

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 461 197**

51 Int. Cl.:

**C08G 18/81** (2006.01)

**C08G 18/67** (2006.01)

**C09D 175/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2001 E 01982353 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2014 EP 1322690**

54 Título: **Sistema de materiales de revestimiento para producir pinturas multicapa de color y/o de efecto en base a materiales de revestimiento de varios componentes**

30 Prioridad:

**30.09.2000 DE 10048670**

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

**19.05.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LETTMANN, BERNHARD y  
NIENHAUS, EGBERT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 461 197 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

Sistema de materiales de revestimiento para producir pinturas multicapa de color y/o de efecto en base a materiales de revestimiento de varios componentes.

5 La presente invención hace referencia a un nuevo sistema de materiales de revestimiento que contiene disolventes para producir pinturas de color y/o de efecto en base a materiales de revestimiento de varios componentes. La presente invención hace referencia además a la utilización del nuevo sistema de materiales de revestimiento para el primer lacado de automóviles, para el lacado de reparación de automóviles, el lacado de muebles, puertas, ventanas o construcciones en interiores y exteriores, así como para el lacado industrial, incluyendo el revestimiento de láminas (coil coating), revestimiento de contenedores (container coating) y los revestimientos o impregnación de  
10 componentes electrotécnicos, donde sin embargo se hace referencia en particular el lacado de reparación de automóviles.

Como radiación actínica se entiende desde aquí en adelante la radiación electromagnética como el infrarrojo cercano (NIR), la luz visible, la radiación UV o radiación X, en particular la radiación UV, o radiación corpuscular como la radiación de electrones.

15 Dentro del lenguaje especializado el curado mediante calor y radiación actínica se denomina también como doble curado (dual-cure).

Un sistema de varios componentes de doble curado se conoce por ejemplo por la solicitud de patente europea EP 0 928 800 A1. Éste contiene un (met)acrilato de uretano con grupos isocianato libres y grupos (met)acrilato, un fotoiniciador y un compuesto isocianato-reactivo, en particular un poliol o poliamina. No se utiliza un constituyente que contenga tanto grupos funcionales isocianato-reactivos como también grupos funcionales con al menos un enlace que puede activarse con una radiación actínica. Sin embargo, este material de revestimiento de doble curado brinda la posibilidad de variar los perfiles de propiedades del material de revestimiento y del revestimiento y de adecuarlos de forma conveniente a diferentes fines de aplicación, mientras que su tiempo de evaporación aún es demasiado prolongado y su dureza inicial es demasiado reducida en las zonas de sombra de los sustratos tridimensionales conformados complejamente, los cuales se logran a través de la radiación actínica sin una mayor inversión en cuanto a los aparatos utilizados. En la solicitud de patente no se describe la producción de un sistema integrado de materiales de revestimiento para producir pinturas multicapa de color y/o de efecto en base a materiales de revestimiento de varios componentes.

30 Por la solicitud de patente alemana DE 198 18 735 A 1 se conocen además sistemas de varios componentes de doble curado. De manera obligatoria éstos contienen

- uno o varios compuestos (A) que presentan enlaces dobles radicalmente polimerizables, los cuales contienen además de forma adicional al menos otro grupo funcional reactivo en el sentido de una reacción de adición y/o de condensación, y

35 - uno o varios compuestos (B) que presentan enlaces dobles radicalmente polimerizables, los cuales contienen además de forma adicional al menos otro grupo funcional reactivo en el sentido de una reacción de adición y/o de condensación, donde el grupo funcional reactivo adicional es complementario, así como reactivo, con respecto a los grupos funcionales reactivos adicionales de los compuestos (A).

40 Dichos sistemas pueden contener además al menos un compuesto (C) monomérico, oligomérico y/o polimérico con al menos un grupo funcional reactivo, en el sentido de una reacción de adición y/o de condensación, con respecto a los grupos funcionales de los compuestos (A) o (B) presentes adicionalmente con respecto a los enlaces dobles radicalmente polimerizables.

45 Las ventajas mencionadas en la solicitud de patente, las cuales supuestamente deberían presentar todos los sistemas allí descritos, sin embargo se limitan a datos generales y no son fundamentadas a través de un ejemplo concreto. Más allá de este hecho, no se indica en qué cantidades mínimas deben presentarse en los compuestos los grupos funcionales reactivos adicionales. En la solicitud de patente no se describe la producción de un sistema integrado de materiales de revestimiento para producir pinturas multicapa de color y/o de efecto en base a materiales de revestimiento de varios componentes.

50 Los sistemas integrados de materiales de revestimiento que contienen disolventes para la producción de pinturas multicapa de color y/o de efecto en base a materiales de revestimiento de varios componentes ya son conocidos. Éstos comprenden una subcapa de varios componentes para producir una pintura de relleno o una capa de imprimación para la protección contra el impacto de piedras, una pintura de acabado pigmentada de varios componentes para producir una pintura de cubrimiento uniforme (Unideck) de color y un barniz transparente de varios componentes para producir un barnizado, el cual eventualmente puede aplicarse junto con una pintura base

5 de color y/o de efecto tradicional y conocida. Para estos sistemas integrados de materiales de revestimiento que contienen disolventes es fundamental que se utilicen de forma continua los mismos endurecedores y los mismos diluyentes para producir la subcapa de varios componentes, la pintura de acabado pigmentada de varios componentes y el barniz transparente de varios componentes. Gracias a ello resulta una adaptación especialmente sencilla y segura de los perfiles de propiedades de la pintura de varios componentes del sistema integrado de materiales de revestimiento y de las pinturas producidas en base al mismo.

10 No obstante, en los sistemas integrados conocidos de materiales de revestimiento que contienen disolventes se considera desventajoso que sus capas de barniz poseen un tiempo de evaporación comparativamente elevado y los barnizados producidos en base al mismo poseen una dureza inicial reducida. Además, los tiempos de curado son comparativamente prolongados.

15 El problema del tiempo de curado prolongado podría solucionarse mediante la utilización de un barniz que pueda curarse con radiación actínica. Sin embargo, debido a que los barnices que pueden curarse con radiación actínica tienden a contraerse al curarse, esto conduce a problemas de adhesión entre los barnizados y una pintura base que eventualmente se encuentra presente. Además, un barniz transparente de este tipo sólo podría integrarse con dificultad en el sistema de materiales de revestimiento que contiene disolventes.

Los problemas de adhesión podrían solucionarse a través de la utilización del barniz transparente de doble curado conocido, pero esto no solucionaría el problema de la imposibilidad de integración de los materiales.

20 Es objeto de la presente invención hallar un nuevo sistema de materiales de revestimiento que contenga disolventes para producir pinturas multicapa de color y/o de efecto sobre sustratos con capa de imprimación y sin capa de imprimación, el cual comprende una subcapa de varios componentes para producir una pintura de relleno o una capa de imprimación para la protección contra el impacto de piedras, una pintura de acabado pigmentada de varios componentes para producir una pintura de cubrimiento uniforme (Unideck) de color y un barniz transparente de varios componentes para producir un barnizado, donde para producir la subcapa de varios componentes, la pintura de acabado pigmentada de varios componentes y el barniz transparente de varios componentes se utilizan de forma  
25 continua el mismo endurecedor y el mismo diluyente. El nuevo sistema integrado de materiales de revestimiento ya no debe presentar las desventajas del estado del arte, comprendiendo un barniz transparente de doble curado que pueda integrarse en cuanto al material en el sistema de materiales de revestimiento, donde éste presente un tiempo de evaporación reducido y una dureza inicial elevada después de su aplicación, de manera que no sea pegajoso tampoco en las zonas de sombra problemáticas de sustratos tridimensionales complejos. Asimismo, el barnizado  
30 transparente resultante debe adherirse de forma estable a una pintura base de color y/o de efecto que eventualmente se encuentre presente.

35 En conjunto, la pintura multicapa de color y/o de efecto producida con la ayuda del nuevo sistema integrado de materiales de revestimiento debe presentar una impresión general óptica excelente, una elevada resistencia al rayado y una muy buena resistencia con respecto a productos químicos, combustibles, disolventes, así como frente a la corrosión y una mejorada resistencia a la intemperie.

Conforme a ello, el nuevo sistema integrado de materiales de revestimiento se ha desarrollado para producir pinturas multicapa de color y/o de efecto sobre sustratos con capa de imprimación y sin capa de imprimación, el cual comprende

40 (I) al menos una subcapa de varios componentes que contiene al menos un componente (A) con al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato- reactivos y al menos un agente de carga, al menos un componente (B) con al menos un poliisocianato (B 1) y un diluyente (C) para producir al menos una pintura de relleno o una capa de imprimación para la protección contra el impacto de piedras,

45 (II) eventualmente al menos una pintura de acabado de varios componentes que contiene al menos un componente (A) con al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato- reactivos y al menos un pigmento de color, al menos un componente (B) con al menos un poliisocianato (B 1) y un diluyente (C) para producir al menos una pintura de cubrimiento uniforme (Unideck) de color y

(III) al menos un barniz transparente de varios componentes que contiene al menos un componente (A) con al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato- reactivos, al menos un componente (B) con al menos un poliisocianato (B 1) y un diluyente (C),

50 donde para producir las pinturas de varios componentes (I) a (III) se utilizan de forma continua el mismo poliisocianato y el mismo diluyente, caracterizado porque dicho barniz transparente (III) utilizado comprende un sistema de varios componentes que contiene un disolvente, el cual puede curarse térmicamente y con radiación actínica (doble curado), el cual comprende

(A) al menos un componente que contiene

(A 1) al menos un constituyente con grupos funcionales isocianato-reactivos,

(A 2) al menos un constituyente con grupos funcionales isocianato-reactivos y al menos un grupo funcional con al menos un enlace que puede activarse con radiación actínica,

5 (B) al menos un componente que contiene al menos un poliisocianato (B 1) y

(C) un diluyente.

A continuación, el nuevo sistema integrado de materiales de revestimiento que contiene disolventes para producir pinturas multicapa de color y/o de efecto se denominará "sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención".

10 El constituyente fundamental del sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención es el barniz transparente de doble curado (III). Éste consiste en un sistema de varios componentes que contiene disolventes, el cual puede curarse térmicamente y con radiación actínica.

15 El barniz transparente de doble curado (III) contiene al menos uno, en particular un componente (A). Éste contiene a su vez al menos uno, en particular un constituyente (A 1) con grupos funcionales isocianato-reactivos. El contenido de grupos funcionales isocianato-reactivos puede variar en gran medida; preferentemente se utilizan al menos 1,8; de manera preferida al menos 2,0 y en especial al menos 2,1 meq/g de constituyente (A 1).

Son ejemplos de grupos funcionales isocianato-reactivos los grupos tiol, amino primario o secundario, imino o hidroxilo, en particular los grupos hidroxilo.

20 El constituyente (A 1) puede ser de molécula pequeña, oligomérico o polimérico. De manera preferente es oligomérico o polimérico.

25 Las estructuras básicas de los constituyentes (A 1) de moléculas pequeñas no son críticas, sino que pueden provenir de las clases orgánicas de enlaces más diversas. Son ejemplos de clases adecuadas de enlaces eventualmente los heteroátomos como los compuestos alquilo, cicloalquilo, alquilcicloalquilo, cicloalquilalquilo, arilo, alquilarilo, arilalquilo y/o arilcicloalquilo que contengan oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio o fósforo, los cuales eventualmente portan otros sustituyentes que sin embargo durante la producción de los constituyentes o durante su colocación y/o durante su aplicación no pueden reaccionar con los enlaces que se activan con radiación actínica .

30 Igualmente, las estructuras básicas de los constituyentes (A 1) oligoméricos o poliméricos no son críticas y pueden provenir de las clases de oligómeros y polímeros más diversas. Son ejemplos de clases adecuadas de oligómeros y de polímeros los (co)polimerizados oligoméricos o poliméricos, de estructura estadística, alternada y/o en bloques, lineal o ramificada y/o a modo de un peine, de monómeros etilénicamente insaturados, o resinas de poliadición y/o resinas de policondensación. Con respecto a estos términos se hace referencia de manera complementaria a la enciclopedia "Römp Lexikon Lacke und Druckfarben" de la editorial Georg Thieme , Stuttgart, New York, 1998, página 457, »Polyaddition« y »Polyadditionsharze (Polyaddukte)«, así como a las páginas 463 y 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« y »Polykondensatōnsharze«. Con respecto a los sustituyentes que posiblemente se encuentran presentes aplica de manera correspondiente lo antes indicado.

35 Son ejemplos de (co)polimerizados (A 1) muy adecuados los poli(met)acrilatos y el polivinil éster parcialmente saponificado.

40 Son ejemplos de resinas de poliadición y/o de resinas de policondensación (A 1) muy adecuadas el poliéster, alquidos, poliuretano, polilactona, policarbonato, poliéter, aductos de resina epoxi/amina, poliureas, poliamidas o poliimidadas.

Se consideran también los polimerizados de mezclas de injertos de los oligómeros y polímeros antes descritos, como por ejemplo los polimerizados de mezclas de injertos de (met)acrilato-copolimerizado, de poliéster, de poliuretano o de resina epoxi.

45 De acuerdo con la invención, los copolimerizados de (met)acrilato o sus copolimerizados por mezcla de injertos, en particular los que contienen grupos hidroxilo, presentan ventajas especiales y, conforme a la invención, se utilizan de forma especialmente preferente como constituyentes (A 1).

- Los copolimerizados de (met)acrilato (A 1) son polímeros conocidos. Su producción no presenta ninguna particularidad en cuanto a las técnicas del procedimiento, sino que se efectúa con la ayuda de los métodos conocidos y tradicionales del área del plástico, de copolimerización iniciada radicalmente de forma continua o discontinua en una pasta, solución, emulsión, mini-emulsión o micro-emulsión bajo presión normal o sobrepresión en reactores químicos, autoclaves, reactores tubulares, reactores de circulación interna o reactores Taylor a temperaturas de 50 a 200°C.
- Ejemplos de copolimerizados de (met)acrilato(A 1) y de procedimientos de copolimerización se describen en las solicitudes de patente DE 197 09 465 A 1, DE 197 09 476 A 1, DE 28 48 906 A 1, DE 195 24 182 A 1, DE 198 28 742 A 1, DE 196 28 143 A 1, DE 196 28 142 A 1, EP 0 554 783 A 1, WO 95/27742, WO 82/02387 o WO 98/02466.
- En el componente (A) los constituyentes (A 1) se encuentran contenidos en cantidades muy variables. De manera preferente, el componente contiene los constituyentes (A 1) en una cantidad de 5 a 80, de manera preferida de 6 a 70 y en particular de 7 a 60 % en peso, respectivamente referido al componente (A).
- Además, el componente (A) contiene al menos uno, en particular un constituyente (A 2) con grupos funcionales isocianato-reactivos y al menos uno, de forma preferente al menos dos y en particular tres grupos funcionales con al menos un enlace que puede activarse con radiación actínica. El contenido de grupos funcionales isocianato-reactivos puede variar en gran medida; preferentemente se utilizan al menos 1,8; de manera preferida al menos 2,0 y en especial al menos 2,1 meq/g de constituyente (A 2).
- Son ejemplos de enlaces adecuados que pueden activarse con radiación actínica los enlaces simples de carbono-hidrógeno o los enlaces simples o los enlaces dobles de carbono- carbono, carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, carbono-fósforo o carbono-silicio. De estos enlaces dobles se utilizan preferentemente en particular los enlaces dobles de carbono-carbono ("enlaces dobles").
- Los enlaces dobles muy adecuados se presentan por ejemplo en forma de grupos (met)acrilato, etacrilato, crotonato, cinamato, viniléter, viniléster, etenilarileno, dicitropentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo; de grupos éter de etenilarileno, dicitropentadienilo-, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo, o de grupos éster de etenilarileno, dicitropentadienilo, norbornenilo, isoprenilo-, isopropenilo, alilo o butenilo. De éstos, se consideran especialmente ventajosos los grupos (met)acrilato, en particular los grupos acrilato y, conforme a la invención, se utilizan por tanto de forma especialmente preferente.
- El constituyente (A 2) puede ser de molécula pequeña, oligomérico o polimérico. De manera preferente es oligomérico o polimérico.
- La estructura básica del constituyente (A 2) no es crítica. Pueden utilizarse las estructuras básicas descritas en el caso del constituyente (A 1).
- Por tanto, los constituyentes (A 2) provienen en particular de clases de oligómeros y/o de polímeros de los copolimerizados de (met)acrilato funcionales de (met)acrilato, de acrilatos de poliéter, acrilatos de poliéster, epoxiacrilatos, acrilatos de uretano, aminoacrilatos, acrilatos de melamina, acrilatos de silicona y acrilatos de fosfaceno y de los metacrilatos correspondientes. De manera preferente se utilizan aglutinantes (a1) que se encuentran libres de unidades estructurales aromáticas. Por lo tanto, de manera preferente se utilizan (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de fosfaceno y/o (met)acrilatos de poliéster, de manera especialmente preferente (met)acrilatos de uretano, en particular (met)acrilatos alifáticos de uretano.
- La producción de (met)acrilatos de uretano (A 2) con enlaces dobles terminales y/o laterales no presenta particularidades en cuanto al método; dicha producción se describe en detalle en las solicitudes de patente y en las patentes DE 196 45 761 A, WO 98/10028, EP 0 742 239 A 1, EP 0 661 321 B 1, EP 0 608 021 B 1, EP 0 447 998 B 1 o EP 0 462 287B 1. Además, estos componentes son productos que pueden adquirirse en el comercio y se comercializan por ejemplo bajo la marca Rahn® 99-664 de la empresa Rahn.
- En el componente (A) los constituyentes (A 2) se encuentran contenidos en cantidades muy variables. De manera preferente, el componente (A) contiene los constituyentes (A 2) en una cantidad de 10 a 60, de manera preferida de 15 a 55 y en particular de 20 a 50 % en peso, respectivamente referido al componente (A). El componente (A) del sistema de varios componentes puede contener además otros aditivos comunes y conocidos en cantidades efectivas. Es fundamental que los aditivos no inhiban o impidan por completo las reacciones de reticulación del doble curado.
- Son ejemplos de aditivos adecuados las nanopartículas, los diluyentes reactivos que pueden curarse térmicamente o con radiación actínica, los disolventes orgánicos de baja ebullición y los disolventes orgánicos de alta ebullición ("disolventes largos"), agua, absorbedores UV, protectores de luz solar, eliminadores de radicales, iniciadores termolábiles radicales, fotoiniciadores y co-iniciadores, agentes de reticulación, tal como se utilizan en los sistemas

- de un componente, catalizadores para la reticulación térmica, agentes de desgasificación, aditivos de deslizamiento (slip), inhibidores de polimerización, antiespumantes, agentes emulsionantes, agentes humidificantes y de dispersión, promotores de adhesión, agentes de dilatación, agentes auxiliares filmógenos, agentes de control de deslizamiento (Sag control agents - SCA), aditivos de control de reología (espesantes), retardadores de fuego, desecantes, agentes de secado, agentes antipiel, ceras, agentes de opacado, precursores de materiales cerámicos orgánicamente modificados o aglutinantes adicionales.

5 Son ejemplos de diluyentes reactivos adecuados que pueden curarse térmicamente los compuestos o dendrímeros hiper-ramificados que contienen dietiloctanodioles isómeros de posición o grupos hidroxilo, tal como se describe por ejemplo en las solicitudes de patente alemanas DE 198 05 421 A 1, DE 198 09 643 A 1 o DE 198 40 405 A 1.

- 10 Son ejemplos de diluyentes reactivos adecuados que pueden curarse con radiación actínica los descritos en la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", de la editorial Georg Thieme, Stuttgart, New York, 1998, en la página 491 en el apartado, »Reaktivverdüner« (diluyentes reactivos), o en la columna 7, renglones 1 a 26 de la solicitud DE 198 18 715 A 1, o los diluyentes reactivos con al menos 5, en particular con 5 enlaces que pueden activarse con radiación actínica en la molécula, como por ejemplo el dipentaeritrol penta acrilato.

- 15 Son ejemplos de disolventes orgánicos adecuados de baja ebullición y disolventes orgánicos adecuados de alta ebullición ("disolventes largos") las cetonas como la metiletilcetona, metilisoamilcetona o metilisobutilcetona, éster como etil acetato, butil acetato, etil etoxi propionato, metoxi propil acetato o butil glicol acetato, éteres como el dibutil éter o éter de etilenglicol, de dietilenglicol, de propilenglicol, de dipropilenglicol, de butilen glicol o de dibutilen glicol dimetil, dietil o dibutil, N-metil pirrolidona o xilenos, o mezclas de hidrocarburos aromáticos y/o alifáticos como Solventnaphtha®, bencina 135/180, dipenteno o Solvesso®.

20 Son ejemplos de iniciadores radicales termolábiles adecuados los peróxidos orgánicos, los compuestos azo orgánicos o los iniciadores de disociación de C-C como dialquil peróxidos, ácidos peroxocarboxílicos, peroxodicarbonatos, peróxido-ésteres, hidro-peróxidos, peróxidos de cetona, azodinitrilos o éteres de benzopinacol silil.

- 25 Son ejemplos de catalizadores adecuados para la reticulación el dibutil dilaurato de estaño, dibutil dioleato de estaño, decanoato de litio, octoato de cinc o las sales de bismuto como el lactato de bismuto o el dimetilol propionato.

Son ejemplos de fotoiniciadores y co-iniciadores adecuados los descritos en la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", de la editorial Georg Thieme Stuttgart, 1998, páginas 444 a 446.

- 30 Son ejemplos de agentes de reticulación adicionales adecuados, tal como se utilizan en los sistemas de un componente, las resinas aminoplásticas, como se describen en la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", de la editorial Georg Thieme, 1998, página 29, »Aminoharze«, en el manual "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, páginas 242 y siguientes, en el libro "Paints, Coatings and Solvents", segunda edición completamente revisada, edit. D. Stoye y W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, páginas 80 y siguientes, en las especificaciones de patente US 4 710 542 A1 o EP-B-0 245 700 A1, así como en el artículo de B. Singh y colaboradores "Carbamylnmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", en Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, tomo 13, páginas 193 a 207; los compuestos o resinas que contienen grupos carboxilo, como por ejemplo en la especificación de patente DE 196 52 813A1, los compuestos o resinas que contienen grupos epóxido, como se describe por ejemplo en las especificaciones de patente EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B , DE 27 49 576B1, US 4,091,048 A o US 3,781,379 A, los poliisocianatos bloqueados, como se describe por ejemplo en las especificaciones de patente US 4,444,954 A, DE 196 17 086 A1, DE 196 31 269 A1, EP 0 004 571 A1 o EP 0 582 051 A1 y/o las tris(alcoxycarbonilamino)-triazinas, como se describen en las especificaciones de patente US 4,939,213 A , US 5,084,541 A, US 5,288,865 A o EP 0 604 922 A1.

- 45 Son ejemplos de agentes de desgasificación adecuados el diazadicicloudodecano o la benzoína.

Son emulsionantes adecuados por ejemplo los emulsionantes no iónicos como los alcoholes alcoxilados, polioles, fenoles y alquilfenoles, o emulsionantes aniónicos como sales alcalinas o sales amónicas de ácidos alcanóicos, ácidos alcanosulfónicos y ácidos sulfónicos de alcoholes alcoxilados, polioles, fenoles y alquilfenoles.

- 50 Son ejemplos de humectantes adecuados por ejemplo los siloxanos, los compuestos que contienen flúor, los semiésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácido fosfórico, ácidos poliacrílicos y sus copolímeros o poliuretanos.

Un ejemplo de un agente de adherencia adecuado es el triclododecanodimetanol.

Son agentes auxiliares filmógenos adecuados por ejemplo los derivados de celulosa como el acetobutirato de celulosa (CAB).

5 Son ejemplos de agentes de carga transparentes adecuados aquellos en base a dióxido de silicio, óxido de aluminio u óxido de circonio; de forma complementaria se hace referencia a la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", de la editorial Georg Thieme, Stuttgart, 1998, páginas 250 a 252.

Son agentes de control de deslizamiento (sag control agents) adecuados por ejemplo las ureas, ureas modificadas y/o ácidos silícicos, tal como se describen por ejemplo en las referencias bibliográficas EP 0 192 304 A1, DE 23 59 923 A1, DE 18 05 693 A1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C1, WO 97/12945 o "farbe + lack", 11/1992, páginas 829 y siguientes.

10 Son aditivos de control de reología (espesantes) adecuados por ejemplo los conocidos por las especificaciones de patente WO 94/22968, EP 0 276 501 A1, EP 0 249 201 A1 o WO 97/12945; micropartículas poliméricas reticuladas como las publicadas por ejemplo en el documento EP 0 008 127 A1; filosilicatos inorgánicos como silicatos de aluminio-magnesio, filosilicatos de sodio-magnesio y de sodio-magnesio-flúor-litio de tipo montmorillonita; ácidos silícicos como aerosoles; o polímeros sintéticos con grupos iónicos y/o de efecto asociativo como alcohol polivinílico, poli(met)acrilamida, ácido poli(met)acrílico, polivinilpirrolidona, copolímeros de estireno-anhídrido maleico o copolímeros de etileno-anhídrido maleico y sus derivados o uretano o poliacrilato etoxilado modificado de forma hidrófoba;

15

Un ejemplo de un agente de opacado adecuado es el estearato de magnesio.

20 Son precursores adecuados para materiales cerámicos modificados orgánicamente por ejemplo los compuestos metal-orgánicos, en particular de silicio y de aluminio.

Otros ejemplos para los aditivos arriba mencionados, así como ejemplos de absorbedores UV, eliminadores de radicales, agentes de dilatación, retardadores de fuego, desecantes, agentes de secado, agentes antipiel, inhibidores de corrosión y ceras (B) adecuados se describen en detalle en el manual »Lackadditive« de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998.

25 La producción del componente (A) a ser utilizado conforme a la invención no presenta particularidades, sino que se efectúa de modo tradicional y conocido a través de la mezcla de los constituyentes antes mencionados en mezcladores adecuados como reactores, disolvedores, mezcladores-agitadores o extrusores.

El componente (B) del barniz transparente de doble curado (III) contiene al menos un poliisocianato (B 1).

30 Los poliisocianatos (B 1) contienen en promedio estadístico al menos 2,0; preferentemente más de 2,0 y en particular más de 3,0 grupos isocianato por molécula. En principio, conforme a lo arriba indicado, la cantidad de grupos isocianato no se encuentra limitada; no obstante, de acuerdo con la invención se considera ventajoso que la cantidad no sea superior a 15, de forma preferente a 12, de forma especialmente preferente a 10, de forma completamente preferente a 8,0 y en particular a 6,0.

35 Son ejemplos de poliisocianatos (B 1) adecuados los prepolímeros de poliuretano que contienen grupos isocianato, los cuales pueden producirse a través de la reacción de polioles con un excedente de diisocianatos y preferentemente presentan poca viscosidad.

40 Son ejemplos de diisocianatos adecuados el isoforondiisocianato (= 5-isocianato-1-isocianatometil-1,3,3-trimetil-ciclohexano), 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-i)-1,3,3-trimetil-ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)-ciclohexano, 1-isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)-ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)-ciclohexano, 1,2-diisocianatociclobutano, 1,3-diisocianatociclobutano, 1,2-diisocianatociclopentano, 1,3-diisocianatociclopentano, 1,2-diisocianatociclohexano, 1,3-diisocianatociclohexano, 1,4-diisocianatociclohexano, dicitlohexilmetano-2,4'-diisocianato, trimetilenodiisocianato, tetrametilenodiisocianato, pentametilenodiisocianato, hexametilenodiisocianato (HDI), etiltilenodiisocianato, trimetilhexanodiisocianato, heptametilenodiisocianato o diisocianatos, derivados de dímeros de ácidos grasos, tal como se comercializan bajo la denominación comercial DDI 1410 de la empresa Henkel y se describen en las especificaciones de patente WO 97/49745 y WO 97/49747, en particular 2-heptilo-3,4-bis(9-isocianatononilo)-1-pentil-ciclohexano, o 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(2-isocianatoeth-1-il)ciclohexano, 1,3-bis(3-isocianatoprop-1-il)ciclohexano, 1,2-, 1,4- o 1,3-bis(4-isocianato but-1-il)ciclohexano o bis(4-isocianatociclohexil)metano líquido de un contenido trans/trans de hasta 30 % en peso, preferentemente de 25 % en peso y en particular de 20 % en peso, del modo descrito en las solicitudes de patente DE 44 14 032 A1, GB 1220717 A1, DE 16 18 795 A1 o DE 17 93 785 A1, preferentemente isoforondiisocianato, 5-isocianato-1-(2-isocianatoet-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-1-(3-isocianatoprop-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 5-isocianato-(4-isocianatobut-1-il)-1,3,3-trimetilciclohexano, 1-

45

50

isocianato-2-(3-isocianatoprop-1-il)-ciclohexano, 1- isocianato-2-(3-isocianatoet-1-il)ciclohexano, 1-isocianato-2-(4-isocianatobut-1-il)-ciclohexano o HDI, en particular HDI.

5 Pueden utilizarse también poliisocianatos (B1) que contengan grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminooxadiazindiona, uretano, urea-carbodiimida y/o uretdiona, los cuales se producen de forma tradicional y conocida a partir de los diisocianatos antes descritos. Ejemplos de métodos de producción adecuados y de poliisocianatos adecuados se conocen por ejemplo por las especificaciones de patente CA 2,163,591 A, US-A-4,419,513, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A1, US 5,290,902 A1, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A 1 o EP 0 531 820 A1.

10 El contenido del componente (B) en los poliisocianatos (B 1) puede variar en gran medida. En primer lugar se orienta según la viscosidad requerida para la mezcla con los otros componentes. De manera preferente, el contenido es de 20 a 80, de forma preferida de 30 a 70 y en particular de 35 a 65 % en peso, referido al componente (B). De manera preferente el componente (B) contiene además al menos uno de los disolventes orgánicos antes descritos.

15 La producción del componente (B) no presenta particularidades en cuanto al método, sino que se efectúa a través de la mezcla de sus constituyentes. Para regular una viscosidad más reducida, al componente (B) se puede agregar al menos uno de los disolventes orgánicos antes descritos.

20 Si el barniz transparente de doble curado (III) a ser utilizado conforme a la invención contiene sólo los componentes (A) y (B), se trata entonces de un sistema de dos componentes. Sin embargo, diferentes constituyentes de los componentes individuales (A) y/o (B) pueden colocarse de forma separada y combinarse inmediatamente antes de la aplicación con el barniz transparente de doble curado (III). Por lo general se prefiere el sistema de dos componentes porque para su producción se requiere una inversión menor.

25 La producción del barniz transparente de doble curado (III) a partir de los componentes (A) y (B) antes descritos no presenta particularidades en cuanto al método, sino que se realiza con la ayuda de los procedimientos y dispositivos de mezclados tradicionales y conocidos antes mencionados o mediante instalaciones de dosificación y mezclados tradicionales de dos o de varios componentes. En un caso ideal, el mezclado se realiza de forma manual, cuando la viscosidad de los componentes (A) y (B) lo permite.

30 La proporción del volumen del componente (A) con respecto al componente (B) puede variar en gran medida. En primer lugar se orienta según la funcionalidad y la concentración de los constituyentes reactivos antes descritos de los componentes, en particular de (A 1) y de (A 2) por un lado y de (B 1) por otro lado. El experto puede determinar por tanto para cada caso en particular la proporción del volumen óptima utilizando su conocimiento especializado y eventualmente recurriendo a ensayos orientativos sencillos. De manera preferente, la proporción del volumen se ubica entre 10: 1 y 1: 3, de forma preferida entre 8: 1 y 1: 2,7 y en particular entre 6: 1 y 1: 2,5.

35 Antes de su aplicación, los barnices transparentes de doble curado (III) arriba descritos se mezclan con un diluyente (C). El diluyente (C) consiste al menos en un disolvente orgánico, preferentemente en al menos uno, de manera preferida en al menos tres, de forma particularmente preferente en al menos cuatro, de forma completamente preferente en al menos cinco y en particular en al menos seis disolventes orgánicos. Son ejemplos de disolventes adecuados los descritos anteriormente para los aditivos, en particular el xileno, la trementina, la bencina 135/180, el metoxi propil acetato, butilacetato, butil glicol acetato, etil etoxi propionato y/o el dipenteno. El diluyente (C) puede utilizarse en diferentes cantidades. Éstas se orientan en particular de acuerdo con la viscosidad de aplicación que debe ser regulada, y de acuerdo con las propiedades de dilatación deseadas. Preferentemente, el diluyente (C) se utiliza en una cantidad de 5 a 40, de manera preferida de 6 a 35 y en particular de 7 a 30 partes en peso en 100 partes de volumen de los componentes (A) y (B).

45 La adición del diluyente (C) no presenta particularidades en cuanto al método, sino que se efectúa según los métodos de mezclados antes descritos. De acuerdo con dichos métodos, el diluyente (C) es agregado durante o después del mezclado de los componentes (A) y (B).

50 Asimismo, el sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención comprende al menos una, en particular una subcapa de varios componentes (I) que contiene al menos uno, en particular un componente (A) con al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato- reactivos y al menos un agente de carga, al menos uno, en particular un componente (B) con al menos un poliisocianato (B 1) y un diluyente (C) para producir al menos una pintura de relleno o una capa de imprimación para la protección contra el impacto de piedras.

El componente (A) contiene al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato-reactivos. Como constituyentes (A 1) se consideran los constituyentes oligoméricos y poliméricos (A 1) antes mencionados. Éstos no deben ser obligatoriamente idénticos a los constituyentes (A 1) de la pintura de varios componentes (II) o del barniz transparente de doble curado (III), sino que deben adecuarse a las necesidades especiales de las subcapas de

- relleno y de las capas de imprimación para la protección contra el impacto de piedras. De manera preferente se utilizan polimerizados de (met)acrilato, cuyos grupos carboxilo laterales con epóxidos o sus grupos epóxido laterales con ácidos carboxílicos fueron esterificados, de manera que resultaron grupos hidroxilo adicionales. Un polimerizado de (met)acrilato de esta clase muy adecuado es comercializado bajo la marca Synthalat® A 200 por la empresa Synthopol Chemie.
- La cantidad de constituyentes (A 1) en el componente (A) puede variar ampliamente. De manera preferente, el contenido es de 5 a 50, de forma preferida de 6 a 45 y en particular de 7 a 40 % en peso, referido al componente (A).
- El componente (A) de la subcapa de varios componentes (I) contiene además agentes de carga y pigmentos tradicionales y conocidos, donde los pigmentos por lo general no son de efecto sino solamente de color. En particular se consideran pigmentos que proporcionan colores acromáticos. Se consideran además los pigmentos de color, tal como se presentan en la pintura de acabado de varios componentes (II).
- Los pigmentos de color pueden consistir en pigmentos orgánicos o inorgánicos. Son ejemplos de pigmentos adecuados los pigmentos que se presentan de forma natural (véase la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", de la editorial Georg Thieme, Stuttgart, New York, páginas 400 y 467, »Natürlich vorkommende Pigmente«), pigmentos sintéticos de óxido de hierro, de dióxido de titanio, pigmentos policíclicos (véase la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", página 459 »Polycyclische Pigmente«), pigmentos de azometina, azopigmentos (véase la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", página 52, »Azomethin-Pigmente«, »Azopigmente«) o pigmentos de complejos metálicos (véase la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", página 379, »Metallkomplex-Pigmente«).
- Son ejemplos de agentes de carga orgánicos e inorgánicos adecuados la tiza, el sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos como talco o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio o agentes de carga orgánicos como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o polvos finos de partículas plásticas esféricas. De forma complementaria se hace referencia a la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", de la editorial Georg Thieme, 1998, páginas 250 y siguientes, »Füllstoffe«.
- Los pigmentos y los agentes de carga se encuentran contenidos en el componente (A) de la pintura de acabado de varios componentes (I) en cantidades muy variables. De manera preferente, se encuentran en una cantidad de 20 a 80, de forma preferida de 25 a 70 y en particular de 30 a 60 % en peso, respectivamente referido al componente (A).
- Asimismo, el componente (A) de la subcapa de varios componentes (I) puede contener los aditivos descritos anteriormente para el barniz transparente de doble curado (III).
- La subcapa de varios componentes (I) contiene al menos uno, en particular un componente (B) con al menos uno, en particular con un poliisocianato (B 1). Es fundamental que se utilicen los mismos poliisocianatos (B 1), del mismo modo que se utilizan también en los componentes (B) de la pintura de acabado de varios componentes (II) y del barniz transparente de doble curado (III).
- Preferentemente, el componente (B) contiene al menos uno de los disolventes orgánicos antes descritos, para reducir la viscosidad del componente (B) con el fin de alcanzar una mejor mezclabilidad. De manera preferente se utilizan los mismos disolventes en los componentes (B) de la pintura de acabado de varios componentes (II) y del barniz transparente de doble curado (III).
- Resultan otras ventajas cuando en el componente (B) se encuentran contenidos los poliisocianatos (B 1) y los disolventes orgánicos en las mismas cantidades que se encuentran presentes también en los componentes (B) de la pintura de acabado de varios componentes (II) y del barniz transparente de doble curado (III).
- En lo que respecta a la proporción del volumen del componente (A) con respecto al componente (B), de manera conveniente, aplica lo indicado anteriormente en referencia al barniz transparente de doble curado (III).
- Asimismo, la subcapa de varios componentes (I) contiene el mismo diluyente (C) que se encuentra contenido también en la pintura de acabado de varios componentes (II) y en el barniz transparente de doble curado (III). Aquí no es necesario que se utilicen las mismas cantidades de diluyente (C) que en la pintura de acabado de varios componentes (II) y en el barniz transparente de doble curado (III), sino que las cantidades pueden adaptarse a las necesidades específicas de las subcapas de relleno y de las capas de imprimación para la protección contra el impacto de piedras.
- Asimismo, el sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención puede comprender al menos una, en particular una pintura de acabado de varios componentes (II) que contiene al menos uno, en particular un componente (A) con al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato- reactivos y al menos un pigmento de

color y/o de efecto, al menos uno, en particular un componente (B) con al menos uno, en particular con un poliisocianato (B 1) y al menos un diluyente (C), para producir al menos una, en particular una pintura de acabado (II) de color y/o de efecto.

5 El componente (A) contiene al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato-reactivos. Como constituyentes (A 1) se consideran los constituyentes oligoméricos y poliméricos (A 1) antes mencionados. Éstos no deben ser obligatoriamente idénticos a los constituyentes (A 1) de la subcapa de varios componentes (I) o del barniz transparente de doble curado (III), sino que pueden adecuarse a las necesidades especiales de las pinturas de acabado. De manera preferente se utilizan polimerizados de mezclas de injertos de copolimerizado de (met)acrilato - poliéster.

10 La cantidad de constituyente (A 1) en el componente (A) puede variar ampliamente. De manera preferente, el contenido es de 20 a 95, de forma preferida de 25 a 90 y en particular de 30 a 90 % en peso, respectivamente referido al componente (A).

El componente (A) de la pintura de acabado de varios componentes (II) contiene además pigmentos corrientes y conocidos de color y/o de efecto, en particular de color.

15 Los pigmentos de color consisten en los indicados anteriormente para la subcapa de varios componentes (I).

20 Como pigmentos de efecto pueden utilizarse pigmentos de láminas metálicas como bronces de aluminio que pueden adquirirse comercialmente, bronces de aluminio cromados según la solicitud DE 36 36 183 A1 y bronces de acero inoxidable que pueden adquirirse comercialmente, así como pigmentos de efecto no metálicos, como por ejemplo pigmentos de brillo perlado y de interferencia. Se hace referencia de manera complementaria a la enciclopedia "Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben", de la editorial Georg Thieme, 1998, páginas 176, »Effektpigmente« y páginas 380 y 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« hasta »Metallpigmente«, o a las solicitudes de patente y a las patentes DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311A1, EP 0 264 843A1, EP 0 265 820 A1, EP 0 283 852 A1, EP 0 293 746A1, EP 0 417 567 A1, US 4,828,826 A o US 5,244,649 A.

25 Los pigmentos se encuentran contenidos en el componente (A) de la pintura de acabado de varios componentes (II) en cantidades muy variables que se orientan principalmente según la capacidad de cubrimiento de los pigmentos. De manera preferente, se encuentran en una cantidad de 1 a 30, de forma preferida de 2 a 25 y en particular de 3 a 20 % en peso, respectivamente referido al componente (A).

Asimismo, el componente (A) de la pintura de acabado de varios componentes (II) puede contener los aditivos descritos anteriormente para el barniz transparente de doble curado (III).

30 La pintura de acabado de varios componentes (II) contiene al menos uno, en particular un componente (B) con al menos uno, en particular con un poliisocianato (B 1). Es fundamental que se utilicen los mismos poliisocianatos (B 1), del mismo modo en que se utilizan también en los componentes (B) de la subcapa de varios componentes (I) y del barniz transparente de doble curado (III).

35 Preferentemente, el componente (B) contiene al menos uno de los disolventes orgánicos antes descritos, para reducir la viscosidad del componente (B) con el fin de alcanzar una mejor mezclabilidad. De manera preferente se utilizan los mismos disolventes en los componentes (B) de la subcapa de varios componentes (I) y del barniz transparente de doble curado (III).

40 Resultan otras ventajas cuando en el componente (B) se encuentran contenidos los poliisocianatos (B 1) y los disolventes orgánicos en las mismas cantidades que se encuentran presentes también en los componentes (B) de la subcapa de varios componentes (I) y del barniz transparente de doble curado (III).

En lo que respecta a la proporción del volumen del componente (A) con respecto al componente (B), de manera conveniente, aplica lo indicado anteriormente en referencia al barniz transparente de doble curado (III).

45 Asimismo, la pintura de acabado de varios componentes (II) contiene el mismo diluyente (C) que se encuentra contenido también en la subcapa de varios componentes (I) y en el barniz transparente de doble curado (III). Aquí no es necesario que se utilicen las mismas cantidades de diluyente (C) que en la subcapa de varios componentes (I) y en el barniz transparente de doble curado (III), sino que las cantidades pueden adaptarse a las necesidades específicas de las pinturas de cubrimiento uniforme y de los lacados de recubrimiento uniforme.

50 En cuanto al método, la aplicación de los materiales de revestimiento individuales del sistema de materiales de recubrimiento acorde a la invención no presenta particularidades, sino que puede efectuarse a través de todos los métodos de aplicación tradicionales, como por ejemplo pulverización, dosificación, colada, inmersión, instilación o laminado. De manera preferente se aplican métodos de aplicación mediante pulverización, como por ejemplo

barnizado por pulverización con aire comprimido, pulverización Airless, pulverización de alta rotación, aplicación electroestática por spray (ESTA), eventualmente combinada con una aplicación de pulverización en caliente, como por ejemplo la pulverización en caliente con aire caliente.

5 Como sustratos se consideran superficies que no se dañen a través del curado de los materiales de revestimiento que se encuentran sobre la misma, aplicando calor y radiación actínica; pueden mencionarse por ejemplo metales, plásticos, madera, cerámica, piedra, materiales textiles, compuestos fibrosos, cuero, vidrio, fibras de vidrio, lana de vidrio y lana de roca, materiales de construcción con minerales y con resina, como placas de cemento y de yeso o tejas, así como compuestos de estos materiales.

10 De acuerdo con esto, además del uso para el lacado en serie de automóviles y el lacado de reparación de automóviles, el sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención es adecuado también para otras aplicaciones. Se considera también en particular para el lacado de muebles, puertas, ventanas o construcciones en interiores y exteriores, así como para el lacado industrial, incluyendo el revestimiento de láminas (coil coating), revestimiento de contenedores (container coating) y la impregnación o el revestimiento de componentes electrotécnicos. Dentro del marco del lacado industrial es apropiado para el lacado de prácticamente todas las  
15 piezas de uso privado o industrial, como radiadores, aparatos domésticos, piezas metálicas pequeñas como tornillos y tuercas, tapacubos, llantas, material de empaque o componentes electrotécnicos como bobinados de motores o bobinados de transformadores. No obstante, el sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención se considera apropiado ante todo para el lacado de reparación de automóviles.

20 En el caso de sustratos eléctricamente conductores pueden utilizarse capas de imprimación que son producidas de forma tradicional y conocida a partir de un barnizado por electrodeposición por inmersión (ETL). Para ello se consideran tanto barnices de electrodeposición de inmersión anódicos (ATL) como también catódicos (KTL), sin embargo en particular catódicos (KTL).

25 También pueden ser lacadas piezas plásticas con o sin capa de imprimación, como por ejemplo ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM y UP (abreviaturas según DIN 7728T1). En el caso de superficies del sustrato no funcionalizadas y/o no polares, antes del revestimiento, éstas pueden ser sometidas a un tratamiento previo de forma conocida con un plasma o mediante flameado o pueden ser provistas de una capa de imprimación.

30 Si el sistema de materiales de revestimiento se utiliza para el lacado de reparación de automóviles los sustratos son revestidos con los primeros lacados de automóviles.

35 Por lo general, la capa del agente de carga (I), la capa de pintura de acabado (II) y la capa de barniz transparente (III) se aplican en un espesor de la capa húmeda tal, que después del curado resultan capas con los espesores necesarios y ventajosos de las capas para que funcionen correctamente. En el caso de la capa de agente de carga, el espesor de la capa se ubica entre 10 y 150, de forma preferente entre 15 y 120, de forma especialmente preferente entre 20 y 100 y en particular entre 25 y 90 mm, en el caso de la capa de pintura de cubrimiento uniforme el espesor de la capa se ubica entre 10 y 150, de forma preferente entre 15 y 120, de forma especialmente preferente entre 20 y 100 y en particular entre 25 y 90 mm y en el caso del barniz transparente el espesor de la capa se ubica entre 10 y 100, preferentemente entre 15 y 90, de forma especialmente preferente entre 20 y 80 y en particular entre 25 y 70 mm.

40 De manera preferente, la capa de barniz transparente (III) se utiliza en combinación con una capa de pintura de base, en base a un barniz que se endurece físicamente, el cual proporciona una pintura base de color y/o de efecto. Pinturas de base adecuadas se conocen por las solicitudes de patente EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576A1, WO 96/12747, EP 0 523 610A1, EP 0 228 003 A1, EP0397806A1,EP0574417A1, EP 0 531 510A1,EP0581 211A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454A1, DE-A-43 28 092A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234 361A1, EP 0 543 817 A1, WO 95/14721, EP 0 521 928A1, EP 0 522 420A1, EP 0 522 419A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 536 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0 596 461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A 1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1, EP 0 496 205 A1, EP 0 358 979 A1, EP 469 389A1, DE 24 46 442 A1, DE 34 09 080 A1, DE 195 47 944 A1, DE 197 41 554.7 A1 o EP 0 817 684, columna 5, renglones 31 a 45.

50 El espesor de la capa de pintura de base se ubica entre 5 y 50, preferentemente entre 6 y 40, de forma especialmente preferente entre 7 y 30 y en particular entre 8 y 25 mm.

55 Después de la aplicación de la capa de agente de carga (I) ésta puede ser evaporada o curada por completo térmicamente. Después de la aplicación de la capa de pintura de acabado (II), el lacado de agente de carga (I) resultante, curado térmicamente, puede aún ser desgastado o pulido. Éste es el caso particularmente dentro del lacado de reparación de automóviles.

5 La capa de pintura de acabado (II) aplicada puede igualmente ser evaporada o curada por completo térmicamente antes de que eventualmente sea aplicada la capa de barniz transparente (III). Eventualmente, la capa de pintura de acabado puede ser curada junto con la capa de agente de carga (I) y/o con la capa de barniz transparente (III) que eventualmente se encuentre presente. Sin embargo, por lo general no se aplica ningún barniz transparente (III) al colocar pinturas de acabado (II).

El sistema de revestimiento acorde a la invención, no obstante, puede aplicarse también de manera que después de la aplicación y del curado de la capa de agente de carga (I) se aplique a modo de "mojado sobre mojado" una capa de pintura de base y una capa de barniz transparente (III), de manera que la capa de barniz transparente (III) se cura térmicamente y con radiación actínica.

10 El curado térmico de la capa de agente de carga (I) y de la capa de pintura de acabado (II) no presenta particularidades en cuanto al método o a los aparatos utilizados, sino que se efectúa a temperatura ambiente o, cuando se desean tiempos de curado más breves, a temperaturas más elevadas, del modo que se describe a continuación en el caso del curado térmico de la capa de barniz transparente de doble curado (III).

15 El curado de la capa de barniz transparente (III) del sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención tiene lugar después de un cierto tiempo de evaporación. Éste sirve por ejemplo para la dilatación y para la desgasificación de las capas aplicadas o para la evaporación de constituyentes volátiles como disolventes. El tiempo de evaporación puede ser favorecido y/o reducido a través de la aplicación de temperaturas más elevadas de hasta 40° y/o de soplado, siempre que no se produzcan daños o modificaciones en las capas aplicadas, como por ejemplo una reticulación completa antes de tiempo. Las capas de barniz transparente de doble curado (III) a ser utilizadas conforme a la invención muestran un tiempo de evaporación ventajosamente breve de < 10, en particular < 6 minutos. Gracias a ello se logra en conjunto una reducción de los tiempos del proceso.

20 El curado tiene lugar con radiación actínica, en particular con radiación UV y/o con haces de electrones. En caso necesario puede realizarse o complementarse con radiación actínica de otras fuentes de haces. En el caso de haces de electrones se trabaja preferentemente bajo una atmósfera inerte. Esto puede garantizarse por ejemplo a través del suministro de dióxido de carbono y/o de nitrógeno directamente en la superficie de las capas aplicadas.

También en el caso del curado con radiación UV puede trabajarse bajo gas inerte para evitar la formación de ozono.

30 Para el curado con radiación actínica se aplican las fuentes de haces comunes y conocidas y medidas ópticas auxiliares. Son ejemplos de fuentes de haces adecuadas las lámparas de vapor de mercurio a baja presión o a alta presión, las cuales eventualmente se encuentran enriquecidas con plomo para abrir una ventana de haces de hasta 405 nm, o fuentes de haces de electrones. Su disposición es en principio conocida y puede ser adaptada a las condiciones de la pieza de trabajo y a los parámetros del procedimiento. En el caso de piezas de trabajo moldeadas de forma compleja, como carrocerías de automóviles, las áreas a las que no se puede acceder de forma directa con la radiación (áreas de sombra) como espacios ahuecados, pliegues u otros rebajes, pueden ser curadas con haces puntuales, de superficie pequeña o con haces orientables, en combinación con un dispositivo de movimiento automático para la irradiación de espacios ahuecados o bordes.

35 Las instalaciones y condiciones de estos métodos de curado se describen por ejemplo en R. Holmes, U.V. y E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kindom 1984.

40 En este caso, el curado puede tener lugar de forma gradual, es decir a través de exposiciones múltiples o de irradiación mediante radiación actínica. Esto puede realizarse también de forma alternada, es decir que se cura de forma alternada con radiación UV y con radiación de electrones.

45 Tampoco el curado térmico presenta particularidades en cuanto al método, sino que se efectúa según los métodos tradicionales y conocidos como el calentamiento en un horno con aire circulante o mediante irradiación con lámparas infrarrojas. Al igual que el curado con radiación actínica, el curado térmico puede efectuarse también de forma gradual. De manera ventajosa, el curado térmico tiene lugar a temperatura ambiente o por encima de la temperatura ambiente, preferentemente a >40 °C, de forma preferida a >50 durante un período que puede abarcar desde 1 minuto hasta varios días.

50 El curado térmico y el curado con radiación actínica pueden realizarse de forma simultánea o alternada. Si ambos métodos de curado se utilizan de forma alternada puede comenzarse por ejemplo con el curado térmico y finalizar con el curado mediante radiación actínica. En otros casos puede ser ventajoso comenzar con el curado mediante radiación actínica y concluir con éste. El experto puede determinar los métodos de curado que sean más ventajosos para el respectivo caso en particular gracias a su conocimiento especializado y en caso necesario recurriendo a ensayos previos sencillos.

Una ventaja esencial del sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención reside en el hecho de que con el mismo pueden producirse más rápido pinturas multicapa de color y/o de efecto que con los sistemas de materiales de revestimiento tradicionales. Debido a las propiedades especialmente ventajosas del barniz transparente de doble curado (III) las pinturas multicapa de color y/o de efecto acordes a la invención poseen una dureza inicial elevada también en las zonas de sombra problemáticas de los sustratos tridimensionales conformados complejamente.

Asimismo, las pinturas multicapa de color y/o de efecto acordes a la invención presentan una elevada dureza, flexibilidad, y resistencia a los productos químicos, una dilatación excelente, sin corrimientos, una muy buena adhesión de las capas intermedias, una impresión óptica general excelente (apariencia), una muy buena resistencia a los impactos producidos por efectos climáticos, una muy elevada resistencia al rayado y resistencia a la abrasión, así como puede ser pulida con facilidad. La adhesión de sus capas intermedias y la adhesión sobre los sustratos, en particular su adhesión sobre un lacado original, es excelente.

## Ejemplos

### Ejemplo de producción 1

La producción de un copolimerizado de metacrilato que puede curarse térmicamente (A 1)

En un reactor de acero provisto de agitador, enfriador a reflujo y dos recipientes de alimentación se colocaron 185,6 partes en peso de etil etoxi propionato y se calentó a 160°C mediante agitación. A continuación se agregó de forma dosificada durante cuatro horas y de manera regular una mezcla de monómeros a partir de 114,1 partes en peso de estireno, 136,9 partes en peso de metil metacrilato, 79,3 partes en peso de butil metacrilato, 109 partes en peso de n-butil acrilato y 164,1 partes en peso de hidroxil etil metacrilato. De manera simultánea y paralela se agregó de forma dosificada y regular una mezcla de iniciador de 35,8 partes en peso de etil etoxi propionato y 36,2 partes en peso de di-terc.-butilperóxido. Después de una hora, a 110°C, se inició con una mezcla de iniciador de 5,7 partes en peso de butil acetato y 0,5 partes en peso de terc.-butil peroxi etil hexanoato. Seguidamente, la mezcla de reacción resultante fue mantenida a 110°C durante una hora. A continuación, a una temperatura de 80°C, la solución se reguló con butil acetato a un contenido de sólidos de 65 % en peso. La solución resultante presentó una viscosidad de 15 dPas. El número de hidroxilos del copolimerizado de metacrilato ascendió a 120 mg KOH/g.

### Ejemplo de producción 2

La producción de un polimerizado por mezcla de injertos de poliéster- copolimerizado de metacrilato (A 1)

En un reactor de policondensación provisto de agitador, columnas calentadoras de vapor y un separador de agua se colocaron 796 partes en peso de trimetilol propano, 540 partes en peso de ácido isononanoico, 821 partes en peso de anhídrido de ácido ftálico y 83 partes en peso de xileno y se calentó lentamente. Se condensó a temperaturas de como máximo 190°C hasta un índice de acidez de 5 mg KOH/g y una viscosidad de 8,0 dPas (60 por ciento en xileno). A continuación la mezcla de reacción fue enfriada y se disolvió a 130°C con 910 partes en peso de Shellsol®A. La solución del poliéster se enfrió a temperatura ambiente. Ésta presentó un contenido de sólidos de 66,5 % en peso, un índice de acidez de 5 mg KOH/g y una viscosidad de 70 dPas (original).

Para la producción del polimerizado por mezcla de injertos de poliéster- copolimerizado de metacrilato en un reactor de acero provisto de agitador, enfriador a reflujo, una entrada para monómeros y una entrada para iniciadores se colocaron 700 partes en peso de la solución del poliéster y 70 partes en peso de VEOVA®10 (éster vinílico del ácido Versatic®) y se calentó a 165°C. Se agregó de forma dosificada a esa temperatura, durante cuatro horas, de forma regular, una mezcla de monómeros de 350 partes en peso de estireno, 155 partes en peso de butano diol monoacrilato y 125 partes en peso de metil metacrilato y, de forma dosificada durante 5 horas, de forma regular, se agregó posteriormente una mezcla de iniciadores de 14 partes en peso de di-terc.-butil peróxido, 44 partes en peso de Shellsol A y 25 partes en peso de xileno. Se comenzó de forma simultánea con ambas entradas. Después de finalizados los suministros se polimerizó aún durante dos horas a 165°C. A continuación la temperatura de la solución del polimerizado por mezcla de injertos fue bajada a 120°. La solución fue diluida con butil acetato de manera que resultó un contenido de sólidos de 65 % en peso. La solución diluida fue mezclada con 5 partes en peso de ácido benzoico.

La solución del polimerizado por mezcla de injertos presentó un índice de acidez de 5,3 mg KOH/g, un número de hidroxilos de 90 mg KOH/g y una viscosidad de 2,3 dPas (55 por ciento en butil acetato).

### Ejemplo 1

La producción de un sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención y su utilización para producir una pintura multicapa de color y/o de efecto

Para producir la subcapa de varios componentes, la pintura de acabado de varios componentes y el barniz transparente de doble curado se utilizó el mismo diluyente (C) (mezcla de disolventes en base a xileno, trementina, bencina 135/180, metoxi propil acetato, butilacetato, butil glicol acetato, etil etoxi propionato y dipenteno).

5 En la producción de la subcapa de varios componentes fueron mezclados unos con otros los componentes (A), (B) y (C) en la proporción del volumen de 4 : 1 : 1.

En la producción de la pintura de acabado de varios componentes fueron mezclados uno con otro los componentes (A) y (B) en la proporción del volumen de 4 : 1, donde la mezcla resultante fue diluida con 10% del diluyente (C), referido a (A) y a (B).

10 En la producción del barniz transparente de doble curado fueron mezclados uno con otro los componentes (A) y (B) en la proporción del volumen de 2 : 1, donde la mezcla resultante fue diluida con 10% del diluyente (C), referido a (A) y a (B).

Tabla 1: La composición material de los componentes (A) y (B) de los materiales de revestimiento del sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención

Constituyente	Agente de carga	Pintura de acabado	Barniz transparente
<u>Componente A):</u> Synthalat® A 200 <sup>a)</sup>	23	-	-
Lana de nitrocelulosa	5	-	-
Polimerizados de mezclas de injertos del Ejemplo de producción 2	-	77	-
Polimerizado de metacrilato del ejemplo de producción 1	-	-	30
Rahn® 99-664 <sup>b)</sup>	-	-	43
Butil acetato	20	7,2	6,8
etil etoxi propionato	-	-	15
Pigmentos adquiribles en el comercio Agentes de carga	27	12	-
adquiribles en el comercio	24	-	-
Byk® 325 <sup>c)</sup>	-	-	0,3
Byk® 358 <sup>c)</sup>	-	0,3	0,7
<u>Componente (A):</u>	0,7	-	-
Byk® P104S <sup>d)</sup>	-	2,0	-
Disperbyk® 161 <sup>d)</sup>	-	-	-
Bentone® 34 <sup>e)</sup>	-	0,3	-
Aerosil® 380 <sup>e)</sup>	-	0,2	-
Dibutil dilaurato de estaño (10 % en peso en butil acetato)	0,3	0,3	0,5
Tinuvin® 292 <sup>f)</sup>	-	0,5	1,0
Tinuvin® 1130 <sup>f)</sup>	-	0,2	-
Tinuvin® 400 <sup>f)</sup>	-	-	1,0
Irgacure® 184 <sup>g)</sup>	-	-	1,2
Lucirin® TPO <sup>g)</sup>	-	-	0,5

(continuación)

Constituyente	Agente de carga	Pintura de acabado	Barniz transparente
---------------	-----------------	--------------------	---------------------

Componente (B):Desmodur® N 3600 <sup>h)</sup>

56

56

56

Metoxi propil acetato

22

22

22

Etil etoxi propionato

22

22

22

a) resina de epóxido acrilato adquirible en el comercio de la empresa Synthopol Chemie; número de hidroxilos: 200 mg KOH/g; contenido de sólidos: 70 a 72 % en peso;

5 b) acrilato de uretano adquirible en el comercio de la empresa Rahn; número de hidroxilos: 120 mg KOH/g; funcionalidad del acrilato: 3;

c) agente de dilatación adquirible en el comercio de la empresa Byk Chemie;

d) agente de reticulación y agente de dispersión adquiribles en el comercio de la empresa Byk Chemie;

e) agentes auxiliares de reología;

10 f) protectores de luz solar adquiribles en el comercio;

g) fotoiniciadores adquiribles en el comercio;

h) poliisocianato adquirible en el comercio en base a diisocianato de hexametileno de la empresa Bayer AG;

15 Para producir la pintura multicapa de color se revistieron primero con el agente de carga chapas de acero pulidas. El agente de carga fue aplicado en dos pulverizaciones, fue secado durante 30 minutos a 60°C y a continuación fue pulido. Seguidamente, la pintura de acabado fue aplicada en dos pulverizaciones, evaporada durante 5 minutos y secada durante 30 minutos a 60°C.

20 A continuación, el barniz transparente fue aplicado en dos pulverizaciones con un tiempo de evaporación intermedio de 2,5 minutos. La capa de barniz transparente aplicada se dejó evaporar durante 5 minutos, fue secada durante 15 minutos a 60°C y a continuación fue curada con radiación UV con una dosis de 1500 mJ/cm<sup>2</sup>. El barniz transparente resultante presentó un espesor de la capa de 50 a 60 µm.

La pintura multicapa acorde a la invención presentó una apariencia excelente.

En una segunda serie de pruebas se simuló el comportamiento de curado del sistema de materiales de revestimiento en zonas de sombra de sustratos, sin curar los paneles de prueba antes descritos con radiación UV. El barnizado transparente resultante sin embargo no resultó pegajoso sino que presentó una buena dureza inicial.

## 25 Ejemplo 2

La producción de un sistema de materiales de revestimiento acorde a la invención y su utilización para producir una pintura multicapa de color y/o de efecto

30 Se repitió el ejemplo 1, donde en lugar de la pintura de acabado de la tabla 1 fue utilizada una pintura de base estándar adquirible comercialmente de la empresa BASF Coatings AG. La pintura multicapa acorde a la invención resultante presentó las mismas propiedades excelentes en cuanto a las técnicas de aplicación, del mismo modo que en el ejemplo 1.

**REIVINDICACIONES**

1. Sistema integrado de materiales de revestimiento para producir pinturas multicapa de color y/o de efecto sobre sustratos con capa de imprimación y sin capa de imprimación, el cual comprende
- 5 (I) al menos una subcapa de varios componentes que contiene al menos un componente (A) con al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato- reactivos y al menos un agente de carga, al menos un componente (B) con al menos un poliisocianato (B 1) y un diluyente (C) para producir al menos una pintura de relleno o una capa de imprimación para la protección contra el impacto de piedras y
- 10 (III) al menos un barniz transparente de varios componentes que contiene al menos un componente (A) con al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato- reactivos, al menos un componente (B) con al menos un poliisocianato (B 1) y un diluyente (C),
- donde para producir las pinturas de varios componentes (I) y (III) se utilizan de forma continua el mismo poliisocianato y el mismo diluyente, caracterizado porque dicho barniz transparente (III) utilizado comprende un sistema de varios componentes que contiene un disolvente, el cual puede curarse térmicamente y con radiación actínica (doble curado), el cual comprende
- 15 (A) al menos un componente que contiene
- (A 1) al menos un constituyente con al menos 1,8 meq/g de grupos funcionales isocianato-reactivos,
- (A 2) al menos un constituyente con al menos 1,8 meq/g de grupos funcionales isocianato-reactivos y al menos un grupo funcional con al menos un enlace que puede activarse con radiación actínica,
- (B) al menos un componente que contiene al menos un poliisocianato (B 1) y
- 20 (C) un diluyente.
2. Sistema de materiales de revestimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende
- (II) al menos una pintura de acabado de varios componentes que contiene al menos un componente (A) con al menos un constituyente (A 1) con grupos isocianato-reactivos y al menos un pigmento de color, al menos un componente (B) con al menos un poliisocianato (B 1) y un diluyente (C), para producir al menos una pintura de
- 25 acabado de color y/o de efecto, donde para producir la pintura de acabado de varios componentes (II) se utilizan el mismo poliisocianato (B 1) y el mismo diluyente (C) que en las pinturas de varios componentes (I) y (III).
3. Sistema de materiales de revestimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque como enlaces que pueden activarse con radiación actínica se utilizan enlaces simples de carbono-hidrógeno o enlaces simples o enlaces dobles de carbono- carbono, carbono-oxígeno, carbono-nitrógeno, carbono-fósforo o carbono-silicio.
- 30 4. Sistema de materiales de revestimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se utilizan enlaces dobles de carbono-carbono ("enlaces dobles").
5. Sistema de materiales de revestimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque los enlaces dobles se presentan en forma de grupos (met)acrilato, etacrilato, crotonato, cinamato, viniléter, viniléster, etenilarileno, dicitropentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo; grupos éter de etenilarileno, dicitropentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo, o grupos éster de etenilarileno, dicitropentadienilo, norbornenilo, isoprenilo, isopropenilo, alilo o butenilo.
- 35 6. Sistema de materiales de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los grupos funcionales isocianato-reactivos consisten en grupos tiol, amino primarios o secundarios, imino o hidroxilo.
7. Sistema de materiales de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el constituyente (A 1) consiste en (co)polimerizados oligoméricos o poliméricos, de estructura estadística, alternada y/o en bloques, lineal o ramificada y/o a modo de un peine, de monómeros etilénicamente insaturados, o en resinas de poliadición y/o resinas de policondensación.
- 40 8. Sistema de materiales de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el constituyente (A 2) contiene en promedio estadístico 3 grupos funcionales con al menos un enlace que puede ser
- 45 activado con radiación actínica por molécula.

9. Sistema de materiales de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el constituyente (A 2) consiste en (co)polimerizados oligoméricos o poliméricos, de estructura estadística, alternada y/o en bloques, lineal o ramificada y/o a modo de un peine, de monómeros etilénicamente insaturados, o en resinas de poliadición y/o resinas de policondensación.
- 5 10. Sistema de materiales de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el componente (A) y/o el componente (B) contienen al menos un diluyente reactivo que puede curarse con radiación actínica.
- 10 11. Sistema de materiales de revestimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el diluyente reactivo que puede curarse con radiación actínica contiene al menos 5 enlaces que pueden activarse con radiación actínica en la molécula.
12. Sistema de materiales de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el diluyente (C) contiene al menos dos disolventes orgánicos.
13. Sistema de materiales de revestimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el diluyente (C) contiene al menos seis disolventes orgánicos.
- 15 14. Utilización del sistema de materiales de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13 para el primer lacado de automóviles, para el lacado de reparación de automóviles, el lacado de muebles, puertas, ventanas o construcciones en interiores y exteriores, así como para el lacado industrial, incluyendo el revestimiento de láminas (coil coating), revestimiento de contenedores (container coating) y los revestimientos o impregnación de componentes electrotécnicos.