

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 921**

51 Int. Cl.:
B05D 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07796116 .7**
96 Fecha de presentación: **12.06.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2035154**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.03.2009**

54 Título: **Procedimiento para la producción de revestimientos multicapas**

30 Prioridad:
14.06.2006 US 813507 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.10.2012

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

72 Inventor/es:
**TIEGS, Frank-Peter;
CHILLA, Marc y
GEORGIADIS, Michael**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 387 921 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 revestimientos multicapas

Campo de la invención

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de revestimientos multicapas.

5 Los revestimientos de automóviles generalmente comprenden una imprimación de revestimiento de electrodepósito curado separadamente (EDC), una capa superficial de imprimación curada separadamente (capa de carga) aplicada sobre la anterior que comprende una capa de revestimiento de base aplicada en húmedo sobre húmedo, que imparte color y/o un efecto especial y una capa protectora de revestimiento transparente que imparte brillo. El espesor total de la superficie de imprimación más capa de revestimiento de base generalmente es de 30 a 60 μm , en el caso de color metálico está más cerca del intervalo inferior de 30 a 45 μm .

El documento WO 2006/017197 A1 da a conocer un procedimiento de revestimiento multicapas que comprende las etapas de:

- (1) aplicar una capa de revestimiento de base de 10 a 30 μm de espesor sobre un sustrato provisto de una imprimación EDC,
- 15 (2) aplicar una capa de revestimiento transparente,
- (3) curar conjuntamente el revestimiento de base y las capas de revestimiento transparentes, habiéndose aplicado la capa de revestimiento de base en una primera y segunda capa, comprendiendo la primera capa un revestimiento de base acuoso producido mezclando un revestimiento de base acuoso no modificado con un componente de mezcla. El componente de mezcla puede ser un agente de reticulación de poliisocianato exento de pigmento o una resina de poliuretano exenta de pigmento, por ejemplo.

Por los documentos WO 97/47401 y U.S. 5.976.343 son conocidos procedimientos para la producción de revestimientos multicapas decorativos, procedimientos que permiten la eliminación de la aplicación y curado separado de una capa de imprimación de la superficie lo que, obviamente, reduce el consumo de material de revestimiento y el espesor de capa total. En estos procedimientos, se aplica una estructura de revestimiento multicapas que comprende un primer revestimiento de base acuoso modificado, un segundo revestimiento de base acuoso no modificado y un revestimiento transparente, por un procedimiento en húmedo sobre húmedo que comprende el curado conjunto de estas tres capas de revestimiento que se han aplicado a una imprimación de EDC curada. En la práctica, estos procedimientos usan dos capas de revestimiento de base que permiten rebajar marcadamente el espesor de capa total en aproximadamente 15 a 26 μm respecto al de la superficie de imprimación convencional y el revestimiento de base. El revestimiento de base acuoso modificado se produce en estos procedimientos a partir de un revestimiento de base acuoso no modificado por mezcla con un componente de mezcla. El revestimiento de base acuoso modificado reemplaza un acondicionador de superficie de imprimación convencional. El documento WO 97/47401 recomienda como componente de mezcla, la adición de un agente de reticulación poliisocianato, mientras que el documento U.S. 5.976.343 describe la adición de resina de poliuretano.

35 Un punto débil de los procedimientos dados a conocer en los documentos WO 97/47401 y U.S. 5.978.343 es que no es posible producir directamente revestimientos multicapas en ciertos tonos de color ("tonalidades de color problemáticas"). Las tonalidades de color que son problemáticas en cuanto a la producción de revestimientos multicapas sin una capa de imprimación acondicionadora de superficie son los tonos de color con una imprimación de bajo poder de ocultación. Tales tonalidades de color son problemáticas porque el sustrato muestra a través de la base una capa de revestimiento de base producida a partir de un revestimiento de base acuoso no modificado. En el caso de sustratos con un tono de color no uniforme, y/o debido a fluctuaciones del espesor de la película (distribución no uniforme del espesor de la película sobre el sustrato) de la capa de revestimiento de base, se percibe una falta de uniformidad de la tonalidad de color. Los revestimientos de imprimación de EDC curados en caliente en particular son ejemplos de sustratos problemáticos que no tienen una tonalidad de color uniforme porque a menudo adolecen de una decoloración local severa como resultado de diferencias localizadas en la temperatura del objeto durante el curado en caliente.

El problema se podría resolver aplicando el revestimiento de base acuoso no modificado a un espesor de capa globalmente superior opaca. Sin embargo, ésta sería una etapa tecnológica tardía en la dirección de un espesor de película total alto, y el espesor de película opaca tendría que construirse en diversas aplicaciones, lo que no ayudaría a conseguir un procedimiento de revestimiento muy económico.

El aumento del contenido de pigmento del revestimiento de base acuoso modificado y/o no modificado está limitado, por una parte, por la concentración crítica del volumen de pigmento, pero en general tampoco es realizable en cuanto a las propiedades tecnológicas requeridas del revestimiento acabado.

Sumario de la invención

La invención está dirigida a un procedimiento para la producción de revestimientos multicapas, que comprende las etapas sucesivas de

5 (1) aplicar una capa de revestimiento de base de un espesor total de película del procedimiento en el intervalo de 10 a 35 μm a un sustrato provisto de una imprimación EDC,

(2) aplicar una capa de revestimiento transparente sobre la capa de revestimiento de base,

(3) curar conjuntamente el revestimiento de base y las capas de revestimiento transparentes,

10 aplicando la capa de revestimiento de base en una primera capa y una segunda capa, comprendiendo la primera capa un revestimiento de base acuoso modificado producido mezclando un revestimiento de base acuoso no modificado con un componente de mezcla pigmentado, y comprendiendo la segunda capa el revestimiento de base acuoso no modificado,

en el que el revestimiento de base acuoso no modificado tiene una opacidad negro/blanco (capacidad de ocultación negro/blanco) $> 25 \mu\text{m}$,

15 en el que el componente de mezcla se selecciona entre el grupo constituido por un componente de mezcla I y un componente de mezcla II, componente de mezcla I que comprende uno o más aglutinantes A, siendo una relación ponderal de contenido de pigmento a sólidos de resina de 0,05:1 a 1,5, y que se mezcla en el revestimiento de base acuoso no modificado en una relación ponderal de 0,1 a 2,5 partes de componente(s) A : 1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado; y en el que el componente de mezcla II comprende uno o varios poliisocianatos, siendo la relación ponderal de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,5:1, y que se mezcla en el revestimiento de base acuoso no modificado en una relación ponderal de 0,2 a 1 partes de poliisocianato : 1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado, y en el que el componente de mezcla comprende uno o varios poliisocianatos que tienen una relación en peso de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,5:1 y que se mezclan en el revestimiento de base acuoso no modificado en una relación ponderal de 0,2 partes a 1 parte de poliisocianato : 1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado, y

20 en el que el contenido de pigmento del componente de mezcla se establece en tal forma que el revestimiento multicapas obtenido después de la etapa (3) logre una invariabilidad de la tonalidad de color en cada caso de al menos 80% (en cada caso de 80% y hacia arriba, siempre que ello tenga sentido técnico) del espesor de película individual de procedimiento de la capa aplicada a partir del revestimiento de base acuoso modificado y de la capa aplicada a partir del revestimiento de base acuoso no modificado.

Descripción detallada de las realizaciones

Los espesores de película indicados en la descripción y en las reivindicaciones de las capas de revestimiento se refieren en todo caso a espesores de película seca. En la descripción y las reivindicaciones se usa el término "espesor de película del procedimiento". El significado de este término se explicará aquí más adelante.

35 En la descripción y las reivindicaciones se usa el término "opacidad negro/blanco". Se refiere al espesor del revestimiento seco de una composición de revestimiento en el que el contraste entre los campos negro y blanco de una muestra negra y blanca revestida con la composición de revestimiento ya no es discernible visualmente (valor medio del espesor del revestimiento determinado sobre la base de evaluación de 5 individuos independientes). De conformidad con ISO 6504-3:2006 (E), procedimiento B, para determinar este espesor de revestimiento, la composición de revestimiento cuya opacidad negro/blanco se ha de investigar, se puede aplicar en forma de una cuña sobre la muestra blanca y negra y seca o endurecida.

40 El término "contenido de pigmento" usado en la descripción y las reivindicaciones significa la suma de todos los pigmentos contenidos en una composición de revestimiento sin cargas (extensores). El término "pigmento" se usa aquí como en DIN 55944 y cubre, además de pigmentos especiales de acción específica, pigmentos inorgánicos blancos, coloreados y negros y pigmentos orgánicos coloreados y negros. Al mismo tiempo, por tanto, DIN 55944 distingue entre pigmentos y cargas.

La descripción y las reivindicaciones mencionan "uno o varios aglutinantes A". Esto sirve para distinguir entre el (los) aglutinante(s) del revestimiento de base acuoso(s) no modificado(s) y el (los) aglutinante(s) A del componente de mezcla I.

50 La frase usada en esta descripción y las reivindicaciones "invariabilidad de la tonalidad de color del revestimiento multicapas en cada caso de como mínimo 80% del espesor de película de procedimiento individual de la capa aplicada de un revestimiento de base acuoso modificado y de la capa aplicada de un revestimiento de base acuoso

- no modificado" significa que la diferencia de color delta [delta E se puede determinar por colorimetría goniospectrofotométrica y es igual a la raíz cuadrada de ($\Delta L^2 + \Delta C^2 + \Delta h^2$); L^* , C^* , h^* = claridad, croma, matiz] entre revestimientos multicapas a comparar y aplicados de revestimiento de base acuoso no modificado, y revestimiento transparente es suficientemente pequeña si las capas de revestimiento de base aplicadas del revestimiento de base acuoso modificado y del revestimiento de base acuoso no modificado se han aplicado cada una a un 80% o más del espesor de película de procedimiento individual. En el caso de colores sólidos (tonalidades de color de tonalidad única; generalmente independiente del ángulo de observación; contenido de pigmento sin pigmentos de efecto especial), valores de delta E < 0,4 determinados a un ángulo de iluminación de 45° con la perpendicular y un ángulo de observación de 45° respecto a la reflexión especular son suficientemente pequeños y representan así invariabilidad de la tonalidad de color en el sentido dado antes. En el caso de tonalidades de color de efecto especial (dependiente del ángulo de observación; el contenido de pigmento comprende como mínimo un pigmento que imparte un efecto especial), los valores de delta E son suficientemente pequeños si los valores de delta E, cuando se determinan a un ángulo de 45° respecto a la perpendicular y a ángulos de observación de 15, 25, 45, 75 y 110° respecto a la reflexión especular son en cada caso <2.
- En colorimetría goniospectrofotométrica, las curvas de reflectancia de la luz visible en el intervalo de, por ejemplo, 380 a 800 nm, de una superficie revestida se determinan a uno o varios ángulos de observación. Las curvas de reflectancia se pueden determinar, por ejemplo, en 5 ángulos de observación, por ejemplo, a 15, 25, 45, 75 y 110° respecto a la reflexión especular. Las curvas de reflectancia se pueden usar como base para calcular los parámetros convencionales del sistema colorimétrico CIE L*a*b*: L^* (claridad), a^* (valor de rojo-verde), b^* (valor de amarillo-azul) y además también C^* (croma) y h^* (matiz) (véase DIN 6174), o estos valores se obtienen directamente del instrumento de medida. Las curvas de reflectancia se pueden determinar usando cualesquier colorímetros convencionales conocidas por los expertos, por ejemplo, el Instrumento X-Rite MA 68 II, vendido por la compañía X-Rite.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se revisten sustratos convencionales provistos de una imprimación EDC, preferiblemente un revestimiento de electrodeposición catódica (CED). En particular, los sustratos son carrocerías de automóvil o partes de la carrocería de automóvil. La producción de sustratos provistos de una imprimación de EDC es conocida por los expertos en la técnica.

En la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención, se proporcionan sustratos que tienen una imprimación de EDC, con una capa de revestimiento de base en un espesor total de película del procedimiento en el intervalo de 10 a 35 μm . La capa de revestimiento de base se aplica en dos capas, esto es, se aplica una primera capa que tiene un espesor de película de procedimiento individual en el intervalo de, por ejemplo, 5 a 25 μm de un revestimiento de base acuoso modificado producido mezclando un revestimiento de base acuoso no modificado con el componente de mezcla, y luego se aplica una segunda capa a un espesor de película individual inferior a la opacidad negro/blanco, por ejemplo, en el intervalo de 3 a 20 μm del revestimiento de base acuoso no modificado. El espesor total de la película de procedimiento de la capa de revestimiento de base depende, inter alia, de la tonalidad de color. Los requerimientos de los fabricantes de automóviles para el espesor de la película de procedimiento se expresan en el denominado espesor de película de procedimiento (espesor medio de película que se desea en la carrocería entera en el procedimiento de revestimiento original del automóvil), que depende de la tonalidad de color individual, las propiedades tecnológicas a alcanzar (por ejemplo, resistencia a picaduras por pequeñas piedras) y de una aplicación económica del revestimiento de base acuoso relevante, esto es, en una película tan fina como sea posible. El espesor total de la película de revestimiento de base de procedimiento se sitúa en el intervalo de 10 a 35 μm , y es la suma de, por ejemplo, 5 a 25 μm del revestimiento de base acuoso modificado más, por ejemplo, de 3 a 20 μm del revestimiento de base acuoso no modificado. Tales espesores de película para revestimientos de base satisfacen los requerimientos de revestimientos para revestir los sustratos relevantes, por ejemplo, carrocerías de automóviles. En particular, esto significa que un valor específico dentro de este intervalo de 10 a 35 μm representa el espesor específico total de película de procedimiento para un revestimiento de base particular, por ejemplo un revestimiento de base de una tonalidad de color particular. El indicado espesor específico total de película de procedimiento está compuesto aquí por la suma del espesor de película de procedimiento individual específico, que está en el intervalo de, por ejemplo, 5 a 25 μm , del correspondiente revestimiento de base acuoso modificado y el espesor de película de procedimiento individual específico, que está en el intervalo de, por ejemplo, 3 a 20 μm del correspondiente revestimiento de base acuoso no modificado.

En la presente invención se distingue entre revestimientos de base acuosos no modificados y modificados.

Los revestimientos de base acuosos no modificados, de los que se pueden producir los revestimientos de base acuosos modificados por mezcla con el componente de mezcla I o II, son composiciones de revestimientos acuosos que tienen una relación ponderal de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina de, por ejemplo, 0,05:1 a 1:1. Además de agua, los revestimientos de base acuosos no modificados contienen en general pigmento(s), un contenido de sólidos de resina que comprende aglutinante(s), opcionalmente resinas de pasta(s) y opcionalmente agente(s) de reticulación, opcionalmente carga(s) y opcionalmente disolvente(s) orgánico(s); los revestimientos de base acuosos no modificados también contienen en general aditivo(s) convencional(es).

Los revestimientos de base acuosos no modificados contienen sistemas aglutinantes estabilizados iónicamente o no iónicamente. En el caso de estabilización iónica se prefiere la estabilización aniónica. La estabilización aniónica se logra preferiblemente por grupos carboxilo del aglutinante al menos parcialmente estabilizados, mientras que la estabilización no iónica se logra preferiblemente por unidades laterales o terminales de poli(óxido de etileno) del aglutinante. Los revestimientos de base acuosos no modificados se pueden secar físicamente o ser reticulables por formación de enlaces covalentes. Los enlaces covalentes que forman revestimientos de base acuosos no modificados reticulables pueden ser sistemas autorreticulables o reticulables externamente.

Los revestimientos de base acuosos no modificados contienen uno o varios aglutinantes formadores de película convencionales. Opcionalmente pueden contener también agentes de reticulación si los aglutinantes no son autorreticulables o de secado físico. Son ejemplos de aglutinantes formadores de película que se pueden usar, poliésteres convencionales, poliuretano, copolímeros (met)acrílicos y/o resinas híbridas derivadas de esta clase de resinas. La selección de los agentes de reticulación opcionalmente contenidos depende, de manera habitual a la persona experta en la técnica, de la funcionalidad de los aglutinantes, esto es, los agentes de reticulación se seleccionan de manera que presenten una funcionalidad reactiva complementaria a la funcionalidad de los aglutinantes. Son ejemplos de tales funcionalidades complementarias entre aglutinante y agente de reticulación: carboxilo/epoxi, hidroxilo/metilol éter y/o metilol (metilol éter y/o metilol preferiblemente, como grupos reticulables de resinas aminoplast, en particular resinas de melanina).

El término (resina de poliuretano" tal como se usa en la presente invención no establece que la resina de poliuretano en cuestión pueda contener también grupos que no son grupos uretano en el esqueleto del polímero tales como en particular grupos éster y/o grupos urea. En vez de ello, el término "resina de poliuretano", obviamente, también en particular incluye resinas de poliuretano que contienen bloques que constituyen poliésterpoliol y/o grupos urea, pudiendo estar formados los últimos, por ejemplo, por reacción de grupos isocianato con agua y/o poliamina.

Si el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza con el componente de mezcla II, se prefiere trabajar con revestimientos de base acuosos no modificados que comprenden un contenido de sólidos de resina que comprende uno o varios aglutinantes hidroxilofuncionales. Aquí, el índice de hidroxilo del contenido de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado está, por ejemplo, en el intervalo de 10 a 150 mg de KOH/g, la relación molar NCO/OH en el revestimiento de base acuoso modificado es de, por ejemplo, 0,5:1 a 25:1. Sin embargo, en el caso de revestimientos de base acuosos no modificados con un contenido de sólidos de resina exentos de hidroxilo o bajos en hidroxilo se pueden presentar relaciones molares NCO/OH más altas en los correspondientes revestimientos de base acuosos modificados, Por ejemplo, las relaciones molares NCO/OH incluso pueden extenderse hacia el infinito. En tales casos, el poliisocianato del revestimiento de base acuoso modificado se consume por reacción con otros constituyentes, que son reactivos en relación a grupos isocianato, por ejemplo, con agua, disolventes hidroxilofuncionales y/o con grupos funcionales de aglutinantes que son reactivos con isocianato y son diferentes de los grupos hidroxilo.

Los revestimiento de base acuosos no modificados contienen pigmentos convencionales, por ejemplo, pigmentos de efecto especial y/o pigmentos seleccionados entre pigmentos amarillos, coloreados y negros.

Son ejemplos de pigmentos de efecto especial, pigmentos convencionales que imparten a un revestimiento un desvanecimiento del color y/o un desvanecimiento de la luminosidad dependiente del ángulo de observación, tales como pigmentos metálicos no laminares, por ejemplo de aluminio, cobre u otros metales, pigmentos de interferencia tales como, por ejemplo, pigmentos metálicos no laminares, pigmentos metálicos revestidos con óxido de metal, por ejemplo aluminio revestido con óxido de hierro, mica revestida, como, por ejemplo, mica revestida con dióxido de titanio, pigmentos que imparten el efecto de grafito, óxido de hierro en forma de escamas, pigmentos de cristal líquido, pigmentos de óxido de aluminio revestido, pigmentos de dióxido de silicio revestido.

Son ejemplos de pigmentos blancos, coloreados y negros los convencionales pigmentos inorgánicos u orgánicos conocidos por los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, pigmentos de dióxido de titanio, pigmentos de óxido de hierro, negro de carbón, pigmentos azo, pigmentos de ftalocianina, pigmentos de quinacridona, pigmentos de pirrolopirrol, pigmentos de perileno.

Los revestimientos de base acuosos no modificados tienen una opacidad negro/blanco $>25 \mu\text{m}$, esto es, son revestimientos de base acuosos con tonalidades de color problemáticas con baja capacidad de ocultación, esto es, comprenden pigmentos que de acuerdo con su clase y/o cantidad tiene sólo una baja capacidad de ocultación. Son ejemplos, en particular, revestimientos de base acuosos con ciertas tonalidades luminosas de color azul, rojo, amarillo o naranja que se distinguen especialmente por su alto brillo y la pureza del color. Pueden comprender tonalidades de color sólidas o tonalidades de color de efecto especial, tales como tonalidades de mica o de color metálico.

Los revestimientos de base acuosos no modificados generalmente comprenden los que, a pesar de su opacidad negro/blanco $>25 \mu\text{m}$ no son críticos en cuanto a la transmisión de luz UV. En otras palabras, una capa de

5 revestimiento de base aplicada al espesor aplicado al espesor total específico de película de procedimiento dentro del intervalo de 10 a 35 μm sólo de tal revestimiento de base acuoso no modificado permite que penetre luz UV sólo de acuerdo con un valor de transmisión de luz UV inferior a 0,1% en el intervalo de 280 a 380 nm, inferior a 0,5% en el intervalo de 380 a 400 nm e inferior a 1% en el intervalo de longitud de onda de 400 a 450 nm. Tales revestimientos de base acuosos no modificados, no críticos en cuanto a la transmisión de luz UV están compuestos de esa manera, esto es, comprenden un contenido de pigmento de tal tipo (composición cualitativa y cuantitativa de los pigmentos que forman el contenido de pigmento) y en cuantía tal que una capa de revestimiento de base aplicada a un espesor específico total de película de procedimiento dentro del intervalo de 10 a 35 sólo del revestimiento de base acuoso no modificado particular permite que penetre luz UV sólo de acuerdo con un valor de transmisión de luz UV inferior a 0,1% en el intervalo de 280 a 380 nm, inferior a 0,5% en el intervalo de 380 a 400 nm e inferior a 1% en el intervalo de longitud de onda de 400 a 450 nm. La transmisión de luz UV se puede medir aplicando el revestimiento de base relevante acuoso no modificado al espesor de película de procedimiento específico relevante sobre un soporte de transmisión de luz UV, por ejemplo, una placa de vidrio de sílice, y midiendo la transmisión de UV en el correspondiente intervalo de onda usando como referencia un correspondiente soporte no revestido transmisor de luz UV.

10 Los revestimientos de base acuosos no modificados pueden contener también cargas, por ejemplo en la proporción de 0 a 30% en peso en relación al contenido de sólidos de resina. Las cargas no constituyen parte del contenido de pigmento de los revestimientos de base acuosos no modificados. Son ejemplos sulfato bórico, caolín, talco, dióxido de silicio, silicatos laminares y cualesquiera mezclas de los mismos.

20 Generalmente, los pigmentos de efecto especial se introducen inicialmente en forma de pasta comercial convencional acuosa o no acuosa, opcionalmente combinada con disolventes orgánicos preferiblemente diluibles con agua y aditivos, y luego se mezclan con aglutinante acuoso. Pigmentos de efecto especial pulverulentos se pueden procesar primeramente con disolventes orgánicos y aditivos preferiblemente diluibles con agua para que resulte una pasta de resina.

25 Los pigmentos blancos, coloreados y negros y/o cargas se pueden, por ejemplo, moler en proporción al aglutinante acuoso. La molienda puede realizarse también preferiblemente en una resina en pasta acuosa especial. La molienda se puede efectuar en unidades convencionales conocidas por los expertos en la técnica. La formulación se completa luego con la proporción restante del aglutinante acuoso o la resina de pasta acuosa.

30 Los revestimientos de base acuosos no modificados pueden contener aditivos convencionales en cantidades convencionales, por ejemplo, de 0,1 a 5% en peso en relación a su contenido de sólidos. Son ejemplos agentes antiespumantes, agentes humectantes, promotores de adherencia, catalizadores, agentes niveladores, agentes que evitan la formación de cráter, espesativos y estabilizadores frente a la luz.

El contenido de agua de los revestimientos de base acuosos no modificados es de, por ejemplo, 60 a 90% en peso.

35 Los revestimientos de base acuosos no modificados pueden contener disolventes orgánicos adicionales, por ejemplo en una proporción de preferiblemente menos 20% en peso, de forma particularmente preferible de menos de 15% en peso. Son ejemplos de tales disolventes alcoholes monohidroxílicos o polihidroalílicos, por ejemplo, propanol, butanol, hexanol; glicol éteres o ésteres de glicol, por ejemplo, dietilenglicol dialquil C_{1-6} éter, dipropilenglicol dialquil C_{1-6} éter, etoxipropanol, etilenglicol monobutil éter; glicoles; por ejemplo etilenglicol y/o propilenglicol, y sus dímeros o trímeros; N-alkilpirrolidona, tal como, por ejemplo, N-metilpirrolidona; cetonas tales como metiletilcetona, acetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos o alifáticos, por ejemplo, tolueno, xileno o hidrocarburos alifáticos C_{6-12} lineales o ramificados.

40 Los revestimientos de base acuosos no modificados tienen contenidos de sólidos de, por ejemplo, 10 a 40% en peso, preferiblemente de 15 a 30% en peso.

45 En la primera realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el revestimiento de base acuoso modificado se produce a partir del revestimiento de base acuoso no modificado por mezcla con el componente pigmentado I en una relación ponderal de 0,1 a 2,5 partes de componente(s) A:1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado.

50 La adición del componente de mezcla pigmentado I al revestimiento de base acuoso no modificado imparte al revestimiento de base acuoso modificado propiedades tecnológicas tales como, por ejemplo, resistencia al rayado por guijarros, que son importantes para el revestimiento multicapas acabado. Además, se asegura de esta manera que se obtiene revestimientos multicapa de color invariable en la tonalidad de color deseada (tonalidad de color especificada por un estándar revestido).

El componente de mezcla I que contiene uno o varios aglutinantes A y que comprende un contenido de pigmento es una composición con un contenido de sólidos de, por ejemplo, 20 a 100% en peso, en general de 30 a 60% en peso.

5 El contenido de volátiles se forma, además de por posibles aditivos volátiles, por el agua y/o un disolvente volátil. El contenido de sólidos en sí consiste en los sólidos contenidos más los pigmentos contenidos, opcionalmente más cargas y, opcionalmente, más aditivos no volátiles. Las cargas no constituyen parte del contenido de pigmentos. La relación ponderal de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina es de 0,05:1 a 1,5:1. El valor de esta relación es resultado de la relación seleccionada fundamentalmente de pigmentos a contenido de sólidos de resina y del peso específico de los pigmentos individuales que forman el contenido de pigmento.

10 El contenido de sólidos de resina del componente de mezcla I comprende uno o varios aglutinantes A y, opcionalmente, una o varias resinas que se diferencian del (los) aglutinante(s) y se usan como medio separado de molienda de pigmento o como auxiliar de molienda del pigmento (las denominadas pastas de resina o de molienda) y, opcionalmente, uno o varios agentes de reticulación, por ejemplo poliisocianatos bloqueados, resinas aminoplast tales como, por ejemplo, resinas de melanina. En general, el contenido de sólidos de resina consiste hasta 100% en peso de al menos un aglutinante A o, por ejemplo, de 70 a 99% en peso de al menos un aglutinante A más de 1 a 20% en peso de al menos una resina de molienda diferente del (los) aglutinante(s) A más de 0 a 30% en peso de al menos un agente de reticulación, ajustando los porcentajes hasta totalizar 100%.

15 El (los) aglutinante(s) A del componente de mezcla I pueden comprender los mismos aglutinantes que los revestimientos de base acuosos no modificados y/o aglutinantes diferentes de estos.

Los aglutinantes A son aglutinantes convencionales diluibles en agua, preferiblemente estabilizados aniómicamente, por ejemplo, las correspondientes resinas de poliéster, poliuretano, copolímeros (met)acrílicos y/o resinas híbridas derivadas de estas clases de resina. Son preferidas las resinas de poliéster y, en particular, las de poliuretano.

20 Aparte de los grupos que aseguran capacidad de dilución en agua, tales como en particular grupos hidroxilo, los aglutinantes A pueden comprender grupos funcionales que se pueden involucrar en una reacción de reticulación que opcionalmente transcurre durante el posterior curado por calor del revestimiento de base acuoso modificado; tales reacciones de reticulación son en particular reacciones de adición y/o condensación. Los aglutinantes A también pueden ser reticulables. Son ejemplos de grupos funcionales de los aglutinantes A los grupos hidroxilo, grupos isocianato bloqueado y grupos epoxi.

25 El componente de mezcla I presenta una relación ponderal de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 1,5:1. La suma de las contribuciones de sólidos del contenido de pigmento y el contenido de sólidos de resina es, por ejemplo, de 15 a 100% en peso, en general de 25 a 60% en peso del componente de mezcla I.

30 El contenido de pigmento del componente de mezcla I se fija de manera que, con un revestimiento de base acuoso no modificado particular dado, un espesor total de película de procedimiento específico dado (y en cada caso también espesores totales de película de procedimiento específicos dados para el revestimiento de base acuoso modificado y para el revestimiento de base acuoso no modificado), una relación de mezcla dada del componente de mezcla I y revestimiento de base acuoso no modificado en el intervalo de 0,1 a 2,5 partes en peso de aglutinante(s) A: 1 parte en peso de contenido de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado y una relación dada en peso de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 1,5:1 del componente de mezcla I, el revestimiento multicapas producido a partir del revestimiento de base acuoso modificado aplicado a al menos 80% del espesor de película de procedimiento individual específico y el revestimiento transparente logre invariabilidad de la tonalidad de color. En particular, el contenido de componente de mezcla se selecciona por el tipo (composición cualitativa y cuantitativa de los pigmentos que forman el contenido de pigmento) y la cantidad.

45 Los contenidos de pigmento de los componentes de mezcla I en particular comprenden pigmentos que imparten capacidad de ocultación. Los contenidos adecuados de pigmento son, por ejemplo, los de proporciones altas, por ejemplo, 80% en peso o más de negro de carbón y/o dióxido de titanio. Por ejemplo, la proporción individual de negro de carbón o dióxido de titanio se puede seleccionar en cuanto al ajuste de la tonalidad de color al revestimiento de base acuoso no modificado individual en cuestión. En particular, contenidos de pigmento con una proporción de 95% o más de dióxido de titanio son en general adecuados, especialmente correspondientes a contenidos de pigmentos de color blanco.

50 En general, el (los) pigmento(s) que forman el contenido de pigmento del componente de mezcla son molidos. La molienda se puede realizar en dispositivos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Los pigmentos se pueden moler en presencia de al menos un aglutinante A. Se pueden añadir como auxiliares de molienda una o varias resinas de molienda diferentes de los aglutinantes A. Alternativamente, también es posible realizar la molienda en un medio de molienda separado en forma de una resina de molienda o una mezcla de resinas de molienda diferentes del (los) aglutinante(s) A.

55 Los pigmentos de escamas de aluminio no están molidos y generalmente se introducen en forma de una pasta no acuosa convencional comercial, opcionalmente combinada con disolventes orgánicos preferiblemente diluibles con agua y opcionalmente aditivos, que luego se mezclan con el (los) aglutinante(s) A. Los pigmentos pulverulentos de

aluminio en forma de escamas se pueden procesar primeramente con disolventes orgánicos preferiblemente diluibles con agua y opcionalmente aditivos resultando una pasta.

Una vez que se han producido las preparaciones de pigmento, se incorporan al componente de mezcla I acabado mezclándolas con cualquier constituyente remanente o que falta. En particular, si no se realizó la molienda en presencia del (los) pigmento(s) A, se mezcla(n) el (los) último(s) para que resulte el componente de mezcla I.

El componente de mezcla I puede contener opcionalmente una o varias cargas, por ejemplo, de 0 a menos de 5% en peso. Son ejemplos de cargas utilizables en el componente de mezcla I sulfato bórico, caolín, talco, dióxido de silicio y silicatos laminares.

Generalmente, el componente de mezcla I comprende una composición acuosa; el componente de mezcla I contiene luego, por ejemplo, de 20 a 70% en peso de agua.

Independientemente de si es una composición acuosa o no acuosa, el componente de mezcla I puede contener uno o varios disolventes orgánicos, por ejemplo, en una cantidad total de 5 a 70% en peso. Son ejemplos de tales disolventes alcoholes monohidroxílicos o polihidroxílicos, por ejemplo, propanol, hexanol, glicol éteres o ésteres, por ejemplo, dietilenglicol dialquil C₁₋₆ éteres, etoxipropanol, butilglicol; glicoles, por ejemplo, etilenglicol y/o propilenglicol, y sus dímeros y trímeros; N-alquilpirrolidonas, por ejemplo N-metilpirrolidona, y cetonas, por ejemplo, metil etil cetona, ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos o alifáticos, por ejemplo tolueno, xileno, o hidrocarburos alifáticos C₆₋₁₂ lineales o ramificados. Los disolventes preferiblemente son diluibles con agua.

Además de al menos un aglutinante A y el (los) pigmento(s) que forman el contenido de pigmento y en todo caso opcionales cargas constitutivas, agua, disolvente orgánico y resina de molienda, el componente de mezcla puede contener aditivos en proporciones de, en cada caso, por ejemplo, 0,1 a 4% en peso, que corresponden a la cantidad total de en general no más de 6% en peso. Son ejemplos de aditivos, desespumantes, agentes que evitan la formación de cráter, agentes neutralizantes, estabilizadores frente a la luz y agentes de control de la reología.

En la segunda realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el revestimiento de base acuoso modificado se produce a partir del revestimiento de base acuoso no modificado mezclándolo con el componente de mezcla pigmentado II en una proporción en peso de 0,2 a 1 parte, preferiblemente de 0,2 a 0,8 partes de poliisocianato :1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado.

La adición del componente de mezcla pigmentado II al revestimiento de base acuoso no modificado imparte al revestimiento de base acuoso modificado resultante propiedades tecnológicas tales como, por ejemplo, resistencia al rayado por guijarros, que son importantes en el revestimiento multicapas resultante. Se asegura además de esta manera que se obtienen revestimientos multicapas con un color invariable en cuanto a su tonalidad (tonalidad de color especificada por un estándar revestido).

El componente de mezcla II que contiene uno o varios poliisocianatos y comprende un contenido de pigmento es una composición con un contenido de sólidos de, por ejemplo, de 30 a 100% en peso, en general de 40 a 95% en peso, en particular de 55 a 95% en peso. El contenido de volátiles está formado, además de por posibles aditivos volátiles, por agua y/o disolvente orgánico. El contenido de sólidos en sí consiste en el contenido de sólidos de resina más los pigmentos que forman el contenido de pigmento, opcionalmente más cargas y opcionalmente más aditivos no volátiles. Las cargas no constituyen parte del contenido de pigmento. La relación ponderal de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina es de 0,05:1 a 0,5:1. El valor de esta relación es resultado de la relación fundamentalmente relacionada de pigmentos a contenido de sólidos de resina y del peso específico de los pigmentos individuales que forman el contenido de pigmento.

El contenido de sólidos de resina del componente de mezcla II comprende uno o varios poliisocianatos y opcionalmente una o varias resinas usadas como medio de molienda separado o como auxiliar de molienda de pigmento (resinas "de molienda" o "pasta"). En general, el contenido de sólidos de resina está constituido en una cuantía de 100% en peso de poliisocianato(s) o, por ejemplo, de 85 a 99% en peso de poliisocianato(s) más de 1 a 15% en peso de resinas de molienda, ajustándose los porcentajes ponderales a 100% en peso.

El término "poliisocianatos" usado en relación al componente de mezcla II no está restringido al significado de poliisocianato libre o poliisocianatos libres, sino que también incluye poliisocianato bloqueado o poliisocianatos bloqueados. Consecuentemente, el (los) poliisocianato(s) contenidos en el componente de mezcla II comprenden uno o varios poliisocianatos libres, uno o varios poliisocianatos bloqueados o una combinación de uno o varios poliisocianatos libres y uno o varios poliisocianatos bloqueados. Se prefieren poliisocianatos libres.

Los poliisocianatos comprenden diisocianatos y/o poliisocianatos con grupos isocianato unidos alifáticamente, cicloalifáticamente, arilalifáticamente y/o, menos preferiblemente, aromáticamente.

Los poliisocianatos son líquidos a temperatura ambiente o están presentes en una solución orgánica; los poliisocianatos presentan en este contexto a 23°C una viscosidad de 0,5 a 2000 mPa.s. El contenido de isocianato de los poliisocianatos presentes en forma de grupos isocianato libre o latente (bloqueado, térmicamente redisoluble) está en general en el intervalo de 2 a 25% en peso, preferiblemente de 5 a 25% en peso (calculado como NCO).

5 Son ejemplos de diisocianatos hexametilendiisocianato, tetrametilendiisocianato, isoforonadiisocianato, dicitlohexilmetanodiisocianato y ciclohexanodiisocianato.

10 Son ejemplos de poliisocianatos los que contienen heteroátomos en el resto que une los grupos isocianato. Son ejemplos de ellos, poliisocianatos que contienen grupos carbodiimida, grupos alofanato, grupos isocianurato, grupos uretdiona, grupos uretano, grupos urea acilados o grupos biuret. Los poliisocianatos preferiblemente tienen una funcionalidad isocianato superior a 2, tal como por ejemplo, poliisocianatos del tipo de uretdiona o isocianurato, producidos por dimerización o trimerización de los diisocianatos antes mencionados. Otros ejemplos son poliisocianatos producidos por reacción de los diisocianatos antes mencionados con agua y que contienen grupos biuret o poliisocianatos producidos por reacción con polioles y que contienen grupos uretano.

15 Son particularmente adecuados, por ejemplo, "poliisocianatos de revestimiento" basados en hexametilendiisocianato, isoforonadiisocianato o dicitlohexilmetanodiisocianato. "Poliisocianatos de revestimiento" basados en estos diisocianatos significa derivados de estos diisocianatos conocidos per se que contienen grupos biuret, uretano, uretdiona y/o isocianurato.

20 Como se ha mencionado antes, los poliisocianatos se pueden usar en forma bloqueada, aunque esto no es lo preferido. Pueden bloquearse con agentes de bloqueo especiales que se pueden desbloquear por acción de calor, por ejemplo, con alcoholes, oximas, aminas y/o compuestos CH-ácidos.

25 Los isocianatos bloqueados o preferiblemente los poliisocianatos libres se pueden usar en el componente de mezcla II como tales o como una preparación que contiene agua y/o un disolvente orgánico, no usándose agua ni disolvente orgánico con hidrógeno activo en el caso de poliisocianatos libres. Para los poliisocianatos puede ser deseable, por ejemplo, prediluirlos con un disolvente orgánico miscible con agua. En este caso es preferible usar disolventes que son relativamente inertes frente a grupos isocianato, especialmente cuando se usan los poliisocianatos libres preferidos. Son ejemplos disolventes que no contienen hidrógeno activo, por ejemplo, éteres tales como, por ejemplo, dietilenglicol dietil éter, dipropilenglicol dimetil éter; glicol éter ésteres tales como acetato de etilenglicol monobutil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de metoxipropilo, y N-metilpirrolidona.

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

35 El componente de mezcla II presenta una relación ponderal de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,5:1. La suma de las contribuciones del contenido de pigmento y el contenido de sólidos de resina es, por ejemplo, de 20 a 100% en peso, en general de 30 a 95% en peso, en particular de 45 a 95% en peso del componente de mezcla II.

40 El contenido de pigmento del componente de mezcla II se fija de tal manera que, con un revestimiento de base (particular) acuoso no modificado dado, un espesor total específico de película de procedimiento (y en todo caso también espesores individuales específicos de película de procedimiento para el revestimiento de base acuoso modificado y el no modificado), una relación de mezcla dada del componente de mezcla II y el revestimiento de base acuoso no modificado en el intervalo de 0,2 a 1, preferiblemente de 0,2 a 0,8 partes en peso de poliisocianato :1 parte en peso de contenido de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado y una relación en peso dada de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina de 0,05: 1 a 0,5:1 de los componentes de mezcla II, el revestimiento multicapas producido a partir del revestimiento de base acuoso modificado aplicado a al menos 80% del espesor de película individual específico de procedimiento, a partir del correspondiente revestimiento de base acuoso no modificado aplicado a al menos 80% del espesor de película individual específico de procedimiento y el revestimiento transparente logre invariabilidad de la tonalidad de color. En particular, el contenido de pigmento del complemento de mezcla II se selecciona por el tipo (composición cualitativa y cuantitativa de los pigmentos que forman el contenido de pigmento) y la cantidad consecuentemente.

45 Como también en el caso del componente de mezcla I. el contenido de pigmento del componente de mezcla II en particular comprende pigmentos que imparten capacidad de ocultación. Con el fin de evitar una repetición, se hace aquí referencia a las indicaciones dadas en relación con los ejemplos de contenidos de pigmentos adecuados del componente de mezcla I.

60 En general, el (los) pigmento(s) que forma(n) el componente de mezcla II están molidos. La molienda se puede

realizar en dispositivos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. Los pigmentos se pueden moler en presencia del poliisocianato, esto es, directamente en el poliisocianato como tal o en el poliisocianato como preparación orgánica y/o acuosa. Se pueden añadir una o varias resinas de molienda como auxiliares de molienda. Alternativamente y en general también preferiblemente, también es posible realizar la molienda en un medio de molienda separado en forma de una resina de molienda o una mezcla de resinas de molienda. En particular, cuando se produce un componente de mezcla II que contiene poliisocianato libre, es conveniente usar un medio de molienda separado.

Las resinas de molienda adecuadas como auxiliar de molienda o medio de molienda separado son las que son inertes durante la molienda de los pigmentos, al mezclar con otros constituyentes del componente de mezcla II, en particular con el poliisocianato libre o bloqueado y al mezclar con el revestimiento de base acuoso no modificado así como en el el revestimiento de base acuoso modificado acabado, por ejemplo, resinas de copolímero (met)acrílico o de poliuretano apropiados.

En particular, en el caso de la producción de un componente de mezcla II preferido que contiene poliisocianato libre, se usan resinas de molienda que son inertes frente a grupos isocianato como auxiliar o, en particular, como medio de molienda. Sorprendentemente, resinas amino completamente eterificadas, en particular resinas de melanina completamente eterificadas tales como, en particular, hexametoximetilmelamina, han demostrado que son muy adecuadas a este fin. La molienda se realiza aquí preferiblemente en la aminoresina completamente eterificada en ausencia del poliisocianato libre, por ejemplo, en una relación ponderal de sólidos de pigmentos a resina amino completamente eterificada de 0,1:1 a 3:1, dependiendo, inter alia, de la clase de pigmento(s) usada.

Los componentes de mezcla II particularmente preferidos en el contexto del párrafo anterior tienen un contenido de sólidos de resina que consiste en una combinación en la cantidad de 100% en peso de resina amino completamente eterificada y 85 a 99% en peso de poliisocianato, en particular poliisocianato libre.

Los pigmentos de aluminio en escamas no están molidos, y generalmente se introducen inicialmente en forma de una pasta comercial convencional no acuosa, opcionalmente combinados con disolventes orgánicos preferiblemente diluibles con agua y, opcionalmente, aditivos y luego se mezclan con el (los) poliisocianato(s). Los pigmentos pulvulentos de escamas de aluminio se pueden procesar primeramente con disolventes orgánicos preferiblemente diluibles con agua y opcionalmente aditivos, resultando una pasta.

Una vez que se han producido las preparaciones de pigmento, se incorporan en el componente de mezcla II acabado mezclándolas con cualesquier constituyentes restantes o que faltan. En particular, si no se ha realizado molienda en presencia de poliisocianato, se mezcla éste para que resulte el componente de mezcla II acabado.

Cuando se produce un componente de mezcla II preferido que contiene poliisocianato libre, es conveniente no sólo evitar la adición deliberada de agua, sino también realizar el procesamiento excluyendo lo más posible el agua, preferiblemente completamente y, en general, excluyendo también todo lo posiblemente, preferiblemente completamente, otras sustancias reactivas frente a grupos isocianato tales como, por ejemplo, alcoholes. Aparte de seleccionar materias primas apropiadas, adicionalmente es posible trabajar con auxiliares que fijan agua. Durante la producción y almacenamiento del componente de mezcla II que contiene poliisocianato libre, se pueden añadir, por ejemplo, secuestradores tales como ortoésteres.

El componente de mezcla II opcionalmente puede contener una o varias cargas, por ejemplo de 0 a 10% en peso den relación al contenido de sólidos. Son de ejemplos de cargas utilizables en el componente de mezcla sulfato bórico, caolín, talco, dióxido de silicio, silicatos laminares.

Si el componente de mezcla II no contiene poliisocianato libre, puede contener, por ejemplo, de 20 a 70% de agua.

El componente de mezcla II puede contener un disolvente orgánico o varios, por ejemplo en la cantidad total de 20 a 70% en peso. Preferiblemente, los disolventes son diluibles con agua. En el caso de los componentes de mezcla II preferidos que contienen poliisocianato libre, los disoplventes son los que son inertes frente a grupos isocianato. Son ejemplos de disolventes adecuados éteres tales como, por ejemplo, dietilenglicol dietil éter, dipropilenglicol dimetil éter; glicol éter ésteres tales como acetato de etilenglicol monobutil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de metoxipropilo; y N-metilpirrolidona.

Además de al menos un poliisocianato y el (los) pigmento(s) que forman el contenido de pigmento y en todo caso los constituyentes opcionales cargas, agua, disolvente orgánico y resina de molienda, el componente de mezcla II puede contener aditivos en proporciones, en cada caso, de por ejemplo 0,1 a 2 en peso, que corresponde generalmente a una cantidad total de no más de 5% en peso. Los ejemplos de aditivos son los mismos ya mencionados para el componente de mezcla I.

Preferiblemente, el revestimiento de base acuoso no modificado y el componente de mezcla I o II pigmentado se usan preferiblemente mezclados conforme a los deseos del usuario inmediatamente antes de aplicar el revestimiento de base acuoso modificado. En el caso de instalaciones industriales de revestimiento, los revestimientos de base acuoso no modificados, en cada caso de una tonalidad de color diferente, se conducen en su propia línea de circulación. En el procedimiento de acuerdo con la invención es posible trabajar con sólo uno o dos o más, por ejemplo con 2 a 5, componentes de mezcla pigmentados diferentemente. Puede ser conveniente usar más de un componente de mezcla pigmentado, cada uno con diferente pigmentación, si el revestimiento de base acuoso se aplica en un programa de tonalidad de color con dos o más tonalidades de color y se desea hacer un ajuste particular entre los tonos de color particulares de los revestimientos de base acuoso no modificados y el tono de color del componente de mezcla pigmentado. Por ejemplo, se pueden formar dos o más grupos de color de revestimientos de base acuosos no modificados y asignarlos en cada caso a uno de los componentes de color pigmentados diferentemente. Por ejemplo, en el caso de una tonalidad de color ligera de un revestimiento de base acuoso no modificado, la persona experta en la técnica tenderá a seleccionar un componente de mezcla con un contenido de pigmento de coloración ligera.

Los componentes de mezcla pigmentados se pueden suministrar al usuario en forma de dispuestos para uso. También se pueden producir, sin embargo, de conformidad con los deseos del usuario por mezcla de un componente exento de pigmento con un componente pigmentado, por ejemplo, una pasta de pigmento, antes de mezclar el componente de mezcla pigmentado resultante con el revestimiento de base acuoso no modificado. Ambos procedimientos mencionados, a saber, mezcla del componente exento de pigmento con el componente pigmentado y mezcla del componente de mezcla pigmentado con el revestimiento de base acuoso no modificado pueden realizarse automáticamente usando tecnología de mezcla convencional en instalaciones de revestimiento industriales, por ejemplo, mediante una mezcladora estática tal como una mezcladora Kenics.

Los componentes de mezcla pigmentados, como los revestimientos de base acuosos diferentemente coloreados, pueden ser transportados en cada caso en una línea de circulación dedicada a cada uno de ellos. Cuando se aplica un revestimiento de base acuoso en un programa de tonalidad de color de n tonalidades de color, no es necesario proporcionar, por ejemplo, 2n líneas de circulación (en cada caso n líneas de circulación para los diferentes colores de los revestimientos de base acuoso no modificados y para los diferentes colores de los revestimientos de base acuosos modificados), sino justamente n líneas de circulación para los diferentes colores de los revestimientos de base acuosos no modificados más m, por ejemplo, de 1 a 5, líneas de circulación para el(los) componente(s) de mezcla pigmentados.

En el caso de que el programa de color seleccionado para revestir los sustratos comprenda también revestimientos de base acuosos no modificados con tonalidades de color no problemáticas que tienen una capacidad de ocultación suficiente, los revestimientos de base acuosos no modificados no requieren necesariamente ser mezclados con el (los) componente(s) de mezcla pigmentados con el fin de preparar los revestimientos de base pigmentados modificados, sino que también es posible en estos casos trabajar con un componente de mezcla análogo exento de pigmento, por ejemplo, un componente exento de pigmento como el mencionado en el párrafo anterior. Este enfoque, sin embargo, impone en general una línea de circulación adicional para el componente exento de pigmento. En otras palabras, si el programa de tonalidad de color comprende tanto revestimientos con tonalidad de color problemáticas como no problemáticas, se prefiere producir los revestimientos de base acuosos modificados mezclando los revestimientos de base acuosos no modificados que comprenden una tonalidad de color problemática con un componente de mezcla pigmentado y mezclando los revestimientos de base acuoso no modificados que comprenden una tonalidad de color no problemática con un componente de mezcla exento de pigmento. Por ejemplo, en este caso, se requieren n líneas de circulación para los revestimiento de base acuosos no modificados coloreados diferentemente con una tonalidad de color no problemática y n' líneas de circulación para los revestimientos de base acuosos no modificados diferentemente coloreados con una tonalidad de color problemática más una línea de circulación para el componente de mezcla exento de pigmento más m, por ejemplo de 1 a 5 líneas de circulación para el (los) componente(s) pigmentado(s).

El procedimiento de acuerdo con la invención se puede realizar también ventajosamente de manera que el componente de mezcla pigmentado se forme in situ mezclando un componente exento de pigmento y un componente pigmentado en el revestimiento de base acuoso no modificado en cada caso separadamente y así sucesivamente o, menos preferiblemente, sucesivamente. El componente exento de pigmento se puede mezclar, por ejemplo, en el revestimiento de base acuoso no modificado mediante una mezcladora estática antes de mezclar el componente pigmentado en la mezcla resultante, análogamente mediante otra mezcladora estática, o viceversa. En el caso del componente de mezcla II pigmentado, se prefiere mezclar primeramente en el componente pigmentado.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, los sustratos con imprimación EDC inicialmente se revisten por atomización con el revestimiento de base acuoso modificado, preferiblemente por atomización rotatoria a alta

velocidad asistida electrostáticamente.

Luego, preferiblemente después de una breve fase de estabilización de, por ejemplo, de 30 s a 5 min a una temperatura del aire de 20 a 25°C, se aplica por atomización el correspondiente revestimiento de base acuoso no modificado, preferiblemente por atomización neumática.

5 A esto generalmente sigue una breve fase de estabilización de, por ejemplo, 30 s a 10 min a una temperatura del aire de 20 a 100°C, después de lo cual se aplica el revestimiento transparente en un espesor de película de, por ejemplo, 20 a 80 µm.

10 En principio todos los revestimientos transparentes conocidos son adecuados como revestimiento transparente. Son revestimientos transparentes utilizables tanto de un componente que contienen disolvente (un envase) como revestimientos transparentes de dos componentes (2 envases), revestimientos transparentes de 1 o 2 envases, revestimientos transparentes en polvo o suspensiones de revestimiento transparentes en polvo.

15 Después de una opcional fase de estabilización, la capa de revestimiento de base acuoso aplicada, que consiste en revestimiento de base acuoso modificado y no modificado y la capa de revestimiento transparente se curan simultáneamente, por ejemplo por calentamiento a, por ejemplo 80 a 160°C.

20 Es ventajoso que el revestimiento de reparación con revestimientos multicapas producidos por el procedimiento de acuerdo con la invención se pueda realizar con el revestimiento de base acuoso no modificado de la tonalidad de color problemática relevante sin que haya desviación de color alguna en la zona de reparación. En otras palabras, se asegura la invariabilidad de la tonalidad de color de la clase ya mencionada antes, incluso si el revestimiento se realiza usando sólo el revestimiento de base acuoso no modificado y no el revestimiento de base acuoso modificado.

Ejemplos

25

Ejemplo 1. (Producción de un componente de mezcla pigmentado)

Se produjo un componente de mezcla pigmentado de la composición siguiente de manera convencional (molienda de los pigmentos en un molino de perlas):

30

19,4 pep (partes en peso) de sólidos de resina (aglutinante de poliuretano, Bayhydrol® PT 241, de Bayer)

28,0 pep de dióxido de titanio (TiPure® R 706 de DuPont)

0,2 pep de dimetiletanolamina

0,6 pep de espesativo de poli(ácido acrílico)

35

2,6 pep de desespumante

39,6 pep de agua desionizada

9,6 pep de disolventes orgánicos (4,0 pep de etilenglicol monobutil éter, 3,8 pep de dietilenglicol monobutil éter,

1,8 pep de n-propanol).

40

Ejemplo 2. (Producción de un componente de mezcla exento de pigmento)

Se usó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 pero sin usar dióxido de titanio.

Ejemplo 3. (Producción de revestimientos de base acuosos)

45

(a) Se produjo un revestimiento de base acuoso de color amarillo:

18,0 pep de sólidos de resina (8,1 pep de una resina de acrilato de poliéster, 6,2 pep de una resina de poliuretano, 3,7 pep de hexametoximetilmelamina

50

0,4 pep de Irgazin® Yellow 2RLT de Ciba

2,9 pep de dióxido de titanio (TiPure® R 706 de DuPont)

5,0 pep de Irgacolor® Yellow 3GLM de Ciba

4,2 pep de Heucodur Yellow 3R de Heubach

0,3 pep de dimetiletanolamina

55

0,2 pep de desespumante

0,6 pep de espesativo de poli(ácido acrílico)

1,0 pep de polipropilenglico 900I

14,6 pep de disolventes orgánicos (4,2 pep de etilenglicol monobutil éter, 1,7 pep de dietilenglicol monobutil

60

éter, 0,7 pep de etilenglicol monohexil éter, 3,0 pep de N-metilpirrolidona, 3,5 pep de n-butanol, 1,0 pep de n-

propanol, 0,5 pep de Shellsol T)

52,8 pep de agua desionizada.

El revestimiento de base acuoso no modificado amarillo tenía una opacidad negro/blanco de 52 μm y un espesor de película de procedimiento individual específico de 15 μm .

5 (b) Se produjo un revestimiento de base acuoso modificado mezclando 100 pep del revestimiento de base acuoso no modificado de (a) con 200 pep del componente de mezcla del Ejemplo 1. El revestimiento de base acuoso modificado tenía un espesor de película de procedimiento individual específico de 15 μm .

10 (c) Se produjo una composición de revestimiento acuoso mezclando 100 pep del revestimiento de base acuoso no modificado de (a) con una cantidad tal de la preparación del Ejemplo 2 que la relación en peso de aglutinante de poliuretano (Bayhydrol® PT 241 de Bayer) a sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado fuera la misma de (a) como en (b).

Ejemplos 4a a 4c (Producción de revestimientos multicapas)

15 (4a) Se obtuvo un revestimiento multicapas 4a por el procedimiento siguiente:

El revestimiento de base acuoso modificado 3a se aplicó por atomización a un espesor de película seca de 12 μm a paneles de un tamaño de 300 mm x 600 mm de un ensayo de acero de automóviles, provistos de una imprimación de EDC gris oscura (claridad $L^* = 8$; determinada colorimétricamente a un ángulo de iluminación de 45° con la perpendicular y un ángulo de observación de 45° en relación a la reflexión especular).

20 Después de estabilizar durante 2 min a temperatura ambiente, se aplicó por atomización el revestimiento de base acuoso no modificado 3a en un gradiente en forma de cuña (cuña en dirección longitudinal) a un espesor de película seca en el intervalo de 0 a 20 μm y se dejó que se estabilizara durante 5 min a 80°C.

25 Los paneles de ensayo provistos de una capa de revestimiento de base estabilizado de esta manera se revistieron por atomización con un revestimiento transparente comercial de poliuretano de dos componentes a un espesor de película seca de 40 μm y, después de estabilización durante 5 min a 20°C se maduró a 140°C durante 20 min.

30 (4b) Se obtuvo un revestimiento multicapas 4b repitiendo el Ejemplo 4a con la diferencia de que se usó la composición de revestimiento acuoso 3c en vez del revestimiento de base acuoso 3b.

35 (4c) Se produjo otro revestimiento multicapas 4c sin usar el revestimiento de base acuoso modificado 3b o la composición de base acuoso 3c. Se aplicó por atomización el revestimiento de base acuoso no modificado a un espesor de película seca de 60 μm a un panel de ensayo de acero para automóviles provisto de imprimación EDC gris oscura. Se realizaron 3 pasadas de atomización en cada caso y seguidamente una etapa de secado de 5 min a 70°. Posteriormente se aplicó por atomización un revestimiento transparente de poliuretano de dos componentes a un espesor de película de 40 μm y después de una estabilización durante 5 min a 20°C, se maduró a la temperatura de 140°C.

45 Cada uno de los revestimientos multicapa 4a y 4b así obtenidos se evaluó colorimétricamente a un ángulo de iluminación de 45° con la perpendicular y un ángulo de observación de 45° en relación a la reflexión especular de acuerdo con el procedimiento conocido de la patente US 5.991.042 usando el instrumento X-Rite MA 68 II, vendido por la compañía X-Rite. El revestimiento multicapas 4c se midió colorimétricamente usando el mismo equipo.

La Tabla 1 muestra los valores de E calculados a partir de los datos colorimétricos en función del espesor de película seca del revestimiento de base acuoso no modificado 3a [$\Delta mE_{4a} = \text{raíz cuadrada de } (L_{4c}^{*2} - L_{4a}^{*2} + c_{4c}^{*2} - c_{4a}^{*2} + h_{4c}^{*2} - h_{4a}^{*2})$]; $\Delta E_{4b} = \text{raíz cuadrada de } (L_{4c}^{*2} - L_{4b}^{*2} + c_{4c}^{*2} - c_{4b}^{*2} + h_{4c}^{*2} - h_{4b}^{*2})$]

Tabla 1

Espesor de película seca 3a, μm	5	7	9	10	11	12	13	14	15	17	19
delta E_{4a}	2,30	1,52	0,78	0,61	0,51	0,36	0,32	0,30	0,29	0,26	0,20
delta E_{4b}	5,21	4,94	4,66	4,50	4,35	4,21	4,05	3,89	3,74	3,45	3,20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de revestimientos multicapas, que comprende las etapas sucesivas:

(1) aplicar una capa de revestimiento de base a un espesor total de película de procedimiento en el intervalo de 10 a 35 μm sobre un sustrato provisto de una imprimación EDC,

(2) aplicar una capa de revestimiento transparente sobre la capa de revestimiento de base,,

(3) curar conjuntamente el revestimiento de base y las capas de revestimiento transparentes,

aplicando la capa de revestimiento de base en una primera capa y una segunda capa, comprendiendo la primera capa un revestimiento de base acuoso producido mezclando un revestimiento de base acuoso no modificado con un componente de mezcla pigmentado, y comprendiendo la segunda capa el revestimiento de base acuoso no modificado,

en el que el revestimiento de base acuoso no modificado tiene una opacidad negra/blanca (capacidad de ocultación negro/blanco) $> 25 \mu\text{m}$,

en el que el componente de mezcla se selecciona entre el grupo constituido por un componente de mezcla I y un componente de mezcla II, componente de mezcla I que comprende uno o más aglutinantes A, siendo la relación ponderal de contenido de pigmento a sólidos de resina de 0,05:1 a 1,5:1, mezclándose en el revestimiento de base acuoso no modificado en una relación ponderal de 0,1 a 2,5 partes de componente(s) A : 1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado; y en el que el componente de mezcla II comprende uno o varios poliisocianatos, siendo la relación ponderal de contenido de pigmento a contenido de sólidos de resina de 0,05:1 a 0,5:1, mezclándose en el revestimiento de base acuoso no modificado en una relación ponderal de 0,2 a 1 partes de poliisocianato: 1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado, y

en el que el contenido de pigmento del componente de mezcla es tal que el revestimiento multicapas obtenido después de la etapa (3) alcanza una invariabilidad del color de en cada caso al menos 80% del espesor de película de procedimiento individual de la capa aplicada a partir del revestimiento de base acuoso modificado y de la capa aplicada a partir del revestimiento de base acuoso no modificado.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato se selecciona entre el grupo constituido por carrocerías de automóvil y partes de carrocería de automóvil.

3. El procedimiento de la reivindicación 1 o 2, en el que el espesor de película individual de la primera capa de revestimiento de base del revestimiento de base acuoso modificado está en el intervalo de 5 a 25 μm y el espesor de película de procedimiento individual de la segunda capa de revestimiento del revestimiento de base acuoso no modificado está en el intervalo de 3 a 20 μm .

4. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el revestimiento de base acuoso no modificado comprende un revestimiento de base acuoso tal que una capa de revestimiento aplicada sobre él y de un espesor de película de procedimiento específico total dentro del intervalo de 10 a 35 μm permite que la luz UV penetre sólo de acuerdo con el valor de transmisión de luz UV de menos de 0,1% en el intervalo de longitudes de onda de 280 a 380 nm, o de menos de 0,5% en el intervalo de longitudes de onda de 380 a 400 nm, y de menos de 1% en el intervalo de longitudes de onda de 400 a 450 nm.

5. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende

(i) mezclar el componente de mezcla I pigmentado con el revestimiento de base acuoso no modificado en una relación ponderal de 0,1 a 1 parte de aglutinante(s) A :1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado, o

(ii) mezclar el componente de mezcla II pigmentado con el revestimiento de base acuoso no modificado en una relación ponderal de 0,2 a 0,8 partes de poliisocianato : 1 parte de sólidos de resina del revestimiento de base acuoso no modificado

6. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el contenido de pigmento del componente de mezcla comprende 80% o más en peso de negro de carbón, dióxido de titanio o una combinación de negro de carbón y dióxido de titanio.

7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el contenido de pigmento del componente de mezcla comprende como mínimo 95% en peso de dióxido de titanio.

8. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente de mezcla pigmentado se prepara mezclando un componente exento de pigmento con un componente pigmentado.
- 5 9. El procedimiento de la reivindicación 8, en el que el componente de mezcla pigmentado se forma in situ mezclando separadamente el componente exento de pigmento y el componente pigmentado en el revestimiento de base acuoso no modificado.
- 10 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el revestimiento de base acuoso modificado se aplica por atomización rotatoria a alta velocidad asistida electrostáticamente y el revestimiento de base acuoso no modificado se aplica por atomización neumáticamente.
11. Un sustrato revestido con un revestimiento multicapas producido de acuerdo con el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.