



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 443 093

51 Int. Cl.:

C08G 18/62 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01) C09D 133/06 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 13.02.2002 E 02706737 (0)
  (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 23.10.2013 EP 1368399
- (54) Título: Material de revestimiento acuoso multicomponente, procedimiento para su producción y utilización del mismo
- (30) Prioridad:

13.02.2001 DE 10106574

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 17.02.2014

(73) Titular/es:

BASF COATINGS GMBH (100.0%) GLASURITSTRASSE 1 48165 MÜNSTER, DE

(72) Inventor/es:

LETTMANN, BERNHARD; JANSEN, ANDREAS y PUDELSKI, CHRISTELLA

(74) Agente/Representante:

**AZNÁREZ URBIETA, Pablo** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Material de revestimiento acuoso multicomponente, procedimiento para su producción y utilización del mismo

La presente invención se refiere a un nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente. La presente invención se refiere también a un nuevo procedimiento para la producción de materiales de revestimiento acuosos multicomponente. Además, la presente invención se refiere a la utilización de los nuevos materiales de revestimiento acuosos multicomponente.

Las patentes europeas EP 0 766 717 B1 o EP 0 856 019 B1, o las solicitudes de patente alemanas DE 198 55 146 A1, DE 198 55 167 A1 o DE 199 04 317 A1, dan a conocer materiales de revestimiento acuosos multicomponente que contienen al menos

10

15

20

25

35

(I) un componente acuoso que incluye

(A1) al menos una dispersión acuosa secundaria de al menos un copolímero de (met)acrilato que contiene un promedio estadístico de al menos un grupo funcional reactivo con isocianato en la molécula, y en caso dado

(A2) al menos otro aglutinante diluible con agua que es compatible con el resto de los ingredientes del componente (I), por ejemplo resinas de poliuretano acriladas y/o poliesteracrilatos;

У

(II) un componente que incluye al menos un poliisocianato como reticulante.

El copolímero de (met)acrilato (A1) se puede preparar mediante copolimerización en varias etapas, en particular en dos etapas. El componente (I) de estos materiales de revestimiento acuosos muticomponente puede contener pigmentos y/o materiales de carga. Éstos se pueden utilizar como materiales de carga o como laca cubriente. No obstante, principalmente se utilizan como lacas transparentes para la producción de lacados transparentes en el marco de los lacados multicapa de coloración y/o de efecto decorativo. En este contexto, las lacas transparentes presentan numerosas propiedades ventajosas, como bajo contenido en compuestos orgánicos volátiles (COV) y una excelente homogeneidad, estabilidad, manipulación y seguridad de pulverización. Los lacados transparentes producidos con estos materiales también presentan un excelente perfil de propiedades en lo que respecta al cuerpo, el brillo, la extensión, la resistencia a la intemperie y la resistencia a la gasolina. El límite de burbujas de estas lacas transparentes conocidas es de aproximadamente 58 μm (DE 198 55 146 A 1) o de aproximadamente 60 μm (DE 198 55 1678 A 1 o DE 199 04 317 A1). En general, este límite de burbujas es totalmente suficiente, pero para la producción de lacados multicapa libres de burbujas es demasiado bajo.

30 El documento WO 96/10595 A da a conocer una composición de poliuretano de dos componentes que puede contener pigmentos para revestimientos resistentes al rayado, conteniendo un poliacrilato hidroxilo funcional en dispersión acuosa y opcionalmente un segundo poliacrilato sin grupos reactivos frente a isocianato.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente que siga presentando las ventajas de los materiales de revestimiento acuosos multicomponente conocidos, pero que tenga un límite de burbujas claramente mayor, de modo que también sea adecuado como material de carga, en particular como material de carga de lijado en seco, para la producción de lacados de carga libres de burbujas con un gran espesor de capa seca.

Correspondientemente se descubrió el nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente que contiene

- (I) un componente acuoso, que se puede preparar mezclando al menos los siguientes productos de partida:
  - (A) al menos una dispersión acuosa secundaria de al menos un copolímero de (met)acrilato que contiene un promedio estadístico de al menos un grupo funcional reactivo con isocianato en la molécula,
  - (B) al menos una dispersión acuosa primaria de al menos un copolímero de (met)acrilato que no contiene ningún grupo funcional reactivo con isocianato en la molécula, y
  - (C) al menos un pigmento y/o un material de carga; y
- (II) un componente que incluye al menos un poliisocianato como reticulante.

En vista del estado actual de la técnica, resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que el límite de burbujas de los materiales de revestimiento acuosos multicomponente conocidos se pudiera aumentar de forma significativa mediante la adición de al menos una dispersión acuosa primaria de un copolímero de (met)acrilato que no contiene ningún grupo funcional reactivo con isocianato, de modo que el nuevo material de revestimiento acuoso

45

40

2

50

multicomponente era extraordinariamente adecuado para la producción de lacados de carga libres de burbujas con un gran espesor de capa seca. Sobre todo sorprendió el hallazgo de que el límite de burbujas fuera incluso superior a 100 µm. Las demás propiedades de los materiales de revestimiento acuosos multicomponente conocidos y de los lacados producidos con éstos se conservan en todo su alcance. Por este motivo, los nuevos materiales de revestimiento acuosos multicomponente presentaban una amplitud de aplicación sorprendente y podían ser utilizados en particular en el lacado en serie y de reparación de automóviles, para el revestimiento de interiores y exteriores de edificios, para el lacado de puertas, ventanas y muebles, para el lacado industrial, incluyendo el revestimiento de bobinas, el revestimiento de contenedores y la impregnación y/o el revestimiento de componentes electrotécnicos, y para el lacado de electrodomésticos, incluyendo aparatos domésticos, calderas y radiadores.

El componente acuoso (I) a utilizar según la invención se puede producir mediante los procedimientos más diversos usuales y conocidos en este campo. De acuerdo con la invención resulta ventajoso producirlo mezclando los productos de partida (A), (B) y (C) descritos detalladamente más abajo, y en caso dado también otros productos de partida (D).

El producto de partida (A) es la dispersión acuosa secundaria de un copolímero de (met)acrilato (A).

Ésta contiene un promedio estadístico de al menos uno, en particular al menos dos, grupos funcionales reactivos con isocianato en la molécula.

Ejemplos de grupos funcionales reactivos con isocianato adecuados son grupos hidroxilo, tiol, grupos amino primarios y secundarios y grupos imino. Entre éstos, los grupos hidroxilo son especialmente ventajosos y por ello se utilizan preferentemente. Preferiblemente, los grupos hidroxilo están contenidos en los copolímeros de (met)acrilato en una cantidad tal que resulta un índice hidroxilo de 30 a 250 mg KOH/g.

- 20 Los copolímeros de (met)acrilato (A) son solubles o dispersables en agua. La solubilidad o dispersabilidad en agua se ajusta mediante un contenido correspondiente de grupos funcionales que hacen que dichos copolímeros sean dispersables y/o solubles en agua. Estos grupos son
  - grupos funcionales que se pueden transformar en cationes por medios de neutralización y/o de cuaternización,
- 25 grupos funcionales que se pueden transformar en aniones por medios de neutralización, y/o grupos aniónicos y/o
  - grupos hidrófilos no iónicos, en particular grupos poli(alquilen) éter.

30

45

Como ejemplos de grupos funcionales adecuados que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o de cuaternización se mencionan: grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos sulfuro secundarios o grupos fosfina terciarios, en particular grupos amino terciarios o grupos sulfuro secundarios.

Como ejemplos de grupos catiónicos adecuados se mencionan: grupos amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios o grupos fosfonio cuaternarios, preferentemente grupos amonio cuaternarios o grupos sulfonio terciarios, pero principalmente grupos sulfonio terciarios.

Como ejemplos de grupos funcionales adecuados que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización se mencionan: grupos ácido carboxílico, ácido sulfónico o ácido fosfónico, en particular grupos ácido carboxílico.

Como ejemplos de grupos aniónicos adecuados se mencionan: grupos carboxilato, sulfonato o fosfonato, en particular grupos carboxilato.

Como ejemplos de agentes de neutralización adecuados para grupos funcionales que se pueden transformar en cationes se mencionan: ácidos inorgánicos y orgánicos, como los ácidos sulfúrico, clorhídrico, fosfórico, fórmico, acético, láctico, dimetilolpropiónico o cítrico.

Como ejemplos de agentes de neutralización adecuados para grupos funcionales que se pueden transformar en aniones se mencionan: amoníaco, aminas o aminoalcoholes, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tributilamina, dibutilamina, dimetilamina, dimetilamina. Preferentemente, como agente de neutralización se utiliza dimetilamina, dibutilamina y/o trietilamina.

Preferentemente, el contenido de grupos funcionales en los copolímeros de (met)acrilato (A) que hacen que éstos sean dispersables y/o solubles en agua oscila entre 2 y 250 mEqu/100 g de copolímero de (met)acrilato (A). El grado de neutralización oscila preferentemente entre el 40 y el 150%.

Preferentemente, la solubilidad o dispersabilidad en agua se ajusta mediante un contenido correspondiente de grupos ácido carboxílico y/o carboxilato. Preferiblemente, este contenido oscila entre 5 y 150 mg KOH/g.

El peso molecular promedio en número Mn de los copolímeros de (met)acrilato (A) puede variar dentro de amplios márgenes. Preferiblemente se utilizan copolímeros de (met)acrilato (A) que no tengan un peso molecular promedio en número Mn demasiado alto, ya que de lo contrario la viscosidad del componente acuoso (I) correspondiente aumenta demasiado. Si la mezcla de los componentes (I) y (II) se debe realizar a mano, lo que ocurre frecuentemente en el campo del lacado de reparación de automóviles, es recomendable ajustar los copolímeros de (met)acrilato (A) de modo que sus soluciones al 50% en propionato de etoxietilo a 23°C tengan una viscosidad ≤ 10 dPas. Si la mezcla se debe realizar a máquina se pueden utilizar copolímeros de (met)acrilato (A) de mayor viscosidad, cuyas soluciones al 50% en propionato de etoxietilo a 23°C presenten una viscosidad ≤ 100 dPas. El límite superior de la viscosidad sólo depende de las características de funcionamiento de los equipos de mezcla. De forma especialmente preferente se utilizan copolímeros de (met)acrilato (A) con un peso molecular promedio en número Mn entre 1.000 y 30.000 dalton.

Principalmente se utilizan copolímeros de (met)acrilato (A) que se pueden obtener por copolimerización en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes y en presencia de al menos un iniciador de polimerización de

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

- (a1) un éster de ácido (met)acrílico esencialmente libre de grupos ácido, diferente de (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6) y copolimerizable con (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6), o una mezcla de monómeros de este tipo,
- (a2) un monómero etilénicamente insaturado, copolimerizable con (a1), (a3), (a4), (a5) y (a6) y diferente de (a5), que porta al menos un grupo hidroxilo por molécula y está esencialmente libre de grupos ácido, o una mezcla de monómeros de este tipo,
- (a3) un monómero etilénicamente insaturado, copolimerizable con (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6), que porta por molécula al menos un grupo ácido que se puede transformar en el grupo de anión ácido correspondiente, o una mezcla de monómeros de este tipo, y
- (a4) dado el caso uno o más ésteres vinílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula y/o
- (a5) dado el caso al menos un producto de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula o, en lugar del producto de reacción, una cantidad equivalente de ácido acrílico y/o metacrílico, que en ese caso se somete a reacción, durante la reacción de polimerización o después de la misma, con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula.
- (a6) dado el caso un monómero etilénicamente insaturado esencialmente libre de grupos ácido, copolimerizable con (a1), (a2), (a3), (a4) y (a5) y diferente de (a1), (a2), (a4) y (a5), o una mezcla de monómeros de este tipo.

seleccionándose el tipo y la cantidad de (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6) de modo que el copolímero de (met)acrilato (A) tenga el índice de OH, el índice de acidez y el peso molecular deseados.

Para preparar las resinas de acrilato utilizadas según la invención, como monómero (a1) se puede utilizar cualquier alquil o cicloalquil éster de ácido (met)acrílico copolimerizable con (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6) de hasta 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, en particular acrilato o metacrilato de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, hexilo, etilhexilo, estearilo y laurilo; ésteres de ácido (met)acrílico cicloalifáticos, en particular (met)acrilato de ciclohexilo, isobornilo, diciclopentadienilo, octahidro-4,7-metano-1H-inden-metanol o terc-butilciclohexilo; oxaalquil u oxacicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico como (met)acrilato de etiltriglicol y (met)acrílico etoxilados y/o propoxilados libres de grupos hidroxilo. Éstos pueden contener cantidades menores de alquil o cicloalquil ésteres de ácido (met)acrílico de funcionalidad superior, como di(met)acrilato de etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, butilenglicol, pentano-1,5-diol, hexano-1,6-diol, octahidro-4,7-metano-1H-indeno-dimetanol o ciclohexano-1,2-, -1,3- o -1,4-diol; di(met)acrilato o tri(met)acrilato de trimetilolpropano; o di(met)acrilato, tri(met)acrilato o terra(met)acrilato de pentaeritrita. En el marco de la presente invención, por el concepto "cantidades menores" de monómeros de funcionalidad superior se han de entender aquellas cantidades que no producen ninguna reticulación o gelificación de las resinas de poliacrilato.

Como monómeros (a2) se pueden emplear monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables con (a1), (a2), (a3), (a4), (a5) y (a6) y diferentes de (a5), que porten al menos un grupo hidroxilo por molécula y estén esencialmente libres de grupos ácido, como hidroxialquil ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico u otro ácido carboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado, derivados de un alquilenglicol esterificado con el ácido, o que se puedan obtener mediante reacción del ácido con un óxido de alquileno, en particular hidroxialquil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, crotónico, maleico, fumárico o itacónico, donde el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, como acrilato, metacrilato, etacrilato, crotonato, maleinato, fumarato o itaconato de 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 3-hidroxibutilo o 4-hidroxibutilo; monoacrilato, monometacrilato, monoetacrilato, monocrotonato, monomaleinato, monofumarato o monoitaconato de 1,4-bis(hidroximetil)ciclohexano, octahidro-4,7-metano-1H-indendimetanol o metilpropanodiol; o productos de reacción de ésteres cíclicos, por ejemplo épsilon-caprolactona, y estos

hidroxialquil ésteres; o alcoholes olefínicamente insaturados, como alcohol alílico, o polioles, como monoalil o dialil trimetilolpropano éter o monoalil, dialil o trialil pentaeritrita éter. En cuanto a estos monómeros (a2) de funcionalidad superior es aplicable respectivamente lo indicado para los monómeros (a1) de funcionalidad superior.

Como monómero (a3) se puede emplear cualquier monómero etilénicamente insaturado que porte al menos un grupo ácido por molécula, preferentemente un grupo carboxilo, y que sea copolimerizable con (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6), o una mezcla de monómeros de este tipo. De forma especialmente preferente, como componentes (a3) se emplea ácido acrílico y/o ácido metacrílico. No obstante también se pueden emplear otros ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados de hasta 6 átomos de C en su molécula. Como ejemplos de este tipo de ácidos se mencionan los ácidos etacrílico, crotónico, maleico, fumárico e itacónico. También se pueden utilizar como componente (a3) ácidos sulfónicos o fosfónicos etilénicamente insaturados, o sus ésteres parciales. Como componente (a3) también entran en consideración mono(met)acriloiloxietil ésteres de ácido maleico, de ácido succínico y de ácido ftálico.

Como monómeros (a4) se emplean uno o más vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos ramificados en posición alfa de 5 a 18 átomos de C en la molécula. Los ácidos monocarboxílicos ramificados se pueden obtener mediante reacción de ácido fórmico o monóxido de carbono y agua con olefinas en presencia de un catalizador líquido muy ácido; las olefinas pueden ser productos de craqueo de hidrocarburos parafínicos, como fracciones de aceite mineral, y pueden contener olefinas acíclicas y/o cicloalifáticas, tanto ramificadas como lineales. En la reacción de estas olefinas con ácido fórmico o con monóxido de carbono y agua se forma una mezcla de ácidos carboxílicos donde los grupos carboxilo están situados principalmente en un átomo de carbono cuaternario. Otras sustancias de partida olefínicas son, por ejemplo, trímero de propileno, tetrámero de propileno y diisobutileno. No obstante, los vinil ésteres también se pueden preparar de forma conocida en sí a partir de ácidos, por ejemplo sometiendo a reacción el ácido con acetileno. Debido a su buena disponibilidad, de forma especialmente preferente se emplean vinil ésteres de ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados de 9 a 11 átomos de C ramificados en el átomo de C alfa.

Como monómeros (a5) se utiliza el producto de reacción de ácido acrílico y/o metacrílico con el glicidil éster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa de 5 a 18 átomos de C por molécula. Se pueden obtener glicidil ésteres de ácidos monocarboxílicos altamente ramificados con el nombre comercial "Cardura". La reacción del ácido acrílico o metacrílico con el glicidil éster de un ácido carboxílico con un átomo de carbono alfa terciario puede tener lugar antes, durante o después de la reacción de polimerización. Como componente (a5) se emplea preferentemente el producto de reacción de ácido acrílico y/o metacrílico con el glicidil éster del ácido Versatic. Este glicidil éster se puede obtener en el mercado bajo el nombre "Cardura E10".

- 30 Como monómeros (a6) se pueden emplear todos los monómeros etilénicamente insaturados esencialmente libres de grupos ácido copolimerizables con (a1), (a2), (a3), (a4) y (a5) y diferentes de (a1), (a2), (a3) y (a4), o mezclas de monómeros de este tipo. Como componentes (a6) entran en consideración
  - olefinas, como etileno, propileno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, ciclohexeno, ciclopenteno, norboneno, butadieno, isopreno, ciclopentadieno y/o diciclopentadieno;
- amidas de ácido (met)acrílico, (met)acrilamida, N-metil-(met)acrilamida, N,N-dimetil-(met)acrilamida, N-etil-(met)acriloamida, N,N-dietil-(met)acrilamida, N-propil-(met)acrilamida, N,N-dipropil-(met)acrilamida, N-butil-(met)acrilamida, N,N-dibutil-(met)acrilamida, N-ciclohexil-(met)acrilamida y/o N,N-ciclohexil-metil-(met)acrilamida;
  - monómeros que contienen grupos epóxido, como los glicidil ésteres de los ácidos acrílico, metacrílico, etacrílico, crotónico, maleico, fumárico y/o itacónico;
- 40 hidrocarburos vinil aromáticos como estireno, alfa-alquilestirenos, principalmente alfa-metilestireno y/o viniltolueno;
  - nitrilos como acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo;

15

20

45

- compuestos vinílicos, como cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, dicloruro de vinilideno, difluoruro de vinilideno; N-vinilpirrolidona; éteres vinílicos, etil vinil éter, n-propil vinil éter, isopropil vinil éter, n-butil vinil éter, isobutil vinil éter y/o ciclohexil vinil éter; vinil ésteres, como acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, pivalato de vinilo y/o 2-metil-2-etilheptanoato de vinilo; y/o
- macromonómeros de polisiloxano que tienen un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 40.000, preferentemente de 2.000 a 20.000, de forma especialmente preferente de 2.500 a 10.000 y en particular de 3.000 a 7.000 y, por término medio, entre 0,5 y 2,5, preferentemente entre 0,5 y 1,5, enlaces dobles etilénicamente insaturados por molécula, tal como se describen en el documento DE-A 38 07 571, páginas 5 a 7, el documento DE-A 37 06 095, columnas 3 a 7, el documento EP-B-0 358 153, páginas 3 a 6, el documento US-A 4,754,014, columnas 5 a 9, el documento DE-A 44 21 823 o en la solicitud de patente internacional WO 92/22615, desde la página 12, línea 18, hasta la página 18, línea 10, o monómeros vinílicos que contienen acriloxisilano, que se pueden preparar mediante la reacción de silanos hidroxi funcionales con epiclorhidrina y reacción subsiguiente del producto de reacción con ácido metacrílico y/o hidroxialquil ésteres de ácido (met)acrílico.
- 55 Preferentemente se utilizan hidrocarburos vinilaromáticos.

Resulta ventajoso utilizar los macromonómeros de polisiloxano (a6) junto con otros monómeros (a6). En este caso, la cantidad del macromonómero o de los macromonómeros de polisiloxano (a6) para la modificación de los copolímeros de acrilato (A1) debe ser inferior al 5% en peso, preferentemente entre un 0,05 y un 2,5% en peso y de forma

especialmente preferente entre un 0,05 y un 0,8% en peso, en cada caso con respecto al peso total de los monómeros utilizados para preparar el copolímero (A1). La utilización de este tipo de macromonómeros de polisiloxano conduce a una mejora del deslizamiento ("slip") de los revestimientos según la invención.

El tipo y la cantidad de los componentes (a1) a (a6) se seleccionan de modo que el copolímero de (met)acrilato (A) tenga el índice OH, el índice de acidez y la temperatura de transición vítrea deseados. De forma especialmente preferente, los copolímeros de (met)acrilato (A) utilizados se obtienen mediante la copolimerización de

(a1) entre un 20 y un 60% en peso, preferentemente entre un 30 y un 50% en peso, de monómeros (a1), (a2) entre un 10 y un 50% en peso, preferentemente entre un 15 y un 40% en peso, de monómeros (a2), (a3) entre un 1 y un 15% en peso, preferentemente entre un 1 y un 8% en peso, de monómeros (a3), (a4) entre un 0 y un 25% en peso, preferentemente entre un 5 y un 15% en peso, de monómeros (a4), (a5) entre un 0 y un 25% en peso, preferentemente entre un 5 y un 15% en peso, de monómeros (a5) y (a6) entre un 5 y un 30% en peso, preferentemente entre un 10 y un 20% en peso, de monómeros (a6),

10

35

siendo la suma de las proporciones en peso de los monómeros (a1) a (a6) del 100% en peso en cada caso.

- La preparación de los copolímeros de (met)acrilato (A) utilizados según la invención se lleva a cabo en un disolvente orgánico o en una mezcla de disolventes y en presencia de al menos un iniciador de polimerización. Como disolventes orgánicos e iniciadores de polimerización se utilizan los disolventes e iniciadores de polimerización habituales para la preparación de copolímeros de (met)acrilato y adecuados para preparar dispersiones acuosas. Los disolventes pueden participar en la reacción con el componente reticulante (II) y, en consecuencia, actuar como diluyentes reactivos.
- Como ejemplos de diluyentes reactivos adecuados se mencionan dietiloctanodioles isómeros de posición, polioles oligoméricos o dendrímeros o compuestos hiperramificados que contienen grupos hidroxilo, tal como se describen en las solicitudes de patente DE 198 09 643 A1, DE 198 40 605 A1 o DE 198 05 421 A1.

Otros ejemplos de diluyentes reactivos adecuados son policarbonato-dioles, poliesterpolioles, dioles de poli(met)acrilato o productos de poliadición que contienen grupos hidroxilo.

- Como ejemplos de disolventes reactivos con isocianato adecuados que se pueden considerar como diluyentes reactivos monofuncionales se mencionan butilglicol, 2-metoxipropanol, n-butanol, metoxibutanol, n-propanol, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monobutil éter, dietilenglicol dietil éter, dietilenglicol monobutil éter, trimetilolpropano, 2-hidroxipropionato de etilo o 3-metil-3-metoxibutanol, y también derivados basados en propilenglicol, por ejemplo propionato de etoxietilo, isopropoxipropanol o acetato de metoxipropilo.
- También es posible preparar primero los copolímeros de (met)acrilato (A) en un disolvente no diluible con agua y, después de la copolimerización, sustituir este disolvente, dado el caso parcialmente, por un disolvente diluible con agua.

Iniciadores de polimerización adecuados son, por ejemplo, iniciadores formadores de radicales libres, por ejemplo peróxidos orgánicos, compuestos azoicos orgánicos o iniciadores disociadores de C-C como peróxido de dialquilo, ácidos peroxocarboxílicos, peroxodicarbonatos, peroxi ésteres, hidroperóxidos, ceto peróxidos, azodinitrilos o benzopinacol silil éter. Los iniciadores se utilizan preferentemente en una cantidad entre un 1 y un 25% en peso, de forma especialmente preferente entre un 2 y un 10% en peso, con respecto al peso total de los monómeros (a1) a (a6).

La copolimerización se lleva a cabo convenientemente a una temperatura de 80 a 200°C, preferentemente de 110 a 180°C. Preferiblemente, como disolvente se utiliza metil isobutil cetona.

El copolímero de (met)acrilato (A) se produce mediante copolimerización en varias etapas.

- 40 Preferiblemente, el copolímero de (met)acrilato se obtiene en un procedimiento en dos etapas, ya que los nuevos materiales de revestimiento acuosos multicomponente resultantes presentan una mejor procesabilidad. Por ello, preferiblemente se utilizan copolímeros de (met)acrilato que se pueden obtener
  - 1. polimerizando una mezcla de (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6) o una mezcla de partes de los monómeros (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6) en un disolvente orgánico y/o en uno de los diluyentes reactivos arriba mencionados,
- 45 2. después de añadir al menos un 60% en peso de la mezcla formada por (a1), (a2), (a4), (a5) y en caso dado (a6), añadiendo (a3) y el resto en caso dado existente de los monómeros (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6) y continuando con la polimerización y,
  - 3. una vez concluida la copolimerización, neutralizando, al menos parcialmente, los grupos funcionales formadores de cationes o aniones presentes en el copolímero de (met)acrilato obtenido.

No obstante, también es posible cargar en el recipiente primero los monómeros (a4) y/o (a5) junto con al menos una parte del disolvente y añadir de forma dosificada el resto de los monómeros. También se puede cargar en el recipiente sólo una parte de los monómeros (a4) y/o (a5) junto con al menos una parte del disolvente y añadir el resto de estos monómeros tal como se describe más arriba. Preferentemente se carga en primer lugar, por ejemplo, al menos un 20% en peso del disolvente y aproximadamente un 10% en peso de los componentes (a4) y (a5), y en caso dado también partes de los componentes (a1) y (a6).

También es preferente preparar los copolímeros de (met)acrilato (A) utilizados mediante un procedimiento de dos etapas, donde la primera etapa dura entre 1 y 8 horas, preferentemente entre 1,5 y 4 horas, y la adición de la mezcla de (a3) y el resto en caso dado existente de los monómeros (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6) se realiza en un plazo de 20 a 120 minutos, preferentemente en un plazo de 30 a 90 minutos. Una vez finalizada la adición de la mezcla de (a3) y el resto en caso dado existente de los componentes (a1), (a2), (a4), (a5) y (a6), la polimerización continúa hasta que hayan reaccionado esencialmente por completo todos los monómeros empleados. La segunda etapa puede tener lugar inmediatamente después de la primera. No obstante, la segunda etapa también puede comenzar después de un tiempo determinado, por ejemplo después de un tiempo de 10 minutos a 10 horas.

10

30

35

40

45

Preferentemente la cantidad y la velocidad de adición del iniciador se eligen de modo que se obtenga un copolímero de (met)acrilato (A) con un peso molecular promedio en número Mn de 1.000 a 30.000 dalton. Es preferible comenzar con la adición del iniciador un tiempo antes de la adición de los monómeros, en general aproximadamente 15 minutos. También es preferente un procedimiento donde la adición de iniciador comienza al mismo tiempo que la adición de los monómeros y finaliza aproximadamente media hora después de haber concluido la adición de los monómeros. El iniciador se añade preferentemente en una cantidad constante por unidad de tiempo. Una vez finalizada la adición del iniciador, la mezcla de reacción se mantiene a la temperatura de polimerización hasta que hayan reaccionado esencialmente por completo todos los monómeros utilizados (en general 1,5 horas). "Haber reaccionado esencialmente por completo" quiere decir que preferentemente ha reaccionado el 100% en peso de los monómeros utilizados, pero que también es posible que quede sin reaccionar un pequeño contenido de monómeros residual de a lo sumo aproximadamente un 0,5% en peso con respecto al peso de la mezcla de reacción.

Preferentemente, para preparar los copolímeros de (met)acrilato (A), los monómeros se polimerizan con un contenido de sólidos de polimerización no demasiado alto, preferentemente con un contenido de sólidos de polimerización de entre un 80 y un 50% en peso con respecto a los monómeros, y a continuación los disolventes se separan parcialmente por destilación, de modo que las soluciones de copolímero de (met)acrilato (A) formadas tangan un contenido en sólidos preferente de entre un 100 y un 60% en peso.

La preparación de los copolímeros de (met)acrilato (A) no presenta ninguna particularidad en cuanto a la metodología, teniendo lugar con ayuda de los métodos usuales y conocidos en el campo de los plásticos para la copolimerización continua o discontinua a presión normal o sobrepresión. Como reactores para la copolimerización entran en consideración los recipientes de agitación, cascadas de recipientes de agitación, reactores de tubos, reactores de paletas o reactores de Taylor usuales y conocidos, tal como se describen, por ejemplo, en las memorias y solicitudes de patente DE 1 071 241 B1, EP 0 498 583 A1 o DE 198 28 742 A1, o en el artículo de K. Kataoka en Chemical Engineering Science, tomo 50, cuaderno 9, 1995, páginas 1409 a 1416.

Después de su preparación, los copolímeros de (met)acrilato (A) se dispersan en agua o en un medio acuoso que contiene cantidades menores de materiales de bajo y/o alto peso molecular, orgánicos y/o inorgánicos, sólidos, líquidos o gaseosos, disueltos en dispersión molecular, para preparar la dispersión acuosa secundaria (A). En el marco de la presente invención, por el concepto "cantidad menor" se ha de entender unja cantidad que no neutralice el carácter acuoso del medio acuoso. Preferiblemente se utiliza agua desionizada.

El contenido en sólidos de la dispersión acuosa secundaria (A) puede variar dentro de amplios márgenes. Preferentemente oscila entre el 10 y el 80, preferiblemente entre el 15 y el 75, de forma especialmente preferente entre el 20 y el 70, de forma totalmente preferente entre el 25 y el 65 y en particular entre el 30 y el 55% en peso, en cada caso con respecto a la dispersión (A).

El producto de partida (B) es una dispersión acuosa primaria de al menos un copolímero de (met)acrilato (B) que no incluye ningún grupo funcional reactivo con isocianato.

Los copolímeros de (met)acrilato (B) se preparan mediante polimerización en emulsión y, por consiguiente, se producen directamente como dispersión primaria. Para la polimerización en emulsión se pueden utilizar los dispositivos e iniciadores anteriormente descritos. También entran en consideración los iniciadores radicalarios redox usuales y conocidos. Además, en la polimerización en emulsión es recomendable utilizar los emulsionantes descritos en la solicitud de patente internacional WO 97/23306, página 3, párrafo 5, y en el párrafo que se extiende entre las páginas 3 y 4.

Preferiblemente, la temperatura de transición vítrea de los copolímeros de (met)acrilato (B) oscila entre -10 y 70, preferiblemente entre 0 y 60, de forma especialmente preferente entre 10 y 50, y en particular entre 15 y 40°C. Su peso molecular promedio en número Mn (determinado por cromatografía de filtración de gel con patrón de poliestireno) oscila

## ES 2 443 093 T3

preferentemente entre 100.000 y 3.000.000, preferiblemente entre 150.000 y 2.500.000, de forma especialmente preferente entre 200.000 y 2.000.000, de forma totalmente preferente entre 250.000 y 1.750.000 y en particular entre 300.000 y 1.500.000 dalton.

Preferentemente, los copolímeros de (met)acrilato (B) se utilizan mediante copolimerización de los siguientes componentes anteriormente descritos:

- monómeros (a1), en particular alquil ésteres de ácido (met)acrílico de 1 a 8 átomos de carbono en la parte alquilo, en particular acrilato o metacrilato de metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, hexilo o etilhexilo, en especial acrilato de n-butilo,
- monómeros (a3), en particular ácido acrílico y ácido metacrílico, en especial ácido acrílico, y

5

10

15

45

50

 monómeros (a6), en particular monómeros vinil aromáticos, en particular estireno, alfa-metilestireno y/o viniltolueno, en especial estireno, y en caso dado (met)acrilamida y sus derivados anteriormente descritos.

La composición de los copolímeros de (met)acrilato (B) puede variar dentro de amplios márgenes. Preferentemente contienen, en cada caso con respecto al copolímero de (met)acrilato (B),

- entre un 10 y un 80, preferiblemente entre un 15 y un 75, de forma especialmente preferente entre un 20 y un 70, de forma totalmente preferente entre un 25 y un 65 y en particular entre un 30 y un 60% en peso de monómeros (a1) incorporados por polimerización,
- entre un 0,1 y un 20, preferiblemente entre un 0,2 y un 18, de forma especialmente preferente entre un 0,3 y un 16, de forma totalmente preferente entre un 0,4 y un 14 y en particular entre un 0,5 y un 10% en peso de monómeros (a3) incorporados por polimerización, y
- entre un 10 y un 80, preferiblemente entre un 15 y un 75, de forma especialmente preferente entre un 20 y un 70, de forma totalmente preferente entre un 25 y un 65 y en particular entre un 30 y un 60% en peso de monómeros (a6) incorporados por polimerización.

El contenido en sólidos de la dispersión acuosa primaria (B) puede variar dentro de amplios márgenes. Preferentemente oscila entre el 10 y el 80, preferiblemente entre el 15 y el 75, de forma especialmente preferente entre el 25 y el 70, de forma totalmente preferente entre el 30 y el 65 y en particular entre el 35 y el 60% en peso, en cada caso con respecto a la dispersión (B).

Las dispersiones acuosas primarias (B) son productos usuales comerciales, vendidos por ejemplo por la firma BASF Aktiengesellschaft bajo la marca Acronal®, en particular Acronal® 290 D, o por la firma Zeneca Resins bajo la marca Neocryl®, en particular Neocryl® XK-70.

- El contenido de copolímero de (met)acrilato (A) en el componente (I) puede variar dentro de amplios márgenes. Preferentemente oscila entre el 5 y el 50, preferiblemente entre el 6 y el 45, de forma especialmente preferente entre el 7 y el 40, de forma totalmente preferente entre el 8 y el 35 y en particular entre el 2 y el 30% en peso, con respecto al contenido en sólidos del componente (I).
- Del mismo modo, el contenido de copolímero de (met)acrilato (B) en el componente (I) puede variar dentro de amplios márgenes. Preferentemente oscila entre el 5 y el 50, preferiblemente entre el 6 y el 45, de forma especialmente preferente entre el 7 y el 40, de forma totalmente preferente entre el 8 y el 35 y en particular entre el 2 y el 30% en peso, con respecto al contenido en sólidos del componente (I).

Para el componente (I) y el nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente resulta ventajoso que la relación en peso entre el copolímero de (met)acrilato (A) y el copolímero de (met)acrilato (B) oscile entre 10:1 y 1:3, preferentemente entre 8:1 y 1:2,5, de forma especialmente preferente entre 6:1 y 1:2, de forma totalmente preferente entre 4:1 y 1:1,5 y en particular entre 2:1 y 1:1.

El producto de partida (C) es al menos un pigmento y/o al menos un material de carga inorgánico. Se puede tratar de pigmentos de coloración y/o de efecto colorativo, fluorescentes, conductores eléctricos y/o de protección magnética, polvos metálicos, pigmentos que proporcionan resistencia al rayado, colorantes orgánicos, materiales de carga inorgánicos, transparentes u opacos y/o nanopartículas.

Pigmentos de efecto decorativo adecuados son, por ejemplo, pigmentos de copos metálicos, como bronces de aluminio comerciales, bronces de aluminio cromados según el documento DE 36 36 183 A1 y bronces de acero fino comerciales, y también pigmentos de efecto decorativo no metálicos, por ejemplo pigmentos de brillo perlino o de interferencia, pigmentos de efecto decorativo en forma de copos basados en óxido de hierro, con un tono de color desde rosa hasta rojo acastañado, o pigmentos de efecto decorativo de cristal líquido. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, 1998, página 176, "Effektpigmente" y páginas 380 y 381 "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" hasta "Metallpigmente", y las patentes y solicitudes de patente DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 A1, EP 0 264 843 A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746 A1, EP 0 417 567 A1, US 4.828.826 A o US 5.244.649 A.

Ejemplos de pigmentos de coloración inorgánicos adecuados son pigmentos blancos como dióxido de titanio, blanco de cinc, sulfuro de cinc o litopones; pigmentos negros como hollín, negro de ferromanganeso o negro espinela; pigmentos de color como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde cobalto o verde ultramar, azul cobalto, azul ultramar o azul de manganeso, violeta ultramar o violeta de cobalto y manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfoseleniuro de cadmio, rojo molibdato o rojo ultramar; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel-titanio, amarillo de cromo-titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio-cinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

Ejemplos de pigmentos de coloración orgánicos adecuados son pigmentos monoazoicos, bisazoicos, de antraquinona, de benzimidazol, pigmentos de quinacridona, de quinoftalona, de dicetopirrolopirrol, de dioxazina, pigmentos de indantrona, de isoindolina, de isoindolinona, pigmentos de azometina, tioíndigo, pigmentos de complejos metálicos, de perinona, de perileno, de ftalozianina o negro de anilina.

Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, 1998, páginas 180 y 181 desde "Eisenblau-Pigmente" hasta "Eisenoxidschwarz"; páginas 451 a 453, desde "Pigmente" hasta "Pigmentvolumenkonzentration"; página 563, "Thioindigo-Pigmente"; página 567, "Titandioxid-Pigmente"; páginas 400 y 467, "Natürlich vorkommende Pigmente"; página 459, "Polycyclische Pigmente"; página 52, "Azomethin-Pigmente", "Azopigmente"; y página 379, "Metallkomplex-Pigmente".

Pigmentos fluorescentes (pigmentos luminosos a la luz diurna) son, por ejemplo, pigmentos de bis(azometina).

10

15

25

40

45

50

Pigmentos conductores eléctricos adecuados son, por ejemplo, pigmentos de dióxido de titanio/óxido de estaño.

Pigmentos protectores magnéticos son, por ejemplo, pigmentos basados en óxidos de hierro o dióxido de cromo.

20 Polvos metálicos adecuados son, por ejemplo, polvos de metales y aleaciones metálicas, aluminio, zinc, cobre, bronce o latón.

Colorantes orgánicos solubles adecuados son colorantes orgánicos sólidos frente a la luz con poca o ninguna tendencia a la migración desde el nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente y los revestimientos producidos con éste. Los especialistas pueden estimar la tendencia a la migración basándose sus conocimientos técnicos generales y/o calcularla con ayuda de sencillos ensayos previos orientativos, por ejemplo en el marco de los ensayos de tono.

Ejemplos de materiales de carga inorgánicos adecuados son creta, sulfatos de calcio, sulfato de bario, silicatos como talco, mica o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio. Para más detalles, véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Editorial Georg Thieme, 1998, páginas 250 y siguientes, "Füllstoffe".

Cuando se deba mejorar la resistencia al rayado de los revestimientos producidos con los nuevos materiales de revestimiento acuosos multicomponente, preferentemente se utilizan mica y talco.

También resulta ventajoso utilizar mezclas de materiales de carga inorgánicos en forma de copos, como talco o mica, e inorgánicos que no se encuentran en forma de copos, como creta, dolomita, sulfatos de calcio o sulfato de bario, ya que de este modo se puede ajustar muy bien la viscosidad y el comportamiento de flujo.

Materiales de carga transparentes adecuados son, por ejemplo, aquellos basados en dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio, en particular nanopartículas basadas en estos compuestos.

El contenido de los pigmentos v/o materiales de carga (C) anteriormente descritos en el componente (I) puede variar dentro de amplios márgenes y se rige por las necesidades de cada caso individual. Preferentemente, dicho contenido oscila entre el 10 y el 90, preferiblemente entre el 15 y el 85, de forma especialmente preferente entre el 20 y el 80, de forma totalmente preferente entre el 25 y el 75 y en particular entre el 30 y el 70% en peso, con respecto al contenido de sólidos del componente (I). Además, el componente acuoso (I) también puede contener aditivos (D) usuales y conocidos, como los diluyentes reactivos anteriormente descritos; otros reticulantes para el endurecimiento térmico diferentes de los poliisocianatos del componente (II) (véase la solicitud de patente alemana DE 198 55 146 A1, página 15, línea 16, página 16, línea 2); otros aglutinantes o dispersiones de aglutinantes, diferentes de los aglutinantes o dispersiones (A) y (B) arriba descritos, por ejemplo dispersiones primarias de copolímeros de (met)acrilato que contienen grupos hidroxilo; disolventes orgánicos de bajo punto de ebullición y disolventes orgánicos de alto punto de ebullición ("disolventes largos"); agua; absorbentes UV; fotoprotectores; captadores de radicales; iniciadores radicales termolábiles; catalizadores para la reticulación térmica; agentes de desgasificación; aditivos de deslizamiento (slip); inhibidores de polimerización; antiespumantes; emulsionantes; humectantes y dispersantes; agentes de adherencia; nivelantes; agentes auxiliares filmógenos; aditivos de control de reología (espesantes); productos de apresto ignífugo; desecantes; secantes; agentes antiescama; inhibidores de corrosión; ceras y agentes de mateado, en las cantidades usuales y conocidas. En el manual "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, se describen ejemplos de estos aditivos (D) y otros aditivos (D) adecuados.

La producción del componente acuoso (I) no presenta ninguna particularidad en cuanto a la metodología, teniendo lugar mezclando los productos de partida (A), (B) y (C) y en caso dado (D) anteriormente descritos, utilizando los dispositivos de mezcla de materiales usuales y conocidos en el campo de las lacas, como aparatos de disolución, aparatos de disolución en línea, Ultraturrax, recipientes agitadores, amasadoras, extrusoras, molinos agitadores o microfluidizadores. En este contexto, en primer lugar se pueden mezclar los productos de partida (C) con el producto de partida (A) o (B) o con la mezcla de los productos de partida (A) y (B). De acuerdo con la invención resulta ventajoso mezclar primero los productos de partida (C) con el producto de partida (A), tras lo cual a la mezcla resultante se le añaden en caso dado los aditivos (D) adecuados. A continuación, la mezcla de (A) y (C) y en caso dado (D) se puede moler en un dispositivo adecuado, por ejemplo en un molino agitador, hasta alcanzar la finura Hegmann deseada, preferentemente de 10 a 30, preferiblemente 12 a 28, de forma especialmente preferente 14 a 26, de forma totalmente preferente 16 a 24 y en particular 18 a 20 μm. A continuación, la mezcla molida se mezcla con el producto de partida (B), al que también se le pueden añadir previamente aditivos (D) adecuados.

El componente (II) contiene al menos un poliisocianato como reticulante. En la solicitud de patente alemana DE 199 04 317 A1, página 13, líneas 14 a 51, se describen ejemplos de poliisocianatos y componentes (II) adecuados. El componente (II) también puede contener al menos uno de los otros reticulantes anteriormente descritos (véase también el documento DE 199 04 317 A, desde la página 13, línea 52, hasta la página 14, línea 41).

La preparación del nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente a partir de los componentes (I) y (II) anteriormente descritos y en caso dado otros componentes no presenta ninguna particularidad en cuanto a la metodología, sino que se lleva a cabo con ayuda de los dispositivos y procedimientos de mezcla arriba descritos usuales y conocidos, o mediante instalaciones de dosificación y mezcla usuales de dos más componentes. Para la producción de lacas de reparación de automóviles, que normalmente se producen en pequeñas cantidades, la mezcla se lleva a cabo a mano si la viscosidad de los componentes (I) y (II) lo permite. El nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente resultante se puede mezclar con otros componentes (III), etc. Preferentemente, antes de la aplicación se ajusta a la viscosidad de aplicación deseada con aqua desionizada.

Los nuevos materiales de revestimiento acuosos multicomponente se pueden aplicar mediante los métodos de aplicación usuales, por ejemplo pulverización, aplicación con rasqueta, a brocha, por vertido, inmersión o a rodillo, sobre cualquier sustrato, por ejemplo metal, madera, plástico, vidrio, materiales de construcción minerales, cerámica o papel. Gracias a sus propiedades ventajosas, no sólo se pueden utilizar en el lacado en serie y de reparación de automóviles, sino que también se pueden emplear ventajosamente para el revestimiento de interiores y exteriores de edificios, para el lacado de puertas, ventajas y muebles, el lacado industrial, incluyendo el revestimiento de bobinas, el revestimiento de contenedores y la impregnación y/o revestimiento de componentes electrónicos, y para el lacado de electrodomésticos, incluyendo aparatos domésticos, calderas y radiadores.

El nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente se utiliza preferentemente como material de carga o laca cubriente en el lacado en serie y de reparación de automóviles. Presenta ventajas especiales cuando se utiliza como material de carga de lijado en seco en el lacado de reparación de automóviles.

Cuando se utilizan en el lacado de reparación de automóviles, los nuevos materiales de revestimiento acuosos multicomponente se endurecen normalmente a temperaturas inferiores a 120°C, preferiblemente a temperaturas de como máximo 80°C. Cuando se utilizan en el lacado en serie de automóviles, también se aplican temperaturas de endurecimiento más altas.

40 En todas estas aplicaciones se producen revestimientos que, incluso en caso de grandes espesores de capa seca, de más de 100 μm, están libres de burbujas y otros defectos de laca y presentan una excelente adherencia sobre los sustratos correspondientes, por ejemplo sobre los lacados originales de automóviles. Como lacados de carga de lijado en seco se pueden lijar sin problemas y recubrir con todas las lacas base y/o lacas transparentes usuales y conocidas. Después de su endurecimiento, los lacados de carga de lijado en seco presentan una excelente adherencia con respecto a los lacados base y/o los lacados transparentes.

# Ejemplos y ensayos comparativos

10

15

20

35

50

55

#### Ejemplo de preparación 1: Preparación de una dispersión acuosa secundaria (A)

En un reactor de acero equipado con agitador, condensador de reflujo, dos recipientes de alimentación y una calefacción de aceite se cargaron 94 partes en peso de metil isobutil cetona y se calentaron bajo agitación a 110°C. Después, en un plazo de tres semanas se añadió uniformemente por dosificación una mezcla monomérica de 32,9 partes en peso de estireno, 38,3 partes en peso de metacrilato de metilo, 22 partes en peso de metacrilato de laurilo, 49,5 partes en peso de metacrilato de hidroxietilo y 43,9 partes en peso de metacrilato de metilo. Comenzando al mismo tiempo y paralelamente se añadió uniformemente por dosificación una mezcla de 25,8 partes en peso de metil isobutil cetona y 11,3 partes en peso de hexanoato de terc-butilperoxietilo. La mezcla de reacción resultante se agitó durante una hora a 110°C.

A continuación se añadió por dosificación a dicha temperatura durante 1,5 horas una mezcla monomérica de 14,1 partes en peso de estireno, 16,4 partes en peso de metacrilato de metacrilato de metacrilato de hidroxietilo, 52,4 partes en peso de metacrilato de hidroxietilo, 18,8 partes en peso de metacrilato de butilo y 15,9 partes en peso de ácido acrílico. Comenzando al mismo tiempo y paralelamente se añadió por dosificación a lo largo de dos horas una solución de 16,6 partes en peso de metil isobutil cetona y 7,5 partes en peso de hexanoato de terc-butilperoxietilo. La mezcla de reacción resultante se agitó a 110°C durante dos horas.

A continuación, la mezcla de reacción se combinó con 17,5 partes en peso de dimetiletanolamina, tras lo cual la mezcla de reacción neutralizada se dispersó a 80°C en 149,5 partes en peso de agua desionizada. La dispersión resultante se mantuvo durante una hora a 80°C. A continuación se añadieron otras 330 partes en peso de agua desionizada y la metil isobutil cetona se eliminó por destilación en vacío.

La dispersión acuosa secundaria resultante se ajustó con agua desionizada a un contenido en sólidos del 40% en peso. Presentaba un valor pH de 7,5 y un índice de acidez de 40 mg KOH/g de copolímero de metacrilato (A).

#### Ejemplo 1: Preparación de un nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente

1.1 Preparación del componente acuoso (I)

10

30

40

- Para la preparación del componente acuoso (I), 20 partes en peso de la dispersión del ejemplo de preparación 1 se mezclaron en un aparato de disolución con los materiales citados a continuación y en el orden y la cantidad indicados:
  - 0,27 partes en peso de agua desionizada,
  - 0,03 pates en peso de dimetiletanolamina,
  - 0,4 partes en peso de butilglicol,
- 20 0,4 partes en peso del humectante Tensid S de la firma Air Products,
  - 0,3 partes en peso del antiespumante Byk® 23 de la firma Byk Chemie,
  - 2,25 partes en peso de agua desionizada,
  - 2,25 partes en peso de butilglicol,
  - 0,6 partes en peso de Aerosil® R 972 de la firma Degussa,
- 25 7,0 partes en peso de Talkum 10 MO Mikro de la firma Luzenac,
  - 3,0 partes en peso de Novacite® L 207 A (dióxido de silicio de la firma Chemag),
  - 10,2 partes en peso de Blanc Fixe Micro (pigmento de sulfato de bario de la firma Sachtleben),
  - 8,0 partes en peso de silicato de aluminio de la firma Lonza (Engelhard),
  - 7,2 partes en peso de Titan Rutil TR 92 (pigmento de dióxido de titanio de la firma Tioxide),
  - 0,3 partes en peso de Flammruß 101 (pigmento de hollín de la firma Degussa) y
  - 6,6 partes en peso de agua desionizada.

La mezcla resultante se molió en un molino agitador hasta una finura Hegmann de 18 a 20 μm. Mediante enfriamiento se aseguró que la temperatura del material molido no superara los 50°C.

En un aparado de disolución, 68,8 partes en peso de la dispersión resultante (A/C/D) se mezclaron con 0,2 partes en peso de una solución acuosa de nitrito de sodio al diez por ciento y 16 partes en peso de la dispersión de acrilato primaria que contiene grupos hidroxilo Bayhydrol® VPLS 2318 (contenido en sólidos: 43% en peso; contenido en grupos hidroxilo: 2,0% en peso) de la firma Bayer AG.

Paralelamente, en un aparato de disolución se cargaron 10 partes en peso de la dispersión de acrilato primaria Neocryl® XK 70 y se mezclaron con 0,8 partes en peso de una solución al 12,5 por ciento de Nipacite® BIT 20 en agua (conservante basado en 1,2-bienzoisotiazolin-3-ona de la firma Nipa Laboratories GmbH), una mezcla de 0,65 partes en peso de agua desionizada, 0,37 partes en peso de etoxipropanol, 0,37 partes en peso de Solvesso® 200 y 0,06 partes en peso de Additol® XW 395 (agente de nivelación de la firma Hoechst), una mezcla de 0,03 partes en peso de Collacral® PU 75 (espesante basado en poliuretano de la firma BASF AG) y 0,44 partes en peso de agua desionizada, así como con 3,0 partes en peso de agua desionizada. Se obtuvo la dispersión (B/D).

- 45 A continuación, la dispersión (A/C/D) y la dispersión (B/D) se reunieron formando el componente acuoso (I).
  - 1.2 Preparación del componente (II)

El componente (II) se preparó mezclando 46,4 partes en peso de Bayhydur® VPLS 2150 (poliisocianato hidrófilo basado en diisocianato de isoforona de la firma Bayer AG), 32,5 partes en peso de Bayhydur® VPLS 2219 (poliisocianato hidrófilo basado en diisocianato de hexametileno de la firma Bayer AG) y 21,1 partes en peso de Solvesso®200.

50 1.3 Preparación del nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente

La preparación del nuevo material de revestimiento acuoso multicomponente se llevó a cabo mezclando 14,2 partes en peso del componente (II) (véase el punto 1.2) con 100 partes en peso del componente (I) (véase el punto 1.1). El

## ES 2 443 093 T3

componente (II) se incorporó en el componente (I) removiéndolo a mano. El material de revestimiento se ajustó a la viscosidad de pulverización deseada mediante la adición de 12 partes en peso de agua desionizada.

#### Ensayo comparativo V1: Preparación de un material de revestimiento acuoso multicomponente convencional

Se repitió el Ejemplo 1, pero en lugar de Neocryl® XK70 se utilizó la misma cantidad de la dispersión secundaria del Ejemplo de preparación 1.

Ejemplo 2 y ensayo comparativo V2: Preparación de un lacado de carga de lijado en seco según la invención (Ejemplo 2) y un lacado de carga de lijado en seco no correspondiente a la invención (Ensayo comparativo V 2)

Para el Ejemplo 2 se utilizó el material de carga de lijado en seco del Ejemplo 1.

5

20

25

Para el Ensayo comparativo V2 se utilizó el material de carga de lijado en seco del Ensayo comparativo V1.

- El material de carga de lijado en seco se aplicó con ayuda de pistolas pulverizadoras SATA NR95 de la firma SATA, Komwestheim, en dos pasos de pulverización con cinco minutos de tiempo de ventilación sobre chapas de acero usuales comerciales fosfatadas e imprimadas con un lacado de inmersión electroforética precipitado catódicamente. Después, las capas húmedas se ventilaron durante 30 minutos a temperatura ambiente y se endurecieron durante 30 minutos a 60°C.
- 15 En una primera serie, la aplicación se llevó a cabo de modo que, después del endurecimiento, se obtuvieron lacados de carga de lijado en seco con un espesor de capa seca de 50 a 60 μm.

En una segunda serie, la aplicación se llevó a cabo en forma de cuña para determinar el límite de burbujas.

El lacado de carga de lijado en seco del Ensayo comparativo V2, primera serie, presentaba burbujas al espesor de capa seca de 50 a 60 µm. El lacado de carga de lijado en seco del Ensayo comparativo V2, segunda serie, dio como resultado un límite de burbujas de 40 µm.

En cambio, el lacado de carga de lijado en seco del Ejemplo 2, primera serie, estaba libre de burbujas y otros defectos de laca. En conjunto presentaba una excelente nivelación y una excelente adherencia con respecto al lacado de inmersión electroforética. Se pudo lijar sin problemas y recubrir con lacas cubrientes de dos componentes, como las utilizadas normalmente en el lacado de reparación de automóviles. El lacado de carga de lijado en seco del Ejemplo 2, segunda serie, dio como resultado un límite de burbujas de 110 µm.

#### **REIVINDICACIONES**

1. Material de revestimiento acuoso multicomponente que contiene

5

- (I) un componente acuoso, que se puede preparar mezclando al menos los siguientes productos de partida:
  - (A) al menos una dispersión acuosa secundaria de al menos un copolímero de (met)acrilato que contiene un promedio estadístico de al menos un grupo funcional reactivo con isocianato en la molécula,
  - (B) al menos una dispersión acuosa primaria de al menos un copolímero de (met)acrilato que no contiene ningún grupo funcional reactivo con isocianato en la molécula, y
  - (C) al menos un pigmento y/o un material de carga inorgánico; y
- (II) un componente que incluye al menos un poliisocianato como reticulante.
- 10 2. Material de revestimiento acuoso multicomponente según la reivindicación 1, caracterizado porque el copolímero de (met)acrilato (A) se produce mediante copolimerización en varias etapas.
  - **3.** Material de revestimiento acuoso multicomponente según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el copolímero de (met)acrilato (A) se produce mediante copolimerización en dos etapas.
- **4.** Material de revestimiento acuoso multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el copolímero de (met)acrilato (B) se produce mediante polimerización en emulsión.
  - 5. Material de revestimiento acuoso multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el componente (II) es líquido.
- 6. Material de revestimiento acuoso multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los grupos funcionales reactivos con isocianato se seleccionan de entre el grupo consistente en grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amino primarios y secundarios y grupos imino.
  - 7. Material de revestimiento acuoso multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el copolímero de (met)acrilato (A) está incluido en el componente (I) en una cantidad del 5 al 50% en peso con respecto al contenido en sólidos de éste.
- 8. Material de revestimiento acuoso multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el copolímero de (met)acrilato (B) está incluido en el componente (I) en una cantidad del 5 al 50% en peso con respecto al contenido en sólidos de éste.
  - 9. Material de revestimiento acuoso multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la relación en peso entre el copolímero de (met)acrilato (A) y el copolímero de (met)acrilato (B) en el componente (I) oscila entre 10:1 y 1:3.
- 10. Utilización del material de revestimiento acuoso multicomponente según una de las reivindicaciones 1 a 9 en el lacado en serie y de reparación de automóviles, para el revestimiento de interiores y exteriores de edificios, para el lacado de puertas, ventanas y muebles, para el lacado industrial, incluyendo el revestimiento de bobinas, el revestimiento de contenedores y la impregnación y/o el revestimiento de componentes electrotécnicos, y para el lacado de electrodomésticos, incluyendo aparatos domésticos, calderas y radiadores.
- 35 **11.** Utilización según la reivindicación 10, caracterizada porque el material de revestimiento acuoso multicomponente se utiliza como material de carga o laca cubriente en el lacado en serie y de reparación de automóviles.
- 12. Utilización según la reivindicación 11, caracterizada porque el material de revestimiento acuoso multicomponente se utiliza como material de carga de lijado en seco en el lacado de reparación de automóviles.