas más diversas. Por ejemplo, los poliuretanos, reticulantes y/o pigmentos utilizados se pueden variar de tal modo que se obtenga la permeabilidad al vapor de agua esencial para la invención.

De acuerdo con la invención, resulta ventajoso ajustar la permeabilidad al vapor de agua mediante la adición de:

- (i) disolventes orgánicos de alto punto de ebullición ("largos");
- (ii) poliéterpolioles;
- (iii) dispersiones acuosas de como mínimo un copolímero que se pueden preparar sometiendo a polimerización radical al menos un monómero olefínicamente insaturado, en presencia de como mínimo un iniciador insoluble en agua, en una dispersión acuosa de como mínimo una resina de poliuretano que presente un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 30.000 dalton y contenga un promedio estadístico de 0,05 a 1,1 enlaces dobles polimerizables por molécula, oscilando la proporción en peso entre la resina de

ES 2 282 297 T3

poliuretano o la mezcla de resinas de poliuretano y el monómero olefínicamente insaturado o la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados entre 1:10 y 10:1;

y/o de

- (iv) dispersiones acuosas que se pueden preparar dispersando y homogeneizando en un campo de muy alta cizalla una mezcla de como mínimo una resina de poliuretano hidrófoba, como mínimo un monómero olefínicamente insaturado, como mínimo una sustancia tensioactiva y agua, con lo que resultan partículas estabilizadas de dichos compuestos de partida en la fase acuosa; (co)polimerizando los monómeros olefínicamente insaturados dentro de las partículas, con lo que resulta una dispersión de un polímero de núcleo modificado de forma hidrófoba; añadiendo una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados que contiene como mínimo un monómero olefínicamente insaturado hidrófilo a la dispersión del polímero de núcleo modificado de forma hidrófoba; y copolimerizando los monómeros en presencia del polímero de núcleo, con lo que resulta un polímero de envoltura hidrófilo.

En el marco de la presente invención, por la propiedad “hidrófila” se ha de entender la propiedad constitucional de una molécula o de un grupo funcional para penetrar en la fase acuosa o permanecer en ésta. En consecuencia, en el marco de la presente invención, por la propiedad “hidrófoba” se ha de entender la propiedad constitucional de una molécula o de un grupo funcional para comportarse de forma exófila frente al agua, es decir, que tiene tendencia a no penetrar en agua o a abandonar la fase acuosa. Para más detalles, véase Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, “Hydrophilie”, “Hydrophobie”, páginas 294 y 295.

Disolventes largos (i) adecuados son, por ejemplo, triorganofosfatos, en particular fosfatos de trialquilo y/o de tricicloalquilo como fosfato de tripropilo, de tributilo, de triamilo, de trihexilo o de triciclohexilo, en particular fosfato de tributilo.

El contenido en disolventes largos (i) presente en las lacas cubrientes lisas acuosas o en las lacas base acuosas puede variar ampliamente. Preferentemente oscila entre el 0,1 y el 10, preferiblemente entre el 0,2 y el 8, en especial entre el 0,3 y el 6, de forma totalmente preferente entre el 0,4 y el 4 y en particular entre el 0,5 y el 3% en peso, en cada caso con respecto a la laca cubriente lisa o la laca base acuosa.

Los poliéterpolioles (ii) adecuados son aquellos que presentan índices hidroxilo de 35 a 1.000 mg KOH/g y pesos moleculares promedio en número de 180 a 5.000 dalton. Los poliéterpolioles (ii) son productos habituales y conocidos. Por ejemplo la firma BASF S.A. los vende bajo la marca Lupranol®.

El contenido de poliéterpolioles (ii) en las lacas cubrientes lisas acuosas o en las lacas base acuosas también puede variar ampliamente. Preferentemente oscila entre el 0,5 y el 20, preferiblemente entre el 0,6 y el 18, en especial entre el 0,7 y el 16, de forma totalmente preferente entre el 0,8 y el 14 y en particular entre el 0,9 y el 12% en peso, en cada caso con respecto a la laca cubriente lisa o la laca base acuosa.

En la patente alemana DE 197 36 535 C1 se describen detalladamente dispersiones acuosas (iii) adecuadas.

En la solicitud de patente europea EP 0 755 946 A2 se describen detalladamente dispersiones acuosas (iv) adecuadas.

La cantidad de dispersiones acuosas (iii) y/o (iv) presente en las lacas cubrientes lisas acuosas o en las lacas base acuosas también puede variar ampliamente. Preferentemente oscila entre el 2 y el 40, preferiblemente entre el 3 y el 35, en especial entre el 4 y el 30, de forma totalmente preferente entre el 5 y el 25 y en particular entre el 6 y el 20% en peso, en cada caso con respecto a la laca cubriente lisa o la laca base acuosa.

Los lacados cubrientes lisos de coloración y/o de efecto decorativo o los lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo producidos mediante el procedimiento según la invención presentan excelentes propiedades ópticas. Gracias a sus superficies libres de burbujas u otros defectos, los colores, los efectos metálicos y/o los efectos dicroicos son especialmente intensos. Además, el lacado multicapa también presenta una excelente adherencia entre capas que no disminuye incluso cuando se somete a una atmósfera constante de agua de condensación.

Ejemplos y ensayo comparativo

Ensayo comparativo V 1

Producción de una laca base acuosa y de un lacado base acuoso mediante un procedimiento no correspondiente a la invención

En un dissolver (recipiente de disolución) se cargaron 31 partes en peso de un espesante inorgánico (filosilicato de sodio-magnesio, al 3% en agua). Después se añadieron 16 partes en peso de una dispersión acuosa de poliuretano preparada de acuerdo con el Ejemplo 1, “Herstellung von Polyurethanharzdispersionen”, desde la página 14, renglón 13, hasta la página 15, renglón 27, en particular punto 1.3, página 15, renglones 23 a 27, de la solicitud de patente internacional WO 92/15405, y se mezclaron con el espesante bajo agitación intensa.

ES 2 282 297 T3

En un recipiente de reacción independiente se cargaron 3,5 partes en peso de una dispersión de poliéster preparada según el Ejemplo dos, desde la página 15, renglón 31, hasta la página 16, renglón 22, de la solicitud de patente internacional WO 92/15405, y se mezclaron con 5,5 partes en peso de una resina de melamina-formaldehído comercial diluible en agua en isobutanol (Luwipal® LR 8968 de la firma BASF S.A.) y 6 partes en peso de la dispersión de poliuretano anteriormente descrita. La mezcla resultante se mezcló con la anteriormente descrita.

A la mezcla resultante se añadieron sucesivamente 2 partes en peso de etilhexanol y 2,5 partes en peso de una solución de agente tensioactivo formada por un 50% en peso de Surfynol® 100 (firma Air Products) y un 50% en peso de butilglicol.

En un recipiente independiente se mezclaron, bajo agitación, 3,4 partes en peso de una pasta de hollín y 14,3 partes en peso de una pasta de pigmento verde, y esta mezcla también se incorporó agitando a la mezcla arriba indicada. La pasta de hollín consistía, en relación con su cantidad total, en un 68,7% en peso de la dispersión de poliuretano anteriormente descrita, un 5% en peso de la dispersión de poliéster anteriormente descrita, un 8,6% en peso de butildiglicol, un 7,6% en peso de agua desionizada y un 10,1% en peso de hollín. La pasta de pigmento verde consistía en un 76,5% en peso de la dispersión de poliuretano anteriormente descrita y un 23,5% en peso de verde heliogen L 9361.

En un recipiente independiente se empastaron y homogeneizaron 3,5 partes en peso de una laca mixta consistente en un 38,4% en peso del espesante anteriormente descrito, un 6,8% en peso de la solución de resina de melamina-formaldehído anteriormente descrita, un 38,4% en peso de la dispersión de poliuretano anteriormente descrita, un 7,6% en peso de la dispersión de poliéster anteriormente descrita y un 8,8% en peso de 2-butoxi-etanol, en cada caso con respecto a la laca mixta, y 1,2 partes en peso del pigmento de brillo perlino Super-grün 839 Z. La pasta de pigmento resultante se añadió a la mezcla anteriormente descrita.

La mezcla resultante se combinó con 12 partes en peso de agua desionizada y se ajustó un pH de 7,6 a 8,2 con dimetiletanolamina (al 15 por ciento en agua).

El límite de burbujas de la laca base acuosa resultante se determinó de la siguiente manera.

Sobre una chapa con unas dimensiones de 30 por 50 cm revestida con un lacado de carga se aplicó una cinta adhesiva para determinar las diferencias de los espesores de capa después del lacado. La laca base acuosa se aplicó electrostáticamente en forma de cuña. La capa de laca base acuosa resultante se ventiló durante un minuto a temperatura ambiente, y a continuación se secó durante 10 minutos en un horno de ventilación forzada a 70°C.

Sobre la capa de laca base acuosa seca se aplicó una laca bicomponente habitual y conocida. La capa de laca transparente resultante se ventiló durante 20 minutos a temperatura ambiente. A continuación, la capa de laca base acuosa y la capa de laca transparente se endurecieron en un horno de ventilación forzada durante 20 minutos a 140°C.

Después de la evaluación visual de las burbujas se determinó el espesor de capa del límite de burbujas. En este caso era de 23 μm .

Para determinar la permeabilidad al vapor de agua, la laca base acuosa se aplicó y endureció con un espesor de capa uniforme sobre una placa de Stabytan de dimensiones 12 x 12 cm. Después se retiró el lacado base acuoso de la placa de Stabytan en forma de una película y se determinó el espesor de capa de la película de laca. Éste era de 20 μm . De una zona libre de defectos de la película de laca se extrajo una pieza con un punzón troquelador (diámetro: 40 mm). Un crisol de vidrio (altura: 2 cm; superficie abierta: 4,9 cm^2) se rellenó parcialmente con agua desionizada. Sobre el borde sobresaliente del crisol de vidrio se dispuso un adhesivo de dos componentes (UHU-Plus Schnellfest) y la abertura del crisol se cerró con la pieza retirada por troquelado. Después de secarse el adhesivo (dos horas), la película de laca pegada se recortó a ras del borde del crisol con una cuchilla. A continuación, la pieza a ensayar se pesó en una balanza de análisis y se guardó durante 24 horas a 60°C en un horno de ventilación forzada. Entonces se determinó la pérdida de peso (620 mg).

A partir de la superficie activa, el espesor de capa, la presión de vapor de agua a 60°C (0,199 bar), el tiempo de ensayo (24 horas) y la temperatura se calculó la siguiente permeabilidad al vapor de agua: $\delta_{60^\circ\text{C}} = 5,3 \text{ mg/h}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$, o $p_{60^\circ\text{C}} = 252,97 \text{ g}\cdot 100 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

Ejemplo 1

Producción de una laca base acuosa y de un lacado base acuoso de acuerdo con el procedimiento según la invención

Se repitió el ensayo comparativo V 1, pero en lugar de 2-etilhexanol se utilizó fosfato de tributilo (i).

El lacado base acuoso resultante presentaba una permeabilidad al vapor de agua de $\delta_{60^\circ\text{C}} = 6,4 \text{ mg/h}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$, o $p_{60^\circ\text{C}} = 305,47 \text{ g}\cdot 100 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$. El límite de burbujas era de 27 a 28 μm .

ES 2 282 297 T3

Ejemplo 2

Producción de una laca base acuosa y de un lacado base acuoso de acuerdo con el procedimiento según la invención

- 5 Se repitió el ensayo comparativo V 1, pero en lugar de las 16 partes en peso de la dispersión acuosa de poliuretano según el Ejemplo 1, "Herstellung von Polyurethanharzdispersionen", desde la página 14, renglón 13, hasta la página 15, renglón 27, en particular punto 1.3, página 15, renglones 23 a 27, de la solicitud de patente internacional WO 92/15405, se utilizaron
- 10 - 12,3 partes en peso de una dispersión (iii) producida según la página 3, renglón 56, hasta la página 6, renglón 48, junto con la página 8, renglones 49 y 50, de la patente alemana DE 197 36 535 C1.

El lacado base acuoso resultante presentaba una permeabilidad al vapor de agua de $\delta_{60^{\circ}\text{C}} = 7,7 \text{ mg/h}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$, o $p_{60^{\circ}\text{C}} = 367,52 \text{ g}\cdot 100 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$. El límite de burbujas era de 28 a 29 μm .

15 Ejemplo 3

Producción de una laca base acuosa y de un lacado base acuoso de acuerdo con el procedimiento según la invención

- 20 Se repitió el ensayo comparativo V 1, pero en lugar de las 16 partes en peso de la dispersión acuosa de poliuretano según el Ejemplo 1, "Herstellung von Polyurethanharzdispersionen", desde la página 14, renglón 13, hasta la página 15, renglón 27, en particular punto 1.3, página 15, renglones 23 a 27, de la solicitud de patente internacional WO 92/15405, se utilizaron
- 25 - 9,8 partes en peso de una dispersión (iv) producida de acuerdo con los Ejemplos 1, 2 y 3, junto con el Ejemplo 4, muestra 1, desde la página 8, renglón 1, hasta la página 10, renglón 50, en particular página 10, Tabla 1, columna 2, de la solicitud de patente europea EP 0 755 946 A2.

El lacado base acuoso resultante presentaba una permeabilidad al vapor de agua de $\delta_{60^{\circ}\text{C}} = 11,08 \text{ mg/h}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$, o $p_{60^{\circ}\text{C}} = 525,03 \text{ g}\cdot 100 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$. El límite de burbujas era superior a 34 μm .

Ejemplo 4

Producción de una laca base acuosa y de un lacado base acuoso de acuerdo con el procedimiento según la invención

- 35 Se repitió el ensayo comparativo V 1, pero además del 2-etilhexanol se utilizaron 2 partes en peso del poliéterpoliol Lupranol® 3900 de la firma BASF S.A. (peso molecular promedio en número 180 dalton; índice hidroxilo 925 mg KOH/g).

40 El lacado base acuoso resultante presentaba una permeabilidad al vapor de agua de $\delta_{60^{\circ}\text{C}} = 6,5 \text{ mg/h}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$, o $p_{60^{\circ}\text{C}} = 310,25 \text{ g}\cdot 100 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$. El límite de burbujas era de aproximadamente 26 μm .

45

50

55

60

65

ES 2 282 297 T3

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un lacado de coloración y/o de efecto decorativo sobre un sustrato impri-

(I) la aplicación de como mínimo una laca cubriente lisa acuosa de coloración y/o de efecto decorativo sobre el sustrato, con lo que se obtiene como mínimo una capa de laca cubriente lisa; y

(II) el endurecimiento de la capa o capas de laca cubriente lisa acuosa, con lo que se obtiene un lacado cubriente liso de coloración y/o de efecto decorativo;

o alternativamente mediante

(I) la aplicación de como mínimo una laca base acuosa de coloración y/o de efecto decorativo sobre el sustrato, con lo que se obtiene como mínimo una capa de laca base acuosa;

(II) la ventilación y/o secado de la capa o capas de laca base acuosa sin endurecerlas por completo;

(IV) la aplicación de como mínimo una laca transparente sobre la capa de laca base acuosa, con lo que se obtiene como mínimo una capa de laca transparente; y

(V) el endurecimiento conjunto de la capa o capas de laca base acuosa y de la capa o capas de laca transparente, con lo que se obtiene un lacado multicapa de coloración y/o de efecto decorativo;

caracterizado porque se utiliza

(a) como mínimo una laca cubriente lisa acuosa o una laca base acuosa de coloración y/o de efecto decorativo que no contiene pigmentos de copos metálicos y que, después del endurecimiento, produce un lacado cubriente liso o un lacado base acuoso de coloración y/o de efecto decorativo que presenta una permeabilidad al vapor de agua $\delta_{60^{\circ}\text{C}} > 6,0 \text{ mg/h}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$, o $\delta_{60^{\circ}\text{C}} > 286,4 \text{ g}\cdot 100 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$, siendo d igual a la unidad de tiempo "día"; o

(b) como mínimo una laca cubriente lisa acuosa o una laca base acuosa de efecto decorativo o de coloración y de efecto decorativo que contiene pigmentos de copos metálicos y que, después del endurecimiento, produce un lacado cubriente liso o un lacado base acuoso de coloración y/o de efecto decorativo que presenta una permeabilidad al vapor de agua $\delta_{60^{\circ}\text{C}} > 4,0 \text{ mg/h}\cdot\text{m}\cdot\text{bar}$, o $\delta_{60^{\circ}\text{C}} > 190,92 \text{ g}\cdot 100 \mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque las lacas base acuosas y lacas cubrientes lisas acuosas de coloración y/o de efecto decorativo contienen como ligante al menos un poliuretano saturado, insaturado y/o injertado con compuestos olefinicamente insaturados, estabilizado de forma iónica y/o no iónica.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque las lacas base acuosas y las lacas cubrientes lisas acuosas de coloración y/o de efecto decorativo son endurecibles físicamente, autorreticulables térmicamente o reticulables por reticulación externa, o endurecibles térmicamente y con radiación actínica.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la permeabilidad al vapor de agua del lacado cubriente liso o del lacado base acuoso de coloración y/o de efecto decorativo se determina de la siguiente manera: en un crisol de vidrio con una abertura determinada se introduce una cierta cantidad de agua, la abertura del crisol de vidrio se cierra por adherencia con el lacado cubriente liso o con el lacado base acuoso formando una membrana independiente con un espesor definido, se eliminan las partes sobrantes de la membrana a ras del borde del crisol, se pesa el crisol de vidrio con el agua y la membrana, el crisol se guarda durante un período de tiempo definido a una temperatura constante superior a la temperatura ambiente y después se determina la pérdida de peso.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la permeabilidad al vapor de agua se determina de acuerdo con ASTM F - 1249.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la permeabilidad al vapor de agua del lacado cubriente liso o del lacado base acuoso de coloración y/o de efecto decorativo se ajusta mediante la adición de

(i) como mínimo un disolvente orgánico de alto punto de ebullición ("largo");

(ii) como mínimo un poliéterpoliol;

(iii) como mínimo una dispersión acuosa de al menos un copolímero que se puede preparar sometiendo a polimerización radical como mínimo un monómero olefinicamente insaturado en presencia de como mínimo un iniciador insoluble en agua, en una dispersión acuosa de al menos una resina de poliuretano que presenta

ES 2 282 297 T3

un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 30.000 dalton y contiene un promedio estadístico de 0,05 a 1,1 enlaces dobles polimerizables por molécula, oscilando la proporción en peso entre la resina de poliuretano o la mezcla de resinas de poliuretano y el monómero olefínicamente insaturado o la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados entre 1:10 y 10:1;

5

y/o

- (iv) como mínimo una dispersión acuosa que se puede preparar dispersando y homogeneizando bajo un campo de muy alta cizalla una mezcla de al menos una resina de poliuretano hidrófoba, como mínimo un monómero olefínicamente insaturado, como mínimo una sustancia tensioactiva y agua, con lo que resultan partículas estabilizadas de dichos compuestos de partida en la fase acuosa; (co)polimerizando los monómeros olefínicamente insaturados dentro de las partículas, con lo que resulta una dispersión de un polímero de núcleo modificado de forma hidrófoba; añadiendo una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados que contiene como mínimo un monómero olefínicamente insaturado hidrófilo a la dispersión del polímero de núcleo modificado de forma hidrófoba; y copolimerizando los monómeros en presencia del polímero de núcleo, con lo que resulta un polímero de envoltura hidrófilo.

10

15

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque los lacados cubrientes lisos o los lacados base acuosos presentan un espesor de capa $d > 20 \mu\text{m}$.

20

8. Utilización de

(i) disolventes orgánicos de alto punto de ebullición (“largos”);

25

(ii) poliéterpolioles;

- (iii) dispersiones acuosas de como mínimo un copolímero que se pueden preparar sometiendo a polimerización radical al menos un monómero olefínicamente insaturado en presencia de como mínimo un iniciador insoluble en agua, en una dispersión acuosa de como mínimo una resina de poliuretano que presenta un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 30.000 dalton y contiene un promedio estadístico de 0,05 a 1,1 enlaces dobles polimerizables por molécula, oscilando la proporción en peso entre la resina de poliuretano o la mezcla de resinas de poliuretano y el monómero olefínicamente insaturado o la mezcla de monómeros olefínicamente insaturados entre 1:10 y 10:1;

30

35

y/o

- (iv) dispersiones acuosas que se pueden preparar dispersando y homogeneizando bajo un campo de muy alta cizalla una mezcla de como mínimo una resina de poliuretano hidrófoba, como mínimo un monómero olefínicamente insaturado, como mínimo una sustancia tensioactiva y agua, con lo que resultan partículas estabilizadas de dichos compuestos de partida en la fase acuosa; (co)polimerizando los monómeros olefínicamente insaturados dentro de las partículas, con lo que resulta una dispersión de un polímero de núcleo modificado de forma hidrófoba; añadiendo una mezcla de monómeros olefínicamente insaturados que contiene como mínimo un monómero olefínicamente insaturado hidrófilo a la dispersión del polímero de núcleo modificado de forma hidrófoba; y copolimerizando los monómeros en presencia del polímero de núcleo, con lo que resulta un polímero de envoltura hidrófilo;

40

45

en un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 para ajustar la permeabilidad al vapor de agua de lacados cubrientes lisos y de lacados base acuosos de coloración y/o de efecto decorativo.

50

9. Utilización según la reivindicación 8, **caracterizada** porque los lacados cubrientes lisos y los lacados base acuosos de coloración y/o de efecto decorativo tienen espesores de capa $>20 \mu\text{m}$.

10. Utilización según la reivindicación 8 ó 9, **caracterizada** porque los lacados cubrientes lisos o los lacados base acuosos de coloración y/o de efecto decorativo se pueden producir a partir de lacas cubrientes lisas o de lacas base acuosas basadas en poliuretanos saturados, insaturados y/o injertados con compuestos olefínicamente insaturados, estabilizados de forma iónica y/o no iónica.

55

60

65