

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 661**

51 Int. Cl.:

B05D 5/06 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06773040 .8**

96 Fecha de presentación: **14.06.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1893352**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2008**

54 Título: **Procedimiento para la producción de recubrimientos multicapa**

30 Prioridad:
20.06.2005 US 156808

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.07.2012

73 Titular/es:
**E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
1007 MARKET STREET
WILMINGTON, DE 19898, US**

72 Inventor/es:
**AVGENAKI, Giannoula;
BRUNNER, Marcus;
KEGEL, Volker y
PASCHMANN, Volker**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 385 661 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

Procedimiento para la producción de recubrimientos multicapa

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de recubrimientos multicapa.

Descripción de la técnica anterior

10 Los recubrimientos para automoción consisten, como norma, en una imprimación de recubrimiento por electrodeposición (denominado abreviadamente EDC por sus siglas en inglés) curada en horno por separado, una capa tapaporos curada en horno por separado (capa de relleno) aplicada sobre la anterior y un recubrimiento final aplicado sobre la anterior que comprende una capa de recubrimiento base que imparte color aplicada húmedo sobre húmedo y/o que imparte un efecto especial y una capa de recubrimiento transparente que imparte brillo y protección. El espesor total de la capa de recubrimiento base más la tapaporos es generalmente 30 a 60 μm .

15 Los procedimientos se conocen por los documentos WO 97/47401 y US 5 976 343 para la producción de recubrimientos multicapa decorativos, estos procedimientos tienen en cuenta la eliminación de la aplicación y el curado en horno por separado de una capa tapaporos que, por supuesto, reduce el consumo del material de recubrimiento y el espesor total de la capa. Estos procedimientos tienen en común el hecho de que una estructura de recubrimiento multicapa que comprende un primer recubrimiento base al agua modificado, un segundo, recubrimiento base al agua no modificado y un recubrimiento transparente, se aplica mediante un procedimiento húmedo sobre húmedo sobre húmedo que comprende el curado conjunto de estas tres capas de recubrimiento que se han aplicado sobre una imprimación EDC curada en horno. En la práctica, estos procedimientos usan dos capas de recubrimiento base que tienen en cuenta notablemente espesores totales de capa menores de aproximadamente 20 15 a 25 μm , que los de un tapaporos convencional y un recubrimiento base. El recubrimiento base al agua se produce en estos procedimientos con un recubrimiento base al agua no modificado al mezclarlo con un componente aditivo y pretende reemplazar la función de un tapaporos convencional. El documento WO 97/47401 recomienda como un componente aditivo, la adición de un agente de reticulación poliisocianato, mientras que el documento US 5 25 976 343 describe la adición de una resina poliuretano.

30 Un punto débil de los procedimientos conocidos por los documentos WO 97/47401 y US 5 976 343 es que no es posible producir fácilmente recubrimientos multicapa en algunos tonos de color ("tonos de color problemáticos"). La razón es que la luz UV (radiación UV), como un constituyente de la luz diurna natural, pasa a través de las capas de recubrimiento aplicadas sobre la imprimación EDC hasta la superficie de la imprimación EDC en un grado notable en la ausencia de una capa tapaporos y causa la degradación de la imprimación EDC.

35 Los tonos de color que son problemáticos con respecto a la producción de recubrimientos multicapa libres de tapaporos son aquellos que, mientras (como los tonos de color no problemáticos) que proporcionan un recubrimiento que parece opaco para un observador, permite inadmisiblemente penetrar una gran cantidad de luz UV a través de la estructura multicapa que consiste en un recubrimiento transparente, un recubrimiento base al agua no modificado y un recubrimiento base al agua modificado hasta la superficie de la imprimación EDC y causa daños a largo plazo sobre la capa EDC. Tales tonos de color problemáticos se encuentran tanto en tonos de colores únicos (planos) como tonos de color con efecto especial. Se pueden encontrar ejemplos, en particular, entre recubrimientos base al agua con tonos de color único azul oscuro basados en pigmentos de ftalocianina y entre recubrimientos base al 40 agua con tonos de color con efecto especial, por ejemplo, tonos de color metálicos azul oscuro o tonos de color metálicos claros, como, en particular, tonos de color plata y entre recubrimientos base al agua con tonos de color con efecto especial específico que contienen proporciones elevadas, por ejemplo, de 50% en peso o más, de pigmentos de mica (pigmentos de efecto especial a base mica recubierta, en particular, mica recubierta de óxido metálico) en el contenido de pigmentos. En el caso de los tonos de color problemáticos, la luz UV puede penetrar a 45 través de la estructura del recubrimiento multicapa, por ejemplo, hasta un punto que exceda el nivel de transmisión UV especificada y alcance la capa EDC.

50 Las especificaciones de los fabricantes de coches estipulan, por ejemplo, que la transmisión UV a través de la capa de recubrimiento base en el área de la superficie externa completa del cuerpo del vehículo debería ascender a menos de 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y a menos de 0,5% en intervalo de longitud de onda de 380 a 400. Las posibles consecuencias a largo plazo no deseadas de un nivel inadmisiblemente de penetración de luz UV en la capa EDC estriban en la capa EDC y la deslaminación del recubrimiento multicapa a lo largo de la vida útil de los sustratos recubiertos.

55 Alternativamente, el recubrimiento base al agua modificado y/o no modificado podría aplicarse con un espesor de capa global mayor suficiente para prevenir en un grado adecuado el acceso de luz UV a la imprimación EDC. Sin embargo, esto sería un paso atrás tecnológico en cuanto al espesor de la película total.

El uso de absorbentes de UV en recubrimientos transparentes o recubrimientos base es conocido, por ejemplo, de los documentos US 5 574 166 y WO 94/18278, y es una solución al problema de deslaminación. Sin embargo, los absorbentes de UV no pueden usarse en un grado extenso en las capas de recubrimiento base y/o la capa de recubrimiento transparente debido a la tendencia a la migración de los absorbentes de UV y debido a la degradación gradual de los absorbentes de UV, al igual que por razones de costes.

Otras soluciones, que abordan el problema de la deslaminación en cuanto a la imprimación EDC son conocidos por los documentos EP 0 576 943 A1, US 6 368 719, US 2003/0054193 A1 y US 2003/0098238 A1. Estos describen el uso de composiciones para recubrimiento EDC que son resistentes a la acción de la luz UV debido a aglutinantes elegidos especialmente o debido a la adición de aditivos adecuados. Esto restringe inevitablemente la composición EDC, de modo que se tienen que hacer concesiones en relación a otras propiedades tecnológicas, como, por ejemplo, la protección a la corrosión.

La adición de pastas de relleno acuosas (carga) que contiene resina poliuretano a recubrimientos base al agua es conocida por el documento US 5 968 655. Las pastas de relleno pueden contener pigmentos. Los recubrimientos base al agua modificados por adición de pastas de relleno se aplican sobre sustratos con imprimación EDC, recubiertos con recubrimiento base al agua no modificado y recubrimiento transparente y curado en horno conjuntamente. El problema mencionado anteriormente resuelto por la presente invención de la transmisión excesivamente alta de luz UV no es directamente ni indirectamente abordado por el documento US 5 968 655.

El documento US 6 221 949 describe un procedimiento para la producción de un recubrimiento multicapa en el que un recubrimiento de tres capas consiste en una capa de recubrimiento de un espesor de hasta 35 μm , de una capa de recubrimiento base al agua y de una capa de recubrimiento transparente, se aplica sobre una imprimación EDC y las tres capas de recubrimiento se curan en horno conjuntamente. La capa de recubrimiento, que es de hasta 35 μm de espesor, se aplica con una composición para recubrimiento acuosa, que contiene una resina poliuretano diluible en agua como un aglutinante y pigmentos y/o rellenos. Con respecto a los pigmentos, solo se indica que el talco ha probado ser un pigmento o relleno y su contenido en la cantidad total de pigmentos y rellenos de 20 a 80% en peso. En los ejemplos, se combinan el talco y el dióxido de titanio con pigmentos de sulfato de bario, óxido de hierro y/o pigmento perileno.

El documento US 6 221 949 no aborda, ni directa ni indirectamente, los problemas de transmisión UV excesivamente alta a la imprimación EDC: Sin embargo, los problemas de transmisión UV excesivamente alta pueden ocurrir incluso en el caso del procedimiento de acuerdo con el documento US 6 221 949, especialmente en el caso de tonos de color problemáticos. Si las propuestas concernientes a la composición del contenido de pigmento que pueden deducirse de la sección de ejemplos del documento US 6 221 949, son seguidas, aunque se puede obtener un recubrimiento multicapa que tiene una transmisión UV suficientemente baja a la imprimación EDC, el tono de color deseado no puede conseguirse, al menos en el caso de los tonos de color problemáticos, si la capa de recubrimiento base se aplica con un espesor de recubrimiento bajo, especialmente por debajo de su opacidad negro/blanco (poder de cubrición negro/blanco).

El documento WO 2005/021168 se refiere, en el párrafo que conecta las páginas 12 y 13, a un desarrollo posterior del procedimiento conocido por el documento DE 44 38 504 A1 (el equivalente alemán al documento US 6 221 949). En el siguiente párrafo, se dice que es fundamental para la invención que la composición del recubrimiento usada en el procedimiento como el primer recubrimiento base contenga como un componente fundamental al menos un (co)polímero o copolímero injertado que se produce en presencia de un poliuretano especificado en mayor detalle.

El documento EP 0 990 682 A1 describe un método para formar una película de recubrimiento sobre un sustrato que comprende la aplicación sobre el sustrato de una imprimación y/o una primera pintura metálica que contiene láminas de aluminio de tipo flotantes que tienen espesores dentro del intervalo de 0,1 a 1 μm y un tamaño de partícula medio dentro del intervalo de 1 a 60 μm y, luego, la aplicación sobre ella de una segunda pintura metálica que contiene pequeñas láminas de metal finas que tienen espesores no superiores a 0,08 μm y un tamaño de partícula medio dentro del intervalo de 5 a 40 μm . La película de recubrimiento tiene una apariencia tipo metal.

El documento EP 0 358 949 A2 describe un método para recubrir un sustrato con una variedad de capas de un polímero filmógeno que comprende inicialmente la aplicación de al menos una capa de un recubrimiento base filmógeno pigmentado interno sobre el sustrato, luego la aplicación de un recubrimiento filmógeno intermedio transparente sobre el recubrimiento base, donde dicho recubrimiento intermedio comprende pigmentos de mica encapsulado con óxido de hierro en un pigmento para una relación de aglutinante de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 0,35, y hasta aproximadamente 50% en peso basado en el peso del pigmento de un colorante complejo orgánico metálico elegido entre el grupo que consiste en colorantes complejos orgánicos de metal cobalto 1:2 y colorantes complejos orgánicos de metal cromo 1:2, y luego la aplicación de una composición de recubrimiento para un recubrimiento superior filmógeno transparente sobre dicho recubrimiento intermedio, y luego curar o secar los recubrimientos aplicados, produciendo de este modo una apariencia opalescente sobre el material sustrato, y, un efecto de color con brillo vidrioso.

El documento US 4 731 290 describe un procedimiento para aplicar un acabado multicapa que tiene una apariencia mejorada sobre un sustrato, comprendiendo el procedimiento: aplicar una capa de una composición de

recubrimiento de base al agua guía sobre la primera capa del sustrato y secar dicha composición sin reticular o curar dicha composición de recubrimiento guía, aplicar una composición de recubrimiento base al agua que contiene pigmentos de láminas metálicas sobre el recubrimiento guía y después de esto aplicar una composición de recubrimiento superior transparente sobre el recubrimiento base y curar en horno a elevadas temperaturas para curar completamente el acabado multicapa resultante.

La expresión "opacidad negro/blanco" se usa en la descripción y las reivindicaciones. Se refiere al espesor del recubrimiento seco de una composición de recubrimiento en la que el contraste entre los campos negro y blanco de una carta negra y blanca recubierta con la composición de recubrimiento ya no es discernible. Siguiendo la norma ISO 6504-3 (método B), con el fin de determinar este espesor de recubrimiento, la composición de recubrimiento cuya opacidad negro/blanco se va a investigar, puede aplicarse en forma de cuña sobre una carta negra y blanca y secarse o endurecerse.

Se ha encontrado que es posible producir recubrimientos multicapa con un bajo espesor de recubrimiento total y en el tono de color deseado sin curar en horno por separado de una capa tapaporos convencional, y ser capaces de prevenir suficientemente un acceso perjudicial a largo plazo de la luz UV a la imprimación EDC si una primera capa de recubrimiento fina de una composición de recubrimiento acuosa que ha sido pigmentada de una manera particular, una segunda capa de recubrimiento de un recubrimiento base al agua de un espesor de recubrimiento por debajo de su opacidad negro/blanco, y una capa de recubrimiento transparente, se aplican en forma húmedo sobre húmedo sobre húmedo y se curan en horno conjuntamente.

Sumario de la invención

La invención está dirigida a un procedimiento para la producción de recubrimientos multicapa que comprenden las sucesivas etapas:

- 1) aplicación de una capa de recubrimiento de espesor de 8 a 20 μm de una composición de recubrimiento acuosa A sobre un sustrato proporcionado con una imprimación EDC,
- 2) aplicación de una capa de recubrimiento base de una composición de recubrimiento acuosa B de un espesor de película, por debajo de su opacidad negro/blanco, de 5 a 10 μm sobre la capa de recubrimiento aplicada previamente,
- 3) aplicación de una capa de recubrimiento transparente sobre la capa de recubrimiento base,
- 4) curado conjuntamente de las tres capas de recubrimiento,

en el que siendo las composiciones de recubrimiento A y B diferentes una de otra, teniendo la composición de recubrimiento A una relación en peso de contenido de pigmentos frente a sólidos de resina de 0,2 a 0,5:1, consistiendo el contenido de pigmentos en 0 a 100% en peso de al menos pigmento de plaquetas de aluminio que tiene un espesor de plaqueta de 200 a 500 nm, 0 a 90% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de interferencia C elegido entre el grupo que consiste en pigmentos de plaquetas de óxido de aluminio recubiertas de óxido de metal, pigmentos de plaquetas de dióxido de silicio recubiertas de óxido de metal y pigmentos de plaquetas de mica recubiertas de óxido de metal, 0 a 15% en peso de al menos un pigmento de negro de carbón, y 0 a 60% en peso de al menos un pigmento diferente de pigmentos de plaquetas de aluminio, pigmentos de plaquetas de interferencia C y pigmentos de negro de carbón, siendo la suma en % en peso 100% en peso, estando formado al menos 40% en peso del contenido de pigmentos por al menos un pigmento de plaquetas de aluminio y/o un pigmento de plaquetas de interferencia C, y una proporción de al menos 20% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio que tiene un diámetro de partícula medio de 6 a 15 μm , y

en el que la composición de recubrimiento B se distingue porque la luz UV que corresponde a una transmisión UV de más de 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y/o más de 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm puede penetrar a través de una estructura de recubrimiento de dos capas que consiste en una capa de espesor de 10 μm aplicada de una mezcla producida en una relación de sólidos de resina en peso de 1,5 partes en peso de la composición de recubrimiento B a 1 parte en peso de diisocianato de hexano trimérico-poliisocianato, y una capa de espesor de 5 μm aplicada con la misma composición de recubrimiento B misma.

Descripción detallada de las realizaciones

La expresión "contenido de pigmentos" usada en la descripción y las reivindicaciones significa que suma de todos los pigmentos contenidos en una composición de recubrimiento sin rellenos (cargas). El término "pigmentos" se usa aquí según DIN 55944 y cubre, además de pigmentos de efectos especiales, pigmentos negros, coloreados, y blancos inorgánicos, y pigmentos negros y coloreados orgánicos. Al mismo tiempo, de este modo, DIN 55944 distingue entre pigmentos y rellenos.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los sustratos convencionales proporcionados con una imprimación EDC están recubiertos. En particular, los sustratos son cuerpos de automóviles o partes del cuerpo proporcionados con un imprimación EDC, en particular, un recubrimiento por electrodeposición (CED) catódica. La producción de

sustratos proporcionados con una imprimación EDC es conocido por el experto en la técnica. No hay restricciones con respecto a la selección de la imprimación EDC, en particular, las imprimaciones EDC son también adecuadas las cuales podrían ser dañadas por una larga exposición a la luz UV.

5 Los sustratos que tienen una imprimación EDC están proporcionados, primeramente, con una capa de recubrimiento de una composición de recubrimiento acuosa A con un espesor de película para el procedimiento dentro del intervalo de 8 a 20 μm y luego con una capa de recubrimiento base de una composición de recubrimiento acuosa B con un espesor de película para el procedimiento, por debajo de su opacidad negro/blanco, de 5 a 10 μm . La suma del espesor del recubrimiento para los recubrimientos de dos capas producidos con las composiciones A y B es, por ejemplo, 15 a 30 μm . El espesor de película de cada capa de recubrimiento individual y como resultado del espesor de película total es dependiente entre otras cosas del tono del color; los requerimientos de los fabricantes de coches para los espesores de película respectivos se expresan en el denominado espesor de película del procedimiento (media del espesor de película que se desea sobre el cuerpo entero en el procedimiento de recubrimiento original del automóvil), que está dirigido al espesor de película para cada tono de color requerido para lograr el tono de color deseado sobre el sustrato y para lograr propiedades tecnológicas (p. ej., resistencia a trozos de piedra) y a una aplicación económica de la composición de recubrimiento relevante, es decir, en reducir una película tanto como sea posible. Los intervalos de espesores de película de 8 a 20 μm para la capa de recubrimiento de la composición de recubrimiento A y espesor de película de 5 a 10 μm para la capa de recubrimiento de la composición de recubrimiento B satisface los requerimientos para recubrir los sustratos relevantes, por ejemplo, cuerpos de automóviles. En particular, esto significa que un valor específico entre los intervalos señalados representa el espesor de película del procedimiento para la capa de recubrimiento respectiva.

Los espesores de película (espesores de capa, espesores de recubrimiento) indicados en la presente descripción y en las reivindicaciones para las capas de recubrimiento se refieren en cada caso a espesores de película secos.

25 Las composiciones de recubrimiento A son composiciones de recubrimiento acuosas que tienen contenidos de sólidos de, por ejemplo, 18 a 35% en peso, preferentemente de 20 a 30% en peso. El contenido de los sólidos se forma con los sólidos de resina, el contenido de pigmentos, opcionalmente contienen rellenos y opcionalmente contienen aditivos no volátiles. Los sólidos de resina están compuestos por sólidos de aglutinantes y por la contribución de los sólidos del (los) agente(s) de reticulación opcionalmente contenidos en la composición de recubrimiento A. Además de uno o más aglutinantes, los sólidos aglutinantes también, opcionalmente, comprenden diluyentes reactivos contenidos en la composición de recubrimiento A.

30 Las composiciones de recubrimiento acuosas A se refieren en la descripción y en las reivindicaciones como composiciones de recubrimiento A para abreviar. Las composiciones de recubrimiento A producen especialmente composiciones de recubrimiento, y especialmente composiciones no para recubrimiento producidas con composiciones de recubrimiento B al mezclar con componentes aditivos, por ejemplo, aglutinantes pigmentados o no pigmentados, preparaciones de poliisocianato pigmentadas o no pigmentadas o pastas de pigmentos.

35 Además de agua, los sólidos de resina, el contenido de pigmento, opcionalmente rellenos y opcionalmente disolventes orgánicos, las composiciones de recubrimiento A pueden contener también aditivos de recubrimiento convencionales.

40 Los sólidos de resina de las composiciones de recubrimiento A pueden comprender uno o más aglutinantes. Ejemplos incluyen resinas poliéster, poliuretano y copolímero (met)acrílico y también aglutinantes híbridos derivados de estas clases de aglutinantes. Preferentemente, los sólidos de resina de las composiciones de recubrimiento A comprenden resina poliuretano y/o son reticulables por formación de grupos uretano. Los sólidos de resina que son reticulables por formación de grupos uretano, generalmente comprenden al menos un aglutinante con función hidroxilo y al menos un agente de reticulación poliisocianato; por ejemplo contienen uno o más de los aglutinantes con función hidroxilo correspondientes a un número de hidroxilos de, por ejemplo, 10 a 180 mg de KOH/g de sólidos aglutinantes, y la relación de sólidos en peso de sólidos aglutinantes y agente de reticulación poliisocianato es, por ejemplo, 1 a 10:1.

45 Los aglutinantes y/o agentes de reticulación contenidos en los sólidos de resina están estabilizados iónicamente y/o no iónicamente, preferentemente aniónicamente y/o no iónicamente. La estabilización aniónica se consigue preferentemente al menos al neutralizar parcialmente grupos carboxilo, mientras que la estabilización no iónica se consigue preferentemente por unidades de óxido de polietileno laterales o terminales.

50 La expresión "resina de poliuretano" usada en la descripción y las reivindicaciones no descarta que la resina poliuretano en cuestión pueda contener también grupos diferentes a los grupos uretano en el esqueleto del polímero, tal como, en particular, grupos éster y/o grupos urea. En cambio, la expresión "resina poliuretano" por supuesto, también en particular, incluye resinas poliuretano que contienen unidades básicas de poliéster polioliol y/o grupos urea, en los cuales este último puede, por ejemplo, estar formado por la reacción de grupos isocianatos con agua y/o poliamina.

55 La expresión "agente(s) de reticulación poliisocianato" no está restringido al significado "poliisocianato libre o poliisocianatos libres", sino que en vez de esto también incluye poliisocianato bloqueado o poliisocianatos

bloqueados. Los poliisocianato(s) comprenden por consiguiente uno o más poliisocianatos libres, uno o más poliisocianatos bloqueados o una combinación de uno o más de poliisocianatos libres y uno o más poliisocianatos bloqueados. Los poliisocianatos libres son preferidos.

5 Los poliisocianatos comprenden di- y/o poliisocianatos con grupos isocianatos unidos alifáticamente, cicloalifáticamente, aralifáticamente, y/o menos preferentemente aromáticamente.

10 Los poliisocianatos son líquidos a temperatura ambiente o están presentes como una solución orgánica; los poliisocianatos aquí exhiben a 23°C una viscosidad de en general 0,5 a 2000 mPa.s. El contenido de isocianato de los poliisocianatos presentes en forma de grupos isocianatos libres o latentes (bloqueados, redisolubles térmicamente) está en general en un intervalo de 2 a 25 % en peso preferentemente, de 5 a 25% en peso (calculado como NCO).

Ejemplos de diisocianatos son diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de isofofor, diisocianato de dicitlohexilmetano, y diisocianato de ciclohexano.

15 Ejemplos de poliisocianatos son aquellos que contienen heteroátomos en el residuo que une el grupo isocianato. Ejemplos de estos son poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretidiona, grupos uretano, grupos urea acilados o grupos biuret. Los poliisocianatos tienen preferentemente una funcionalidad isocianato superior a 2, como, por ejemplo, poliisocianatos del tipo uretidiona o isocianurato producidos por di- o trimerización de los diisocianatos mencionados anteriormente. Otros ejemplos son poliisocianatos producidos por reacción de los diisocianatos mencionados anteriormente con agua y que contienen grupos biuret o poliisocianatos producidos por reacción con polioles y que contienen grupos uretanos.

20 De particular idoneidad son, por ejemplo, "poliisocianatos de recubrimiento" basados en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofofor o diisocianato de dicitlohexilmetano, "Poliisocianatos de recubrimiento" basados en estos diisocianatos significa los derivados que contienen grupos per se conocidos biuret, uretano, uretidiona y/o isocianurato de estos diisocianatos.

25 Como ya se ha mencionado anteriormente, los poliisocianatos pueden usarse en forma bloqueada, lo que no es preferido. Pueden estar bloqueados con agentes bloqueantes convencionales que pueden ser desbloqueados bajo la acción del calor, por ejemplo, con alcoholes, oximas, aminas y/o compuestos CH-ácidos.

30 Los poliisocianatos bloqueados o preferentemente libres pueden usarse como una preparación que contiene agua y/o disolvente orgánico, en la cual en el caso de poliisocianato libre no se usa agua ni disolvente orgánico con hidrógeno activo. Puede ser deseable, por ejemplo, para los poliisocianatos ser diluidos previamente con un disolvente orgánico miscible en agua o mezcla de disolventes. En este caso, es preferible usar disolventes, que son inertes respecto de los grupos isocianatos, especialmente cuando se usan los poliisocianatos libres preferidos. Ejemplos son disolventes que no contienen ningún hidrógeno activo, por ejemplo, éteres, como, por ejemplo, dietilenglicol dietil éter, dipropilenglicol dimetil-éter; ésteres de glicol éter, como, acetato de etilenglicol monobutil-éter, acetato de dietilenglicol monobutil-éter, acetato de metoxipropilo; y N-metilpirrolidona.

35 También son adecuados poliisocianatos hidrófilos, que pueden estabilizarse en la fase acuosa mediante un suficiente número de grupos iónicos y/o por cadenas de poliéter terminales o laterales. Los poliisocianatos hidrófilos se venden como productos comerciales, por ejemplo, por Bayer bajo el nombre de Bayhydur®.

40 El contenido de pigmento de las composiciones de recubrimiento A consiste en 0 a 100% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio que tiene un espesor de plaquetas de 200 a 500 nm, 0 a 90% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de interferencia C elegido entre el grupo que consiste en pigmentos de plaquetas de óxido de aluminio recubierto de óxido de metal, pigmentos de plaquetas de dióxido de silicio recubierto de óxido de metal y pigmentos de plaquetas de mica recubierta de óxido de metal, 0 a 15% en peso de al menos un pigmento de negro de carbón y 0 a 60% en peso de al menos un pigmento diferente de pigmentos de plaquetas de aluminio, pigmentos de plaquetas de interferencia C y pigmentos de negro de carbón, siendo la suma del % en peso 100% en peso, estando formado al menos el 40% en peso del contenido de pigmentos por al menos un pigmento de plaquetas de aluminio y/o al menos un pigmento de plaquetas de interferencia C, y una proporción de al menos 20% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio que tiene un diámetro de partícula medio de 6 a 15 µm. Si se adhiere una relación en peso entre tal contenido de pigmentos y los sólidos de resina de 0,2 a 0,5:1 en la composición de recubrimiento A, es posible que penetre la luz UV correspondiente solamente a la transmisión UV de menos de 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y menos de 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm a través de una estructura de recubrimiento en dos capas aplicada con las composiciones de recubrimiento A y B y, en cada caso, para el tono de color deseado del recubrimiento multicapa a conseguir, que se proporcione subsiguientemente con un recubrimiento transparente; es decir, suponiendo una composición de recubrimiento B dada y el conocimiento del tono de color deseado y los espesores de película prescritos para las composiciones de recubrimiento A y B, es posible para el experto en la técnica elegir la composición del contenido de pigmento y la relación pigmento/aglutinante en peso para la composición de recubrimiento A dentro de los intervalos respectivos mencionados anteriormente.

55

La transmisión UV puede medirse en tal estructura de recubrimiento correspondiente aplicada con las composiciones de recubrimiento A y B, se aplica a un soporte transparente a la luz UV, por ejemplo, un plato de cristal de cuarzo, y la transmisión UV se mide en el intervalo de longitud de onda correspondiente usando un soporte no recubierto, transparente a la luz UV como referencia.

5 El contenido de pigmento de las composiciones de recubrimiento A puede comprender uno o más pigmentos de plaquetas de aluminio que tienen un espesor de plaquetas de 200 a 500 nm. Si la composición de recubrimiento A contiene uno o más pigmentos de plaquetas de aluminio que tienen un espesor de plaquetas de 200 a 500 nm, una proporción de al menos 20% en peso de estos está en un intervalo de tamaño de partícula relativamente pequeño, es decir, el diámetro de partícula medio es de solamente 6 a 15 μm . En otras palabras, 20 a 100% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio puede consistir en solamente uno o más tipos diferentes de pigmentos de plaquetas de aluminio, teniendo cada uno un diámetro de partícula de 6 a 15 μm . El restante 0 a 80% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio tiene un diámetro de partícula medio mayor, preferentemente de 17 a 25 μm , o por ponerlo de otra manera, estos 0 a 80% en peso consiste en solamente en uno o más tipos diferentes de pigmentos de plaquetas de aluminio, teniendo cada uno un diámetro de partícula medio mayor, preferentemente de 17 a 25 μm . La expresión "diámetro de partícula medio" se refiere a valores d_{50} determinados por difracción láser (50% de las partículas tienen un diámetro de partícula por encima y 50% de las partículas tienen un diámetro de partícula por debajo del diámetro de partícula medio), como puede deducirse, por ejemplo, de los documentos técnicos de los fabricantes de pigmentos de plaquetas de aluminio. Los pigmentos de plaquetas de aluminio son, en particular, pigmentos de plaquetas de aluminio flotantes o no flotantes que son convencionales en pintura y recubrimientos y son conocidos por el experto en la técnica; los pigmentos de plaquetas de aluminio pueden estar pasivados, por ejemplo, por lo conoce como fosfatación (tratamiento con derivados del ácido fosfórico y/o fosfónico), cromación o con un recubrimiento de una red de silicio-oxígeno. También pueden ser plaquetas de aluminio coloreadas, como, plaquetas de aluminio recubiertas con óxido de hierro u óxido de aluminio.

25 Los pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes pasivados por fosfatación son conocidos. Ejemplos de pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes disponibles comercialmente pasivados por fosfatación son los pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes vendidos por la firma Eckart-Werke bajo la marca "STAPA Hydrolac®".

30 Los pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes pasivados por cromación son conocidos. Ejemplos de pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes disponibles comercialmente pasivados por cromación son los pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes vendidos por la firma Eckart-Werke bajo la marca "STAPA Hydrolux®".

35 Los pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno y su producción son también conocidos, por ejemplo, del documento WO 99/57204, US 5 332 767 y de A. Kiehl y K. Greiwe, Encapsulated aluminum pigments, Progress in Organic Coatings 37 (1999), pp. 179 a 183. La superficie de los pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes se proporciona con un recubrimiento de una red de silicio-oxígeno. La red de silicio-oxígeno puede estar conectada con la superficie de los pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes vía enlaces covalentes.

40 La expresión "pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno" incluye de acuerdo con las explicaciones anteriores ambos pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes con un recubrimiento de una red de silicio-oxígeno puramente inorgánica y pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes con un recubrimiento de una red de silicio-oxígeno modificada con grupos orgánicos correspondientes o modificada con polímero.

45 Ejemplos de pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes recubiertos con una red de silicio-oxígeno disponibles comercialmente son los pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes vendido por la firma Eckart-Werke bajo la marca "STAPAIL Hydrolan®" y aquellos vendidos por la firma Schlenk bajo el nombre de "Aquamet® CP".

50 El contenido de pigmentos de las composiciones de recubrimiento A puede comprender al menos un pigmento de plaquetas de interferencia C elegido dentro del grupo que consiste en pigmentos de plaquetas de óxido de aluminio recubierto de óxido de metal, pigmentos de plaquetas de dióxido de silicio recubierto de óxido de metal y pigmentos de plaquetas de mica recubierta de óxido de metal. El recubrimiento de óxido de metal de los pigmentos de plaquetas es, en particular, capas de óxido de titanio, hierro y/o cromo. Los pigmentos de plaquetas de interferencia C son conocidos por el experto en la técnica como pigmentos de efecto especial convencionales en pintura y recubrimientos. Los diámetros de partícula medios, es decir, los valores d_{50} , que se determina por difracción láser, de los pigmentos de plaquetas de interferencia C, son, por ejemplo, 8 a 22 μm .

55 El contenido de pigmentos de las composiciones de recubrimiento A puede comprender uno o más pigmentos de negro de carbón. Estos son pigmentos negros basados en negro de carbón convencionales en pintura y recubrimientos y conocidos por el experto en la técnica. Ejemplos de pigmentos de negro de carbón comercialmente disponibles incluyen Russ FW 200 de Degussa o Raven 5000 o Raven 410 D de Columbian Carbon.

El contenido de pigmentos de las composiciones de recubrimiento A puede comprender uno o más pigmentos diferentes de pigmentos de plaquetas de aluminio, pigmentos de plaquetas de interferencia C y pigmentos de negro de carbón. Ejemplos incluyen pigmentos de efecto especial diferentes de los pigmentos mencionados anteriormente, y también pigmentos blancos, coloreados y negros inorgánicos u orgánicos, como, por ejemplo, pigmentos que imparten un efecto grafito, óxido de hierro en forma de escama, pigmentos de cristal líquido, dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos pirrolopirrol, y pigmentos perileno.

Tal como se ha explicado anteriormente, la selección de un contenido de pigmentos específicos de la composición de recubrimiento A para una composición de recubrimiento B dada es dependiente del tono de color deseado y espesores de película prescritos para las composiciones de recubrimiento A y B. Tres ejemplos de contenidos de pigmentos preferidos de la composición de recubrimiento A como una función de composiciones de recubrimiento B asociadas, cada una de las cuales pertenece a un grupo particular de tonos de color problemático, se proporcionan a continuación:

1) Combinación de una composición de recubrimiento A con una composición de recubrimiento B que tiene un tono de color metálico claro, consistiendo el contenido de pigmentos de la composición de recubrimiento A en 50 a 90% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio que tienen un espesor de 200 a 500 nm, 0 a 40% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de interferencia C, 0 a 5% en peso de al menos un pigmento de negro de carbón y 5 a 20% en peso de al menos un pigmento diferente de pigmentos de plaquetas de aluminio, pigmentos de plaquetas de interferencia C y pigmentos de negro de carbón, siendo la suma del % en peso 100% en peso y una proporción de al menos 20% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio tiene un diámetro de partícula medio de 6 a 15 μm .

2) Combinación de una composición de recubrimiento A con una composición de recubrimiento B que tiene un tono de color plata, consistiendo el contenido de pigmentos de la composición de recubrimiento A en 80 a 100% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio que tienen un espesor de 200 a 500 nm, 0 a 10% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de interferencia C, 0 a 5% en peso de al menos un pigmento de negro de carbón y 0 a 5% en peso de al menos un pigmento diferente de pigmentos de plaquetas de aluminio, pigmentos de plaquetas de interferencia C y pigmentos de negro de carbón, siendo la suma del % en peso 100% en peso y una proporción de al menos 20% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio tiene un diámetro de partícula medio de 6 a 15 μm .

3) Combinación de una composición de recubrimiento A con una composición de recubrimiento B que tiene un tono de color con efecto especial con una alta proporción de pigmentos de mica en el contenido de pigmentos, consistiendo el contenido de pigmentos de la composición de recubrimiento A en 0 a 20% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio que tienen un espesor de 200 a 500 nm, 40 a 80% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de interferencia C, 0 a 15% en peso de al menos un pigmento de negro de carbón y 0 a 40% en peso de al menos un pigmento diferente de pigmentos de plaquetas de aluminio, pigmentos de plaquetas de interferencia C y pigmentos de negro de carbón, siendo la suma del % en peso 100% en peso y una proporción de al menos 20% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio tiene un diámetro de partícula medio de 6 a 15 μm .

El procedimiento de acuerdo con la invención se usa generalmente para recubrir sustratos en serie en un programa de tono de color que comprende una variedad, por ejemplo, 10 a 15, de tonos de color, es decir, se usa un número correspondiente de composiciones de recubrimiento B de diferentes colores. Sin embargo, no tiene que usar el mismo número de composiciones de recubrimiento correspondientes A; por lo contrario, son generalmente suficientes un pequeño número, por ejemplo, uno único o unos pocos, por ejemplo, 2 a 4, composiciones de recubrimiento A pigmentadas de manera diferente.

Las composiciones de recubrimiento A pueden contener también rellenos, por ejemplo, en proporciones de 0 a menos de 20% en peso basado en la suma del contenido de pigmentos y rellenos. Los rellenos no constituyen parte del contenido de pigmentos de las composiciones de recubrimiento A. Ejemplos son sulfato de bario, caolín, talco, dióxido de silicio, silicatos laminares, y una cualquiera de sus mezclas.

Con la excepción de los pigmentos de plaquetas de aluminio y de los pigmentos de plaquetas de interferencia C, al igual que los pigmentos de efecto especial adicionales opcionalmente, los otros pigmentos que están contenidos opcionalmente en el contenido de pigmentos están generalmente triturados. La trituración puede llevarse a cabo en máquinas convencionales conocidas por el experto en la técnica. Generalmente, la trituración tiene lugar en una proporción del aglutinante o en resinas para trituración específicas (pasta de resinas). La formulación se completa luego con la proporción restante del aglutinante o de la pasta de resina.

Los pigmentos de plaquetas de aluminio, pigmentos de plaquetas de interferencia C y los pigmentos de efecto especial adicionales opcionalmente no se Trituran, si no que generalmente se introducen inicialmente en forma de una pasta disponible comercialmente, opcionalmente, combinados con disolventes orgánicos preferentemente miscibles en agua, y opcionalmente aditivos, y luego se mezclan con el aglutinante o aglutinantes. Los pigmentos de plaquetas de aluminio, pigmentos de plaquetas de interferencia C y pigmentos de efecto especial adicionales

opcionalmente en forma de polvo pueden procesarse primeramente con disolventes orgánicos preferentemente miscibles en agua y opcionalmente con aditivos para formar una pasta.

El contenido de agua de las composiciones de recubrimiento A es, por ejemplo, 60 a 82% en peso.

5 Las composiciones de recubrimiento acuosas A pueden contener disolventes convencionales, por ejemplo, en una proporción de 0 a 20% en peso. Ejemplos de tales disolventes son alcoholes, por ejemplo, propanol, butanol hexanol; éteres o ésteres de glicol, por ejemplo, dietilenglicol di(C₁-C₆)alquil-éter, dipropilenglicol di(C₁-C₆)alquil-éter, etoxipropanol, etilenglicol monobutiléter; glicoles, por ejemplo, etilenglicol y/o propilenglicol, y sus di- o trimeros; N-alquilpirrolidona, como, por ejemplo, N-metilpirrolidona; cetonas, como, metiletil-cetona, acetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos alifáticos, por ejemplo, tolueno, xileno o hidrocarburos alifáticos C₆-C₁₂ lineales o ramificados.

15 Las composiciones de recubrimiento acuosas A pueden contener aditivos convencionales en cantidades convencionales, por ejemplo, de 0,1 a 5% en peso, respecto a su contenido de sólidos. Ejemplos son agentes antiespumantes, agentes humectantes, promotores de adhesión, catalizadores, agentes igualadores, agentes anticráter, espesantes y estabilizantes a la luz, por ejemplo, absorbentes de UV y/o compuestos basados en HALS (estabilizantes a la luz con amina impedida, denominado abreviadamente HALS por sus iniciales en inglés). Si las composiciones de recubrimiento A contienen estabilizantes a la luz, no son de ninguna manera las únicas responsables de que la luz UV sea capaz de penetrar a través de una estructura de recubrimiento formada con composiciones de recubrimiento A y B solamente de acuerdo con una transmisión UV de menos de 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y menos de 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm. Este efecto se logra sin embargo, en particular respecto a su durabilidad, por el contenido de pigmentos de la composición de recubrimiento A.

20 Las composiciones de recubrimiento B son recubrimientos base al agua, de modo que son convencionales en la producción de recubrimientos en dos capas recubrimiento base/recubrimiento transparente de cuerpos de coches y partes del cuerpo. Las composiciones de recubrimiento B acuosas se refieren también en la presente descripción y las reivindicaciones como composiciones de recubrimiento B o recubrimientos base al agua B para abreviar.

25 Los recubrimientos base al agua B tienen contenidos de sólidos de, por ejemplo, 10 a 40% en peso, preferentemente de 15 a 30% en peso. La relación en peso del contenido de pigmentos frente a sólidos de resina es, por ejemplo, 0,05:1 a 0,6:1. Además de agua, un contenido de sólidos de resina, que comprende aglutinante(s), opcionalmente, resina(s) en pasta y opcionalmente, agente(s) reticulante(s), pigmento(s), opcionalmente, relleno(s) y opcionalmente, disolvente(s) orgánico(s), contienen en general también aditivo(s) convencional(es).

30 Los recubrimientos base al agua B contienen sistemas aglutinantes estabilizados iónicamente y/o no iónicamente. Estos están preferentemente estabilizados aniónicamente y/o no iónicamente. La estabilización aniónica se consigue al menos por grupos carboxilo parcialmente neutralizados en el aglutinante, mientras la estabilización no iónica se consigue preferentemente mediante unidades de óxido de polietileno lateral o terminal en el aglutinante. Los recubrimientos base al agua B pueden secarse físicamente o reticulables por formación de enlaces covalentes. Los recubrimientos base al agua B reticulables por formación de enlaces covalentes pueden ser sistemas reticulables por sí mismos o externamente.

35 Los recubrimientos base al agua B contienen uno o más aglutinantes filmógenos convencionales. También pueden contener opcionalmente agentes de reticulación si los aglutinantes no son auto-reticulables o secados físicamente. Ejemplos de aglutinantes filmógenos, que pueden usarse, son copolímeros de poliéster, poliuretano (met)acrílico convencionales y resinas híbridas derivadas de estas clases de resinas. La selección de los agentes de reticulación opcionalmente contenidos depende, de manera usual para el experto en la técnica, de la funcionalidad de los aglutinantes, es decir, los agentes de reticulación se eligen de tal manera que exhiben una funcionalidad reactiva complementaria a la funcionalidad de los aglutinantes. Ejemplos de tales funcionalidades complementarias entre aglutinante y agente de reticulación son: carboxil/epoxi, hidroxil/metilol éter y/o metilol (metilol éter y/o metilol preferentemente, como grupos reticulables de resinas aminoplast, en particular, resinas melamina).

40 Los recubrimientos base al agua B contienen pigmentos convencionales, por ejemplo, pigmentos con efecto especial y/o pigmentos elegidos entre pigmentos blancos, coloreados y negros.

45 Ejemplos de pigmentos con efecto especial son pigmentos convencionales que imparten a un tono de color de recubrimiento y/o tono de luminosidad dependiente del ángulo de observación, como, pigmentos metálicos no flotantes, por ejemplo, de aluminio, cobre u otros metales, pigmentos de interferencia, como, por ejemplo, pigmentos de metal recubiertos de óxido de metal, por ejemplo, aluminio recubierto de óxido de hierro, mica recubierta, como, por ejemplo, mica recubierta de dióxido de titanio, pigmentos que imparten un efecto grafito, óxido de hierro en forma de escama, pigmentos de cristal líquido, pigmentos de óxido de aluminio recubierto, pigmentos de dióxido de silicio recubierto.

50 Ejemplos de pigmentos blancos, coloreados y negros, son los pigmentos orgánicos o inorgánicos convencionales conocidos por el experto en la técnica, como, por ejemplo, dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, negro de

carbón, pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos pirrolopirrol, y pigmentos perileno.

5 Los recubrimientos base al agua B son aquellos que tienen tonos de color problemáticos, es decir composiciones de recubrimiento B que se distinguen porque la luz UV correspondiente a una transmisión UV de más de 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y/o de más de 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm puede penetrar a través de una estructura de recubrimiento en dos capas que consiste en una capa de espesor de 10 μm aplicada con una mezcla producida en una relación de sólidos de resina en peso de 1,5 partes en peso de composición de recubrimiento B a 1 parte en peso de diisocianato de hexano trimérico-poliisocianato (diisocianato de hexano-isocianurato), y una capa de espesor de 5 μm aplicada con una misma composición de recubrimiento B.

10 En otras palabras, los recubrimientos base al agua B con tonos de color problemáticos tienen tales niveles bajos de pigmentación (relación en peso de contenido de pigmentos frente a contenido de sólidos de resina) y/o tales contenidos de pigmentos que, en virtud del tipo y proporción de los pigmentos constituyentes, la luz UV que corresponde a la transmisión UV de más de 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y/o de más de 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm puede penetrar a través de una estructura de recubrimiento en dos capas que consiste en una capa de espesor de 10 μm aplicada con una mezcla producida en una relación de sólidos de resina en peso de 1,5 partes en peso de composición de recubrimiento B a 1 parte en peso de diisocianato de hexano trimérico-poliisocianato (diisocianato de hexano-isocianurato), y una capa de espesor de 5 μm aplicada con una misma composición de recubrimiento B.

20 Desmodur® N 3600 de Bayer es un diisocianato de hexano trimérico-poliisocianato comercialmente disponible que se puede usar, por ejemplo, en el contexto mencionado anteriormente.

25 Las composiciones de recubrimiento B con tonos de color problemáticos, por consiguiente, tienen niveles de pigmentación excesivamente bajos y/o contenidos de pigmentos sin o con proporciones excesivamente pequeñas de pigmentos que reducen eficazmente la transmisión UV. Tales recubrimientos base al agua B con tonos de color problemáticos pueden encontrarse entre los recubrimientos base al agua B tanto con tonos de color único como con tonos de color con efecto especial. Se pueden encontrar ejemplos en particular entre recubrimientos base al agua B con tonos de color único azul oscuro basados en pigmentos de ftalocianina y entre recubrimientos base al agua B con tonos de color con efecto especial específico, por ejemplo, tonos de color metálico azul oscuro o tonos de color metálico claros, tal como, en particular, tonos de color plata y entre los recubrimientos base al agua B con tonos de color con efecto especial específico que contienen proporciones elevadas, por ejemplo, 50% en peso o más, de pigmentos de mica (pigmentos de efecto especial sobre una base recubierta, en particular, mica recubierta de óxido de metal) en el contenido de pigmentos. Las composiciones de recubrimiento B con tonos de color metálico claros o tonos de color plata como un subgrupo específico de tonos de color metálico claros son composiciones de recubrimiento cuando se aplican en un espesor de película opaca y se recubren con un recubrimiento transparente de espesor de 35 μm exhibe un brillo L^* (de acuerdo con CIEL a^*b^* , DIN 6174), medido a un ángulo de iluminación de 45 grados con la perpendicular y un ángulo de observación de 15 grados con la reflexión especular de al menos 80 unidades. Será claro para un experto en la técnica, y se no necesitará señalar, que el recubrimiento transparente de la aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención es para usarse en este caso.

40 La medición de la transmisión UV mencionada anteriormente puede llevarse a cabo en un recubrimiento de dos capas que consiste en una capa de espesor de 10 μm aplicada con una mezcla producida en una relación de sólidos de resina en peso de 1,5 partes en peso de composición de recubrimiento B a 1 parte en peso de diisocianato de hexano trimérico-poliisocianato (diisocianato de hexano -isocianurato), y se aplica una capa de espesor de 5 μm aplicada con una misma composición de recubrimiento B sobre un soporte transparente a la luz UV, por ejemplo, un plato de cristal de cuarzo, y la transmisión UV se mide en el intervalo de longitud de onda correspondiente usando un soporte transparente a la luz UV no recubierto correspondiente como referencia.

45 Las composiciones de recubrimiento B pueden contener también rellenos, por ejemplo, en proporciones de 0 a 30% en peso respecto del contenido de los sólidos de resina. Los rellenos no constituyen parte del contenido de pigmentos de las composiciones de recubrimiento B. Ejemplos son sulfato de bario, caolín, talco, dióxido de silicio, silicatos laminares y una cualquiera de sus mezclas.

50 Los pigmentos de efecto especial se introducen inicialmente de manera general en forma de una pasta no acuosa o acuosa comercial convencional, opcionalmente, combinada con disolventes orgánicos y aditivos preferentemente diluibles en agua y luego mezclados con aglutinantes acuosos. Los pigmentos de efecto especial pulverulentos pueden ser procesados primeramente con disolventes orgánicos preferentemente diluibles en agua y, opcionalmente aditivos para dar una pasta.

55 Los pigmentos blancos, coloreados y negros y/o rellenos pueden, por ejemplo, ser triturados en una proporción de aglutinante acuoso. La trituración puede llevarse a cabo también preferentemente en una resina en pasta acuosa especial. La trituración puede llevarse a cabo en máquinas convencionales conocidas por el experto en la técnica. La formulación se completa luego con la proporción restante del aglutinante acuoso o con la resina en pasta acuosa.

Las composiciones de recubrimiento B pueden contener aditivos convencionales en cantidades convencionales, por ejemplo, de 0,1 a 5% en peso, respecto del contenido de sólidos. Ejemplos de agentes antiespumantes, agentes humectantes, promotores de adhesión, catalizadores, agentes igualadores, agentes anticráter, espesantes y estabilizantes a la luz, por ejemplo, absorbentes de UV y/o compuestos basados en HALS (estabilizantes a la luz con amina impedida, denominado abreviadamente HALS por sus iniciales en inglés). Si las composiciones de recubrimiento B contienen estabilizantes a la luz, no son de ninguna manera las únicas responsables de que la luz UV sea capaz de penetrar a través de una estructura de recubrimiento formada con composiciones de recubrimiento A y B solamente de acuerdo con una transmisión UV de menos de 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y menos de 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm. Este efecto es sin embargo, en particular respecto a su durabilidad, logrado por el contenido de pigmentos de la composición de recubrimiento A.

El contenido de agua de las composiciones de recubrimiento B es, por ejemplo, 60 a 90% en peso.

Las composiciones de recubrimiento B pueden contener disolventes convencionales, por ejemplo, en una proporción de menos de 20% en peso, en particular preferentemente, menos de 15% en peso. Estos disolventes de recubrimiento convencionales, que pueden originarse, por ejemplo, a partir de la producción de aglutinantes o son añadidos separadamente. Ejemplos de tales disolventes son alcoholes, por ejemplo propanol, butanol hexanol; éteres o ésteres de glicol, por ejemplo, dietilenglicol di(C₁-C₆)alquil-éter, dipropilenglicol di(C₁-C₆)alquil-éter, etoxipropanol, etilenglicol monobutiléter; glicoles, por ejemplo, etilenglicol y/o propilenglicol, y sus di- o trímeros; N-alquilpirrolidona, como, por ejemplo, N-metilpirrolidona; cetonas, como, metiletil-cetona, acetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos o alifáticos, por ejemplo, tolueno, xileno o hidrocarburos alifáticos C₆-C₁₂ lineales o ramificados.

En la etapa 1) de proceso del procedimiento de acuerdo con la invención, los sustratos con imprimación EDC son recubiertos por pulverización con una composición de recubrimiento acuosa A en un espesor de película seca de, 8 a 20 μm. Esto se lleva a cabo preferentemente usando una atomización rotatoria de alta velocidad asistida electroestáticamente.

Luego, preferentemente después de un fase de evaporación breve de, por ejemplo, 30 segundos a 5 minutos a una temperatura del aire de 20 a 25°C, la composición de recubrimiento B se aplica por pulverización durante la etapa 2) de proceso del procedimiento de acuerdo con la invención en un espesor de película seca, por debajo de su opacidad negro/blanco, de 5 a 10 μm. Esta aplicación por pulverización es preferentemente una aplicación por pulverización neumática. Se va a señalar, que en cualquier caso la composición de recubrimiento B aplicada en la etapa 2) de proceso de acuerdo con la invención es diferente de la composición de recubrimiento A aplicada en la etapa 1) de proceso. Esta diferencia se determina al menos con respecto a los contenidos de pigmentos compuestos diferentemente de las composiciones de recubrimiento A y B en cuestión.

La aplicación por pulverización de la composición de recubrimiento B es seguida preferentemente también por una fase de evaporación breve de, por ejemplo, 30 segundos a 10 minutos a una temperatura del aire de 20 a 100°C, después de lo cual el recubrimiento transparente se aplica durante la etapa 3) de proceso del procedimiento de acuerdo con la invención en un espesor de película seca de, por ejemplo, 20 a 60 μm.

Todos los recubrimientos transparentes conocidos son en principio adecuados como el recubrimiento transparente. Los recubrimientos transparentes que se pueden usar son tanto recubrimientos transparentes de un componente (1 paquete) como dos componentes que contienen disolvente (2 paquetes), recubrimientos transparentes 1 paquete o 2 paquetes diluibles en agua, recubrimientos transparentes en polvo o pastas de recubrimiento transparente en polvo acuosa.

Después de una fase de evaporación opcional, el recubrimiento de dos capas aplicado con las composiciones de recubrimiento A y B y la capa de recubrimiento transparente se curan conjuntamente, por ejemplo, curado en horno, por ejemplo, a una temperatura objetivo de 80 a 160°C durante la etapa 4) de proceso del procedimiento de acuerdo con la invención. La capa del recubrimiento transparente puede proporcionar una protección al UV adicional; sin embargo, incluso si el recubrimiento transparente tiene unas propiedades de absorción de UV, la luz UV podría ser capaz de penetrar a través de la estructura del recubrimiento formada con las composiciones de recubrimiento A, B y el recubrimiento transparente sobre la imprimación EDC solo de acuerdo con la transmisión UV de menos de 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y menos de 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Producción de la Composición poliisocianato 1):

Se mezclaron 30 pbw (partes en peso) de N-metilpirrolidona, 46 pbw de poliisocianato alifático hidrófilo basado en diisocianato de hexametileno con un valor NCO de 17,4 y 24 pbw de Desmodur® N 3600 de Bayer (diisocianato de hexametileno trimerizado con un valor NCO de 23).

Ejemplo 2 (Producción de la Composición poliisocianato 2):

Se mezclaron 30 pbw de N-metilpirrolidona y 70 pbw de Desmodur® N 3600 de Bayer.

Ejemplo 3 (Producción de un agente de recubrimiento A1):

Se mezclaron 100 pbw de la siguiente composición con 10 pbw de la composición de poliisocianato 1:

- 5 10,4 pbw de sólidos de resina (5,2 pbw de una resina de poliéster poliuretano, 2,1 pbw de una resina poliéster acrilato, 1,2 partes en peso de una resina poliuretano, 1,9 pbw de hexametoximetilmelamina; valor de hidroxilo de los sólidos de resina 40,8 mg de KOH/g)
- 2,8 pbw de pigmentos de mica recubierta de óxido de metal (2,4 pbw de Iriodin® SW 9221 Rutile Fine Blue de Merck; 0,4 pbw de EXT Merlin Lumina® Turquoise T303D de Mearl-Engelhard)
- 10 0,4 pbw de PALIOGENBLAU®L 6480 de BASF
- 0,1 pbw de HELIOGENBLAU®L 6930 de BASF
- 0,6 pbw de HOSTAPERMROSA®E de Clariant
- 0,4 pbw de PALIOGENBLAU®L 6385 de BASF
- 0,5 pbw de negro de carbón FW 200 de Degussa
- 15 1,0 partes en peso de talco
- 0,2 pbw de dimetiletanolamina
- 0,5 pbw de antiespumante
- 0,6 pbw de espesante poli(ácido acrílico)
- 0,8 pbw de polipropilenglicol 400
- 20 12,4 pbw de disolventes orgánicos (6,5 pbw de etilenglicol monobutil éter, 0,8 pbw de etilenglicol monohexiléter, 0,6 pbw de N-metilpirrolidona, 1,5 pbw de n-butanol, 2,5 pbw de n-propanol, 0,5 pbw de Shellsol T).
- 60,3 pbw de agua.

Ejemplo 4 (Producción de un agente de recubrimiento B1):

Se produjo un recubrimiento base al agua acuoso B1 de la composición siguiente:

- 25 10,2 pbw de sólidos de resina (5,2 pbw de una resina de poliéster poliuretano, 2,1 pbw de una resina poliéster acrilato, 1,0 partes en peso de una resina poliuretano, 1,9 pbw de hexametoximetilmelamina; valor de hidroxilo de los sólidos de resina 40,8 mg de KOH/g)
- 2,8 pbw de pigmentos de mica recubierta de óxido de metal (2,4 pbw de Iriodin® SW 9221 Rutile Fine Blue de Merck, 0,4 pbw de EXT Merlin Lumina® Turquoise T303D de Mearl-Engelhard)
- 30 0,3 pbw de PALIOGENBLAU®L 6480 de BASF
- 0,1 pbw de HELIOGENBLAU®L 6930 de BASF
- 0,5 pbw de HOSTAPERMROSA®E de Clariant
- 0,3 pbw de PALIOGENBLAU®L 6385 de BASF
- 0,1 pbw de negro de carbón FW 200F de Degussa
- 35 1,0 partes en peso de talco
- 0,2 pbw de dimetiletanolamina
- 0,5 pbw de antiespumante
- 0,6 pbw de espesante poli(ácido acrílico)
- 0,8 pbw de polipropilenglicol 400

12,4 pbw de disolventes orgánicos (6,5 pbw de etilenglicol monobutil éter, 0,8 pbw de etilenglicol monohexiléter, 0,6 pbw de N-metilpirrolidona, 1,5 pbw de n-butanol, 2,5 pbw de n-propanol, 0,5 pbw de Shellsol T).

70,2 pbw de agua.

Ejemplo 5 (Producción de un agente de recubrimiento B1’):

- 5 Se mezclaron 100 pbw del recubrimiento base al agua B1 con 10 pbw de la composición de poliisocianato 1.

Ejemplo 6 (Producción de un agente de recubrimiento B1’):

Se mezclaron 100 pbw del recubrimiento base al agua B1 con 9,7 pbw de la composición de poliisocianato 2.

Ejemplo 7 (Producción de un agente de recubrimiento A2):

Se mezclaron 100 pbw de la siguiente composición con 10 pbw de la composición de poliisocianato 1:

- 10 12,2 pbw de sólidos de resina (5,9 pbw de una resina de poliéster poliuretano, 6,3 pbw de una resina poliéster acrilato, valor de hidroxilo de los sólidos de resina 38,5 mg de KOH/g)
- 4,1 pbw de pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes (2,1 pbw de Stapa Hydrolac® WH66NL, pigmento de plaquetas de aluminio no flotantes con un espesor de plaquetas de 200 a 300 nm y un diámetro de partícula medio de 14 µm, 2,0 pbw de Stapa Hydrolac® WHH 44668, pigmento de plaquetas de aluminio no flotantes con un espesor de plaquetas de 200 a 300 nm y un diámetro de partícula medio de 18 µm; Hydrolac®, pigmentos de plaquetas de aluminio de Eckart)
- 15 0,2 pbw de dimetiletanolamina
- 0,5 pbw de antiespumante
- 0,6 pbw de de espesante poli(ácido acrílico)
- 20 1,2 pbw de polipropilenglicol 400
- 12,8 pbw de disolventes orgánicos (7,3 pbw de etilenglicol monobutil éter, 0,8 de N-metilpirrolidona, 2,3 pbw de n-butanol, 2,4 pbw de n-propano).
- 68,4 pbw de agua.

Ejemplo 8 (Producción de un agente de recubrimiento B2):

- 25 Se produjo un recubrimiento base al agua, coloreado de plata B2 con la siguiente composición:
- 12,2 pbw de sólidos de resina (5,9 pbw de una resina de poliéster poliuretano, 6,3 pbw de una resina poliéster acrilato, valor de hidroxilo de los sólidos de resina 38,5 mg de KOH/g)
- 4,1 pbw de pigmentos de plaquetas de aluminio no flotantes (1,6 pbw de Stapa Hydrolac® WHH 2154, pigmento de plaquetas de aluminio no flotantes con un espesor de plaquetas de 300 a 500 nm y un diámetro de partícula medio de 19 µm, 1,5 pbw de Stapa Hydrolac® WHH 2156, pigmento de plaquetas de aluminio no flotantes con un espesor de plaquetas de 300 a 500 nm y un diámetro de partícula medio de 16 µm; 1,0 pbw de Stapa Hydrolac® WHH 44668, pigmento de plaquetas de aluminio no flotantes con un espesor de plaquetas de 200 a 300 nm y un diámetro de partícula medio de 18 µm Hydrolac®, pigmento de plaquetas de aluminio de Eckart)
- 30 0,2 pbw de dimetiletanolamina
- 35 0,5 pbw de antiespumante
- 0,6 pbw de de espesante poli(ácido acrílico)
- 1,2 pbw de polipropilenglicol 400
- 12,8 pbw de disolventes orgánicos (7,3 pbw de etilenglicol monobutil éter, 0,8 de N-metilpirrolidona, 2,3 pbw de n-butanol, 2,4 pbw de n-propano).
- 40 68,4 pbw de agua.

Ejemplo 9 (Producción de un agente de recubrimiento B2’):

Se mezclaron 100 pbw del recubrimiento base al agua B2 con 10 pbw de la composición de poliisocianato 1.

Ejemplo 10 (Producción de un agente de recubrimiento B2’):

Se mezclaron 100 pbw del recubrimiento base al agua B2 con 11,6 pbw de la composición de poliisocianato 2.

Ejemplo 11 (Medición de la transmisión UV de Estructuras de Recubrimiento):

a) Los agentes de recubrimiento A1, B1' y B1'' se aplicaron respectivamente cada uno sobre un plato de cristal de cuarzo por medio de atomización rotatoria de alta velocidad asistida electroestáticamente.

5 Después de 2 minutos de evaporación a temperatura ambiente, la composición de recubrimiento base al agua B1 se aplicó por pulverización neumáticamente en cada caso con un espesor de película por debajo del poder de cubrición negro/blanco; se evaporó durante 5 minutos a 70°C y se metió en horno durante 15 minutos a 140°C. Luego, la transmisión UV de los platos de cristal de cuarzo recubiertos de esta manera con estructuras de recubrimiento de dos capas se determinó fotoeléctricamente (plato de cristal de cuarzo no recubierto en haz de trayectoria de referencia; la irradiación UV del lado recubierto).

Se llevaron a cabo similares experimentos con los agentes de recubrimiento A2, B2' y B2'' respectivamente, en cada caso en combinación con un recubrimiento base al agua B2.

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Estructura de recubrimiento con espesor de capa en μm	Transmisión UV en el intervalo de longitud de onda	
	280 a 380 nm	380 a 400 nm
10 μm A1 + 5 μm B1 (de acuerdo con la invención)	0 – 0,01% (ok, por debajo de 0,1%)	0,01 – 0,15% (ok, por debajo de 0,5%)
10 μm B1' + 5 μm B1 (ejemplo de comparación)	0 – 0,2%	0,2 – 1,2%
10 μm B1'' + 5 μm B1	0 – 0,2%	0,2 – 1,3%
10 μm A2 + 5 μm B2 (de acuerdo con la invención)	0 – 0,09% (ok, por debajo de 0,1%)	0,09 – 0,16% (ok, por debajo de 0,5%)
10 μm B2' + 5 μm B2 (ejemplo de comparación)	0 – 0,5%	0,5 – 0,6%
10 μm B2'' + 5 μm B2	0 – 0,5%	0,5 – 0,6%

15

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de recubrimientos multicapa que comprende las etapas sucesivas:
 - 1) aplicar una capa de recubrimiento de espesor de 8 a 20 μm con una composición de recubrimiento acuosa A sobre un sustrato proporcionado con una imprimación EDC,
 - 2) aplicar una capa de recubrimiento base con una composición de recubrimiento acuosa B con un espesor de película, por debajo de su opacidad negro/blanco, de 5 a 10 μm sobre la capa de recubrimiento aplicada previamente,
 - 3) aplicar una capa de recubrimiento transparente sobre la capa de recubrimiento base,
 - 4) curar conjuntamente las tres capas de recubrimientos,
- en el que siendo diferentes las composiciones de recubrimiento A y B la una de la otra, teniendo la composición de recubrimiento A una relación en peso de contenido de pigmento frente a sólidos de resina de 0,2 a 0,5:1, consistiendo el contenido de pigmentos en 0 a 100% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio que tiene un espesor de plaquetas de 200 a 500 nm, 0 a 9% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de interferencia C elegido entre el grupo que consiste en pigmentos de plaquetas de óxido de aluminio recubierto de óxido de metal, pigmentos de plaquetas de dióxido de silicio recubierto de óxido de metal y pigmentos de plaquetas de mica recubierta de óxido de metal, 0 a 15% en peso de al menos un pigmento de negro de carbón, y 0 a 60% en peso de al menos un pigmento diferente de pigmentos de plaquetas de aluminio, pigmentos de plaquetas de interferencia C y pigmentos de negro de carbón, siendo la suma del % en peso de 100% en peso, estando formado al menos 40% en peso del contenido de pigmentos por al menos un pigmento de plaquetas de aluminio y/o de al menos un pigmento de plaquetas de interferencia C, y una proporción de al menos 20% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio que tiene un diámetro de partícula medio de 6 a 15 μm , y

en el que la composición de recubrimiento B se distingue porque la luz UV correspondiente a la transmisión UV de más de 0,1% en el intervalo de longitud de onda de 280 a 380 nm y/o más de 0,5% en el intervalo de longitud de onda de 380 a 400 nm puede penetrar a través de una estructura de recubrimiento de dos capas que consiste en una capa de espesor de 10 μm aplicada con una mezcla producida con una relación de sólidos de resina en peso de 1,5 partes en peso de composición de recubrimiento B a 1 parte en peso de diisocianato de hexano trimérico-poliisocianato, y una capa de espesor de 5 μm aplicada con la misma composición de recubrimiento B.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la suma del espesor del recubrimiento para los recubrimientos de dos capas producidos con las composiciones de recubrimiento A y B es 15 a 30 μm .
3. El procedimiento de la reivindicación 1 ó 2, en el que los sólidos de resina de la composición de recubrimiento A comprenden resina de poliuretano y/o son reticulables por formación de grupos uretano.
4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el restante 0 a 80% en peso de al menos un pigmento de plaquetas de aluminio tiene un diámetro de partícula medio de 17 a 25 μm .
5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato proporcionado con una imprimación EDC se elige entre el grupo que consiste en cuerpos de automóviles y partes de cuerpo.