

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 467 700**

51 Int. Cl.:

**B05D 7/00** (2006.01)

**B05D 7/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2010 E 10700302 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2393610**

54 Título: **Producto de recubrimiento para pinturas resistentes a la corrosión**

30 Prioridad:

**05.02.2009 DE 102009007630**

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

**12.06.2014**

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)  
Glasuritstrasse 1  
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**RICHERT, MICHAEL;  
DUSCHEK, WOLFGANG y  
DORNBUSCH, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 467 700 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

Producto de recubrimiento para pinturas resistentes a la corrosión

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a productos de recubrimiento para pinturas resistentes a la corrosión, principalmente para pinturas de múltiples capas que ofrecen color y/o efecto decorativo.

Estado de la técnica

10 Los automotores modernos habitualmente tienen pinturas de múltiples capas con color y/o efecto decorativo. Por lo regular estas pinturas de múltiples capas comprenden una pintura electrodepositada, pintura para imprimación, imprimación protectora frente a impactos de piedras o capa funcional, una pintura de base, las cuales dan color y/o efecto y un barniz. Las pinturas de múltiples capas se producen preferentemente con ayuda de los métodos llamados mojado-en-mojado, en los que se aplica una capa de barniz sobre una capa de pintura de base seca, no curada, después de lo cual al menos la capa de pintura de base se cura de modo térmico conjuntamente con la capa de barniz. La producción de la pintura electrodepositada y para imprimación, la imprimación protectora frente a impactos de piedras o la capa funcional también puede incluirse en este proceso.

15 En este contexto, la pintura para imprimación, la imprimación protectora frente a impactos de piedras o las capas funcionales son decisivas para propiedades tecnológicas esenciales tales como la resistencia al impacto y la lisura y el desarrollo de la pintura entera. Por esto, los requisitos establecidos para la calidad de la pintura para imprimación, la imprimación protectora frente a impactos de piedras o las capas funcionales, son especialmente elevados. También tienen que ser producibles de una manera sencilla y reproducible en grado sobresaliente.

20 La industria automotriz está empeñada además en reducir los espesores de película seca de las pinturas para imprimación, de la imprimación protectora frente a impactos de piedra o de capas funcionales a fin de disminuir los costos de materias primas y de energía, sin que esto esté acompañado por un deterioro del perfil de propiedades de desempeño de los sistemas de pintura de múltiples capas, y particularmente por un deterioro en la estabilidad frente a UV.

25 Para solucionar estos problemas, los métodos conocidos en las solicitudes de patente DE 44 38 504 A1, WO 2005/021168 A1 y WO 2006/062666 A1 han aportado contribuciones importantes. En los procesos, un sustrato se recubre con una pintura electrodepositada. La capa resultante de pintura electrodepositada es horneada. La capa de pintura electrodepositada se recubre con una primera laca base acuosa, la cual puede curar física o térmicamente. La primera capa de laca base resultante, sin que tenga que curar completamente antes, se recubre con una segunda placa base acuosa, que puede curar térmicamente. La segunda capa de laca base resultante, sin que tenga que curar completamente antes, se recubre con un barniz, por lo cual resulta una capa de barniz. A continuación, la primera y segunda capas de laca base y la capa de barniz se hornean conjuntamente. La primera laca base acuosa, que puede curar física o térmicamente, contiene en calidad de aglutinante al menos una resina de poliuretano, capaz de diluirse con agua, principalmente poliuretano acrilato. La primera laca base puede contener, entre otros, dióxido de titanio en calidad de pigmento, talco en calidad de material de carga y absorbente de UV. La primera laca base produce una primera pintura base o capa funcional la cual, a espesores de película seca < 35 µm, preferentemente de alrededor de 15 µm, es capaz de reemplazar las pinturas para imprimación, la imprimación de protección ante impactos de piedras o las capas funcionales, convencionales, sin pérdida de las propiedades tecnológicas esenciales de las pinturas de múltiples capas. Además, el uso de absorbentes de UV, principalmente de pigmentos absorbentes de UV, tal como se describen en WO 2005/021168 A1 y WO 2006/062666 A1, garantiza la estabilidad ante UV de las pinturas de múltiples capas concernidas.

45 Si las pinturas de múltiples capas previamente descritas se exponen a impactos de piedras, hay casos en que, a pesar de la alta resistencia a impactos de piedras, se presentan desprendimientos de todo el sistema de capas, y en este caso el sustrato metálico pulido queda al descubierto y se expone al ataque por corrosión. Esta corrosión se manifiesta en la formación de ampollas, es decir erupciones parecidas a vejigas en la pintura de capas múltiples, acompañadas de un agrandamiento progresivo de las áreas que quedaron al descubierto por el impacto de piedras, lo cual se debe a la infiltración corrosiva de la pintura de múltiples capas a partir de la corrosión en el sustrato metálico pulido.

50 Existe por lo tanto la necesidad de desarrollar productos de recubrimiento para pinturas de capas múltiples donde el sustrato metálico pulido que queda al descubierto por el desgaste debido a golpes quede protegido por productos anti-corrosivos, los cuales ya estén presentes en el sistema de capas. En este contexto los productos anti corrosivos tienen que tener, por una parte, una movilidad suficientemente alta como para llegar al sustrato metálico que quede al descubierto, y por otra parte incorporarse efectivamente al sistema de capas a fin de evitar una eflorescencia innecesaria en ciclos de humedad por la presión osmótica.

Los anticorrosivos usados usualmente en la capa de laca electrodepositada son similares a pigmentos y se adicionan en la forma de pasta de pigmento. Anticorrosivos de bajo peso molecular sólo pueden alcanzar la interface entre el sustrato y la laca durante el proceso de desprendimiento y de esta manera se desprenden si éstos tienen una carga positiva, en cuyo caso tales anticorrosivos perjudican en la mayoría de los casos las propiedades de todo el tanque de laca y, con esto, de la pintura. Anticorrosivos del tipo pigmento por lo regular no tienen movilidad o solamente una muy baja debido a su tamaño de partícula.

En DE 103 00 751 A1 se describen productos de recubrimiento que pueden contener hasta 5% en peso, respecto del producto de recubrimiento, de agua y/o solvente, que de acuerdo con la invención están destinados para el recubrimiento directo de metales, principalmente para el recubrimiento de bandas metálicas, pero que también pueden aplicarse sobre una capa de laca electrodepositada. Los productos de recubrimiento curan con irradiación actínica y contienen anticorrosivos orgánicos con bajo peso molecular y preferentemente otros pigmentos anticorrosivos inorgánicos. Además de los anticorrosivos y/o pigmentos, también pueden estar presentes en el producto de recubrimiento pigmentos de color. No se describe una pintura de capas múltiples en sistema de pintura en serie de automóviles, tal como se describió preliminarmente.

Si para el recubrimiento de una capa de laca electrodepositada, principalmente sobre capas de laca electrodepositadas en un sistema de pintura en serie de automóviles, se usa un producto de recubrimiento que cure con irradiación actínica, entonces la capa de laca electrodepositada se daña sensiblemente por la foto degradación lo cual conduce a una adhesión significativamente reducida de la capa de laca electrodepositada y por lo tanto a una infiltración corrosiva elevada de la capa en la proximidad del sustrato metálico pulido, en cuyo caso esto deberá evitarse directamente mediante la presente invención. Además, las propiedades de aplicación de los productos de recubrimiento descritos en la DE 103 00 751 A1 pueden adaptarse solamente con alto costo y complejidad a las condiciones de aplicación, principalmente respecto de la reología, tal como se requiere para las pinturas de capas múltiples previamente descritas en sistemas de pintura en serie para automóviles.

El objetivo de la invención

El objetivo de la presente invención era proporcionar productos de recubrimiento para recubrimientos resistentes ante la corrosión, principalmente para pinturas de capas múltiples que dan color y/o efecto decorativo sobre sustratos preferiblemente metálicos, que se encuentran superpuestos uno sobre otro en este orden:

(1) al menos una primera pintura base hecha de laca base (A),

(2) de preferencia al menos una segunda pintura base hecha de placa base (B) y

(3) al menos una pintura transparente hecha de barniz (C),

producidos preferentemente mediante la aplicación sucesiva de una laca base acuosa (A), curada térmicamente, una laca base de preferencia acuosa (B) y al menos un barniz (C) sobre un sustrato no imprimado o preferentemente sobre un sustrato recubierto al menos parcialmente con al menos una imprimación (G) sin curar o sólo parcialmente curada o particularmente preferible sobre un sustrato recubierto al menos parcialmente con al menos una imprimación (G) completamente curada, los cuales ya no presentan las desventajas del estado de la técnica. La pintura de capas múltiples de acuerdo con la invención debería presentar principalmente una buena adhesión hacia las capas y laca adyacentes así como en particular una corrosión, ostensiblemente reducida después de una exposición a golpes, la cual se inicia por infiltración corrosiva del sistema de capas múltiples a partir del sustrato metálico pulido que queda al descubierto. Además, el mejoramiento de la resistencia a la corrosión debería lograrse principalmente con componentes que pudieran incorporarse bien en la laca base (A). Además, la laca base acuosa (A), curada física o térmicamente, debería poder prepararse fácilmente a base de la laca base preferiblemente acuosa, habitual en el comercio y proporcionar las primeras pinturas base que, incluso a un espesor de aproximadamente 15 µm, pueden reemplazar completamente las pinturas de imprimación, la imprimación protectora frente a los golpes de piedras y las capas funcionales convencionales, sin que, incluso después de una exposición de mucho tiempo, influyan desventajosamente a las propiedades industriales de las pinturas de capas múltiples, principalmente la protección ante los golpes de piedra y la estabilidad a la UV. En tal caso, el nuevo proceso debería poder realizarse en instalaciones ya existentes para la aplicación de la casa base por medio de aplicación de aspersión electrostática y aplicación neumática, sin que para esto se necesiten conversiones.

La solución de acuerdo con la invención

Por consiguiente, se encontró una pintura de capas múltiples, queda un color y/o un efecto decorativo sobre sustratos, que comprende en este orden, superpuestos uno sobre otro:

(1) al menos una primera pintura base que da color y/o efecto decorativo hecha de una laca base (A),

(2) de preferencia al menos una segunda pintura base que da color y/o efecto decorativo hecha de una laca base (B) y

(3) al menos una pintura transparente hecha de barniz (C),

5 de preferencia, producida mediante aplicación sucesiva de al menos una laca base acuosa (A), curada térmicamente, al menos una laca base acuosa (B) curada térmicamente y opcionalmente al menos un barniz (C) sobre un sustrato no imprimado o preferentemente recubierto con al menos una imprimación (G) no curada o sólo parcialmente curada o particularmente preferible sobre un sustrato al menos parcialmente recubierto con al menos una imprimación (G) completamente curada y curado conjunto

(a) de las capas mojadas resultantes hechas de las placas base (A) y (B) y opcionalmente del barniz (C) o

10 (b) de las placas base (A) y (B) y opcionalmente del barniz (C) así como opcionalmente de la imprimación (G) no curada o sólo parcialmente curada,

en la cual la laca base (A) contiene

(a.1) al menos un aglutinante,

(a.2) al menos un pigmento que da color y/o efecto decorativo y

15 (a.3) al menos un componente con bajo peso molecular, inhibidor de la corrosión, el cual comprende una estructura fundamental aromática (GK) con al menos dos ligandos potencialmente aniónicos (L1) y (L2) monodentados, enlazados de modo covalente con (GK), con una propiedad de donante de electrones y/o sustituyentes (SU) que están enlazados de modo covalente en la estructura fundamental aromática (GK), los cuales presentan al menos dos ligandos potencialmente aniónicos (L1) y (L2), monodentados, enlazados de modo covalente, con propiedad de donantes de electrones, en cuyo caso los ligandos (L) no pierden su propiedad como formadores de quelato durante el curado térmico de la pintura de capas múltiples.

25 A la luz del estado de la técnica, para el experto en la materia no era previsible que los objetivos que sirven de fundamento a la presente invención, la reducción de la corrosión por ampollas simultáneamente con la adhesión mejorada entre la pintura base hecha de laca base (A) e imprimación (G) o hacia el sustrato metálico libre, pudieran lograrse con la ayuda de la pintura de capas múltiples según la invención. La laca base acuosa (A), curada térmicamente, usada de acuerdo con la invención, pudo prepararse de manera sencilla con base en la laca base acuosa usual en el comercio y proporcionó las primeras pinturas base (A), que dan color y/o efecto decorativo, las cuales, incluso a un espesor de capa de aproximadamente 15 µm, fueron capaces de reemplazar completamente pinturas de imprimación, imprimación protectora ante impacto de piedras o capas funcionales, convencionales, sin afectar desventajosamente las propiedades de desempeño de las pinturas de múltiples capas, principalmente la protección ante impacto de piedras y la estabilidad frente a UV, incluso después de una larga exposición. Al mismo tiempo la laca base acuosa (A) pudo realizarse en instalaciones ya existentes para la aplicación de la trasvases mediante aplicación por aspersión electrostática y aplicación por aspersión neumática, sin que para esto se requieran conversiones.

35 Descripción detallada de las pinturas de capas múltiples según la invención y del método para su aplicación

La laca base (A)

El aglutinante (a.1) de la laca base (A)

40 La laca base (A), curada de preferencia térmicamente y, con particular preferencia, acuosa, la cual se usa para las pinturas de capas múltiples que se describen a continuación, contiene en calidad de componente esencial al menos un aglutinante (a.1), el cual tiene grupos (Gr) preferiblemente funcionales. Los grupos funcionales (Gr) particularmente preferidos son grupos hidroxilo, carbamato, epoxi, amino y/o isocianato, en cuyo caso muy particularmente se prefieren grupos hidroxilo en calidad de grupos funcionales (Gr). En este contexto pueden usarse en teoría todos los aglutinantes que pueden curar térmicamente con tales características y que son conocidos para el empleo en lacas base, orgánicas y/o acuosas.

45 Aglutinantes adecuados (a.1) para el empleo en los productos de recubrimiento de acuerdo con la invención se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente DE 44 38 504 A1, EP 0 593 454 B1, DE 199 48 004 A1, EP 0 787 159 B1 y WO 2005/021168 A1. Preferiblemente se usan los aglutinantes descritos en EP 0 593 454 B1, EP 0 787 159 B1, DE 199 48 004 A1 y/o WO 2005/021168 A1, en cuyo caso además de estos aglutinantes pueden usarse otros aglutinantes.

Los aglutinantes (a.1) contienen preferiblemente combinaciones de al menos 2 componentes seleccionados del grupo de las resinas poliéstericas (a.1.1), preferiblemente capaces de diluirse con agua, y/o resinas de poliacrilato (a.1.3), preferiblemente capaces de diluirse con agua.

5 De manera particularmente preferida, como componente (a.1.1) se usan las resinas capaces de diluirse en agua, descritas en EP 0 593 454 B1, página 8, renglón 3 hasta página 9, renglón 42. Tales resinas poliéstericas (a.1.1) pueden obtenerse haciendo reaccionar

(a.1.1.1) polioles o una mezcla de polioles y

(a.1.1.2) ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácido policarboxílico o una mezcla de ácidos policarboxílicos y/o anhídridos de ácidos policarboxílicos

10 en una resina poliésterica con un número ácido según DIN EN ISO 3682 de 20 hasta 70, preferentemente 25 hasta 55 mg de KOH/g de fracción no volátil y un número de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 30 a 200, preferentemente 45 a 100 mg KOH/g de fracción no volátil.

15 Los componentes (a.1.1.1) empleados de manera preferida para la producción de las resinas de poliéster (a.1.1) se describen en EP 0 593 454 B1 en la página 8, renglones 26 a 51, los componentes (a.1.1.2) usados de manera preferida se describen en EP 0 593 454 B1 en la página 8, renglón 52, hasta la página 9, renglón 32. La producción de las resinas poliéstericas (a.1.1) y su neutralización se describen en EP 0 593 454 B1 en la página 9, renglones 33 a 42.

20 Particularmente se usan preferiblemente en calidad de componente (a.1.2) las resinas de poliuretano capaces de diluirse con agua, descritas en EP 0 593 454 B1, página 5, renglón 42 a la página 8, renglón 2. Tales resinas poliuretánicas (a.1.2) pueden obtenerse haciendo reaccionar entre sí

(a.1.2.1) un polioli poliéster y/o poliéter o una mezcla de tales polioles poliéster y/o poliéter,

(a.1.2.2) un poliisocianato o una mezcla de poliisocianatos,

(a.1.2.3) un compuesto que tiene en la molécula al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y al menos un grupo capaz de formar aniones o una mezcla de tales compuestos,

25 (a.1.2.4) opcionalmente al menos un compuesto orgánico que contiene grupos hidroxilo y/o amino con un peso molecular de 40 a 600 Dalton o una mezcla de tales compuestos y

(a.1.2.5) opcionalmente un compuesto que tiene en la molécula al menos un grupo reactivo frente a los grupos isocianato y al menos un grupo de polioxialquileo o una mezcla de tales compuestos

30 y el producto de reacción resultante se neutraliza al menos parcialmente. La resina poliuretánica producida de esta manera tiene preferiblemente un número de ácido según DIN EN ISO 3682 de 10 a 60 mg de KOH/g de fracción no volátil y un número de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 5 a 200, preferentemente 10 a 150 mg de KOH/g de fracción no volátil.

35 Los componentes (a.1.2.1) empleados preferiblemente para la preparación de las resinas poliuretánicas (a.1.2) capaces de diluirse con agua están descritos en EP 0 593 454 B1 en la página 6, renglones 6 a 42, los componentes (a.1.2.2) usados preferiblemente están descritos en EP 0 593 454 B1 en la página 6, renglón 43, hasta la página 7, renglón 13, en cuyo caso de manera particularmente preferida se emplean poliisocianatos a base de isoforondiisocianato y tetrametilxiloldiisocianato, los componentes (a.1.2.3) usados preferiblemente se describen en EP 0 593 454 B1 en la página 7, renglones 14 a 30, los componentes (a.1.2.4) usados preferiblemente se describen en EP 0 593 454 B1 en la página 7, renglones 31 a 53, y los componentes (a.1.2.5) usados preferiblemente se describen en EP 0 593 454 B1 en la página 7, renglones 54 a 58. La preparación de las resinas poliuretánicas (a.1.1) y su neutralización se describen en EP 0 593 454 B1 en la página 7, renglón 59, hasta la página 8, renglón 2.

45 Como componente (a.1.3) pueden usarse resinas de poliacrilato capaces de diluirse con agua, tal como se describen, por ejemplo, en EP 0 593 454 B1. Como componentes (a.1.3) se prefieren resinas de poliacrilato capaces de diluirse con agua que se preparan en presencia de prepolímeros de poliuretano (a.1.3.1) que opcionalmente tienen unidades con enlaces dobles polimerizables.

En una modalidad preferida de la invención, se emplean poliacrilatos (a.1.3) capaces de diluirse con agua, modificados con poliuretano, de acuerdo con la EP 0 787 159 B1.

Tales poliacrilatos (a.1.3) capaces de diluirse en agua, modificados con poliuretano, en una modalidad preferida pueden obtenerse en una primera etapa haciendo polimerizar, en presencia de una solución de un prepolímero de poliuretano

(a.1.3.1), el cual no tiene esencialmente enlaces dobles polimerizables, una mezcla de

5 (a.1.3.a.1) un éster de ácido (met)acrílico esencialmente libre de grupos carboxilo o una mezcla de ésteres de ácido (met)acrílico,

(a.1.3.a.2) un monómero etilénicamente insaturado que tiene al menos un grupo hidroxilo por molécula y está libre esencialmente de grupos carboxilo o una mezcla de tales monómeros y

10 (a.1.3.a.3) un monómero esencialmente libre de grupos carboxilo, diferente de (a.1.3.a.1) y (a.1.3.a.2) o una mezcla de tales monómeros, en cuyo caso el prepolímero de poliuretano

(a.1.3.1) no es una resina de poliuretano reticulada, y a continuación, en una segunda etapa continúa la polimerización después de adicionar una mezcla de

(a.1.3.b.1) un monómero insaturado etilénicamente que porta al menos un grupo carboxilo por molécula o una mezcla de tales monómeros y

15 (a.1.3.b.2) un monómero etilénicamente insaturado esencialmente libre de grupos carboxilo o una mezcla de tales monómeros

después de que al menos 80% en peso de los monómeros adicionados en la primera etapa han reaccionado,

y en una etapa final después de finalizar la polimerización, el poliacrilato modificado con poliuretano (a.1.3) se neutraliza y a continuación se dispersa en agua.

20 Los componentes monoméricos (a.1.3.a.1), (a.1.3.a.2), (a.1.3.a.3), (a.1.3.b.1) y (a.1.3.b.2) se seleccionan de un tipo y cantidad tales que la resina de poliacrilato obtenida a partir de los componentes previamente mencionados presenta un número de ácido según DIN EN ISO 3682 de 20 a 100 mg KOH/g de fracción no volátil y un número de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 5 a 200, preferentemente 10 a 150 mg KOH/g de fracción no volátil. Las partes en peso preferidas de los componentes ya mencionados se describen en EP 0 787 159 B1 en la página 3, renglones 4 a 6.

25 Los componentes (a.1.3.1) empleados preferiblemente para la producción de las resinas de poliacrilato (a.1.3) modificadas con poliuretano, capaces de diluirse en agua, se describen en EP 0 787 159 B1 en la página 3, renglón 38, hasta la página 6, renglón 13, los componentes (a.1.3.a.1) usados preferiblemente se describen en EP 0 787 159 B1 en la página 3, renglones 13 a 20, los componentes (a.1.3.a.2) usados preferiblemente se describen en EP 0 787 159 B1 en la página 3, renglones 21 a 33, los componentes (a.1.3.a.3) usados preferiblemente se describen en EP 0 787 159 B1 en la página 3, renglones 34 a 37, los componentes (a.1.3.b.1) usados preferiblemente se describen en EP 0 787 159 B1 en la página 6, renglones 33 a 39, y los componentes (a.1.3.b.2) usados preferiblemente se describen en EP 0 787 159 B1 en la página 6, renglones 40 a 42.

35 En una modalidad más de la invención, se emplean poliacrilatos (a.1.3) modificados con poliuretano, capaces de diluirse en agua, los cuales se preparan en presencia de prepolímeros de poliuretano (a.1.3.1), que presentan unidades con enlaces dobles polimerizables. Tales polímeros mixtos de injerto y su preparación son conocidos, por ejemplo, de EP 0 608 021 A1, DE 196 45 761 A1, DE 197 22 862 A1, WO 98/54266 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 522 420 A2 y DE 100 39 262 A1.

40 En tal caso, en calidad de poliacrilatos (a.1.3) modificados con poliuretano, capaces de diluirse con agua, a base de polímeros mixtos de injerto, preferentemente se emplean aquellos como los descritos en DE 199 48 004 A1. Simultáneamente se prepara el componente prepolímero de poliuretano (a.1.3.1) haciendo reaccionar entre sí

(1) al menos un prepolímero de poliuretano que contiene al menos un grupo isocianato libre, con

45 (2) al menos un producto de adición que puede obtenerse haciendo reaccionar al menos un etenilarilenoisocianato y al menos un compuesto que contienen al menos dos grupos funcionales reactivos con isocianato, de tal manera que en el producto de adición permanezca al menos un grupo funcional reactivo con isocianato.

Los prepolímeros de poliuretano empleados en el paso (1) de arriba se describen en DE 199 48 004 A1, página 4, renglón 19, hasta la página 8, renglón 4. Los productos de adición preferidos, empleados en el paso (2) de arriba se describen en DE 199 48 004 A1, página 8, renglón 5, hasta la página 9, renglón 40. De preferencia se realiza la polimerización mixta de injerto tal como se describe en DE 199 48 004 A1, página 12, renglón 62, hasta la página 13, renglón 48, con los monómeros descritos en DE 199 48 004 A1, página 11, renglón 30, hasta la página 12, renglón 60. Para el uso en la laca base (A) acuosa, que va a emplearse según la invención, el polímero mixto de injerto (a.1.3) se neutraliza parcial o totalmente, por lo cual una parte o todos los grupos potencialmente aniónicos, es decir los grupos ácidos, se convierten en grupos aniónicos. Agentes de neutralización adecuados se conocen a partir de la DE 44 37 535 A1, página 6, renglones 7 a 16, o de la DE 199 48 004 A1, página 7, renglones 4 a 8.

El contenido de aglutinante (a.1) en la laca base (A) puede variar de manera muy amplia y depende de los requisitos del caso particular. El contenido de (a.1) en la laca base (A), respecto de los sólidos de la laca base (A), se encuentra preferiblemente en 10 a 90 % en peso, principalmente en 15 a 85 % en peso.

El pigmento (a.2) de la laca base (A)

La laca base (A) contiene al menos un pigmento (a.2) que da color o efecto decorativo. El pigmento (a.2) puede seleccionarse preferentemente del grupo que se compone de pigmentos orgánicos e inorgánicos, que dan color, que dan efecto óptico, que dan color y/o efecto óptico, fluorescentes y fosforescentes, principalmente del grupo compuesto por pigmentos orgánicos e inorgánicos, que dan color, que dan efecto óptico, que dan color y efecto óptico, o sus mezclas. El pigmento (a.2) tiene de manera muy particularmente preferida componentes que absorben UV.

Ejemplos de pigmentos adecuados con efecto, que también pueden dar color, son pigmentos de escamas metálicas, tales como bronces de aluminio usuales en el comercio, bronces de aluminio cromados según DE 36 36 183 A1, y bronces de acero inoxidable comercialmente usuales, así como pigmentos no metálicos con efecto tales como, por ejemplo, pigmentos de brillo nacarado y de interferencia, pigmentos de efecto con forma de escamas a base de óxido de hierro, los cuales tienen tonos de colores desde rosado a marrón rojizo o pigmentos de efecto líquidos-cristalinos. De manera complementaria remitimos al lector a Römpf Lexikon Lacke y Druckfarben (Lacas y Tintas de Impresión), editorial Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 176, »Effektpigmente« (Pigmentos con efecto) y páginas 380 y 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« (Pigmentos de mica-óxidos de metal) hasta »Metallpigmente« (Pigmentos de metal), y las solicitudes de patente y las patentes DE 36 36 156 A1, DE 37 18 446 A1, DE 37 19 804 A1, DE 39 30 601 A1, EP 0 068 311 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 inorgánicos adecuados que dan color son pigmentos blancos, tales como blanco de cinc, sulfuro de cinc o litopón; pigmentos negros tales como negro de humo, negro de hierro-manganeso o negro de espinela; pigmentos cromáticos tales como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde cobalto o verde ultramarina, azul cobalto, azul ultramarina o azul manganeso, violeta ultramarina o violeta cobalto y manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfuro seleniuro de cadmio, rojo molibdato o rojo ultramarina; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases espinela y fases 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 cromo o vanadato de bismuto.

Ejemplos de pigmentos orgánicos adecuados que dan color son pigmentos monoazoicos, pigmentos bisazoicos, pigmentos de antraquinona, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina.

De manera complementaria remitimos al lector a Römpf Lexikon Lacke y Druckfarben (Lacas y tintas de impresión), editorial Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 180 y 181, »Eisenblau-Pigmente« (pigmentos de azul hierro) hasta »Eisenoxidschwarz« (negro óxido de hierro), páginas 451 a 453 »Pigmente« (pigmentos) hasta »Pigmentvolumenkonzentration« (concentración de volumen de pigmento), página 563 »Thioindigo-Pigmente« (pigmentos de tioíndigo), página 567 »Titandioxid-Pigmente« (pigmentos de dióxido de titanio), páginas 400 y 467, »Natürlich vorkommende Pigmente« (pigmentos de procedencia natural), página 459 »Polycyclische Pigmente« (pigmentos policíclicos), página 52, »Azomethin-Pigmente« (pigmentos de azometina), »Azopigmente« (pigmentos azoicos), y página 379, »Metallkomplex-Pigmente« (pigmentos de complejo metálico).

Ejemplos de pigmentos fluorescentes y fosforescentes (pigmentos con luminosidad de día) son pigmentos de bis(azometina).

El contenido de los pigmentos (a.2) en la laca base (A) puede variar muy ampliamente y depender en primer lugar de la intensidad de los efectos, principalmente de los efectos ópticos y/o del tono cromático que deba(n) establecerse.

5 Preferentemente, los pigmentos (a.2) están contenidos en la laca base (A) en una cantidad de 0,5 a 60, preferible 0,5 a 45, particularmente preferible 0,5 a 40, muy particularmente preferible 0,5 a 35 y principalmente 0,5 a 30% en peso, respecto de los sólidos de la laca base (A).

Para facilitar su incorporación a la laca base (A), los pigmentos (a.2) se dispersan preferiblemente con al menos un componente arriba descrito del aglutinante (a.1). De manera particularmente preferida, para la dispersión se usa el componente (a.1.2) previamente descrito.

10 De manera particularmente preferida, la laca base (A) contiene al menos un pigmento (a.2.1) que absorben radiación UV. Los pigmentos (a.2.1) absorbentes de radiación UV se seleccionan preferentemente del grupo compuesto por pigmentos de dióxido de titanio y pigmentos de negro de humo.

15 El contenido de pigmentos absorbentes de radiación UV, principalmente de pigmentos de dióxido de titanio y/o negro de humo (a.2.1) en la laca base (A) puede variar y depender de los requisitos del caso individual, principalmente del grado de transmisión de la radiación UV que se provoca por los otros pigmentos en la laca base (A) y/o en las otras capas de la pintura de capas múltiples de la invención. El contenido de pigmento de dióxido de titanio (a.2.1) en la laca base (A) se encuentra preferentemente, respecto de los sólidos de la laca base (A), en 0,1 a 50% en peso, principalmente en 0,5 a 40% en peso. El contenido de pigmento de negro de humo (a.2.1) en la laca base (A), respecto de los sólidos de la laca base (A), se encuentra preferentemente en 0,005 a 5% en peso, principalmente en 0,01 a 2% en peso.

El componente anticorrosivo (a.3) de la laca base (A)

25 El componente anticorrosivo (a.3) tiene una estructura fundamental aromática (GK) con al menos dos ligandos (L1) y (L2) potencialmente aniónicos, mono de, enlazados covalentemente al (GK), con propiedad de donante de electrones, en cuyo caso los ligandos (L1) y (L2) se encuentran en la estructura fundamental aromática (GK) preferiblemente en posiciones 1,2; 1,3; o 1,4; y/o con al menos un sustituyente (SU) enlazado de modo covalente a la estructura fundamental aromática (GK), el cual tiene al menos dos ligandos (L1) y (L2) potencialmente aniónicos, monodentados, enlazados de modo covalente, con propiedad de donante de electrones, en cuyo caso los ligandos (L1) y (L2) se encuentran preferiblemente en las posiciones 1,2; 1,3 o 1,4 en el sustituyente (SU), y los ligandos (L) permiten una buena adhesión sobre el sustrato metálico y pueden formar quelatos con los iones metálicos liberados durante la corrosión del sustrato (respecto de los "Quelatos" compárese Römpp Online, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 2005, capítulo "Quelatos"), y en cuyo caso los ligandos (L) no pierden su propiedad como formadores de quelato durante el curado de la pintura de capas múltiples y preferentemente se desprenden de la estructura fundamental (GK) sólo en fracciones inferiores, principalmente en fracciones de menos de 25% molar respecto de la totalidad de los ligandos (L).

35 Los ligandos (L) inhiben la corrosión por medio de formación de complejos y/o la ocupación de la superficie metálica, reduciendo la proporción de la superficie metálica que está accesible de manera libre para la corrosión, y/o provocan un desplazamiento en el potencial electroquímico de la semi-celda formada en la superficie metálica. Además, el componente (a.3) es capaz adicionalmente de reprimir el desplazamiento del valor de pH del medio acuoso en la interface con el metal por medio de un efecto de amortiguamiento o búfer, el cual es necesario para la corrosión.

40 Las estructuras fundamentales aromáticas (GK) preferidas B para el componente (a.3) son compuestos aromáticos de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub>, tal como principalmente bencenos y naftalenos, y heteroaromáticos con 5 a 10 átomos en el sistema aromático tal como, principalmente, piridina, pirimidina, pirazoles, pirroles, tiofenos, furanos, benzimidazoles, benzotiazoles, benzotriazoles, benzoxazoles, quinolinas, isoquinolinas, indanos, indenos, benzopironas, así como particularmente preferible triazinas o combinaciones de las estructuras fundamentales previamente mencionadas, en cuyo caso una primera estructura fundamental (GK1) puede presentar otra u otras más estructuras fundamentales (GKn) en calidad de sustituyentes.

50 Los ligandos (L1) se seleccionan preferiblemente del grupo de hidroxilo, tiol y/o amino, así como de los grupos éter y/o tioéter, en cuyo caso otros grupos con pares de electrones libres, en calidad de ligandos (L2), principalmente se encuentran en posición 1,2, posición 1,3 y/o posición 1,4, tales como principalmente grupos hidroxilo, tiol y/o amino y/o grupos carbonilo, tiocarbonilo y/o imino y/o heteroátomos en la estructura fundamental (GK), tales como principalmente átomos de nitrógeno y oxígeno, y/o grupos carbeno y/o acetileno. Además, en la estructura fundamental aromática (GK) están preferiblemente sustituyentes (SU) enlazados de modo covalente, los cuales presentan al menos dos ligandos (L1) potencialmente aniónicos, monodentados, enlazados de modo covalente, seleccionados del grupo de hidroxilo, tiol y/o amino, así como grupos éter y/o tioéter, y como ligandos (L2) otros grupos con pares de electrones libres, tales como principalmente grupos hidroxilo, tiol y/o amino y/o grupos



carbonilo, tiocarbonilo y/o imino, en cuyo caso los ligandos (L1) y (L2) se encuentran preferiblemente en la posición 1,2, posición 1,3 o posición 1,4 en el sustituyente (SU).

5 En otra modalidad preferida de la invención, los ligandos previamente mencionados (L1) y (L2) se encuentran dispuestos en posición 1,2, posición 1,3 y/o posición 1,4 tanto en la estructura fundamental aromática (GK) como también en el sustituyente (SU).

10 Componentes (a.3) particularmente preferidos son anilinas sustituidas en la posición 1,2 con grupos carbonilo o, principalmente, fenoles y/o tiofenoles que opcionalmente pueden tener otros sustituyentes, o aromáticos con sustituyentes alcoxi los cuales portan otro grupo hidroxilo o mercapto en posición 2 o 3, tales como, muy preferentemente, 2-metoxifenoles o -tiofenoles opcionalmente sustituidos, los cuales pueden tener además un grupo aldehído o un grupo ceto en posición 3 o 4, 2-hidroxifenilmetilcetona o 2-mercaptofenilmetilcetona opcionalmente substituida, o trifeniltriazina opcionalmente substituida, la cual porta un residuo de alcoxi en al menos un sustituyente fenilo y dicho residuo tiene otro grupo hidroxilo o mercapto en posición 2 o 3.

15 Si es necesario, el componente (a.3) puede modificarse de modo hidrofílico de manera conocida. Para este propósito, principalmente, se introducen sustituyentes adicionales iónicos y/o no iónicos en la estructura fundamental (GK) y/o en el sustituyente (SU). En el caso de sustituyentes aniónicos adicionales estos son principalmente se fenolato, carboxilato, fosfonato o fosfato, tiolato, sulfonato y/o sulfato, en caso de sustituyentes catiónicos adicionales grupos amonio, sulfonio y/o fosfonio, así como en el caso de grupos no iónicos adicionales sustituyentes oligo- o polialcoxilados, de modo particularmente preferido etoxilados, en cuyo caso estos sustituyentes también pueden fungir como ligandos (Ln) adicionales.

20 El componente (a.3) está contenido en la laca base (A) en cantidades de 0,1 a 20, preferible de 0,2 a 10, particularmente preferible de 0,5 a 5% en peso, cada caso respecto del peso total de la laca base (A).

Los otros componentes y la preparación de la laca base (A)

25 En otra modalidad de la invención, la laca base (A) contiene un componente de talco (a.4). El contenido de talco (a.4) puede variar de forma muy amplia y depende de los requisitos del caso individual. El contenido de (a.4), respecto de los sólidos de la laca base (A), se encuentra preferentemente en 0,1 a 5% en peso, principalmente 0,5 a 2% en peso. Además, la laca base (A) pueden contener al menos un aditivo (a.5) habitual y conocido en cantidades efectivas. El aditivo (a.5) o los aditivos (a.5) se selecciona(n) preferentemente del grupo que se compone de diferentes agentes de reticulación; de aglutinantes oligoméricos y poliméricos distintos de los aglutinantes (a.1); de pigmentos orgánicos e inorgánicos, coloreados, transparentes, opacos, materiales de carga y nanopartículas, solventes orgánicos, materiales desecantes, agentes de anti-precipitación, absorbentes de UV, protectores frente a la luz, trampas de radicales, agentes de purga de aire, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, antiespumantes, emulsionantes, humectantes, promotores de adhesión, agentes de control de flujo, adyuvantes para la formación de película, así como aditivos de control de reología y agentes ignífugos, distintos de los componentes (a.2) a (a.4).

35 Ejemplos de aditivos (a.5) adecuados se describen en la solicitud alemana de patente DE 199 48 004 A 1, página 14, renglón 32, hasta la página 17, renglón 5, en cuyo caso las resinas amino plásticas están contenidas preferiblemente como agente de reticulación preponderante o único en la laca base (A) en las cantidades descritas en la DE 199 48 004 A1, página 16, renglones 6 a 14, desde 0,1 a 30, preferiblemente 0,3 a 20, de modo particularmente preferido 0,5 a 10% en peso, cada caso respecto del peso total de la laca base (A).

40 La preparación del producto de recubrimiento de acuerdo con la invención no tiene particularidades desde el punto de vista metodológico, sino que preferentemente se efectúa mezclando los componentes descritos previamente y homogeneizando las mezclas resultantes con ayuda de procedimientos de mezcla y aparatos habituales y conocidos tales como, principalmente, tanques con agitación, molinos con mecanismos de agitación, Ultraturrax, disolventes en la línea, mezcladores estáticos, dispersores de rueda dentada, boquillas de liberación de presión y/o microfluidizantes.

La aplicación de las pinturas de capas múltiples de la invención

50 Si bien la pintura de capas múltiples de la invención puede aplicarse con ayuda de todos los métodos usuales y conocidos para la aplicación de materiales de recubrimiento líquidos, para el método de la invención para preparar las pinturas de capas múltiples es ventajoso si la laca base (A) se aplica con ayuda de la aplicación por aspersión electrostática (ESTA), preferentemente con campanas de alta rotación. La laca base (A) se aplica preferentemente en un espesor de capa mojada tal que después de curada la capa de laca resultante de la laca base (A) da lugar a un espesor de capa seca de 6 a 25 µm, preferiblemente 7 a 20 µm, particularmente preferible 8 a 18 µm.

5 En el proceso preferido para la producción de pinturas de capas múltiples, la laca base (A) se recubre inmediatamente con la laca base (B) acuosa preferiblemente, curada térmicamente. De modo particularmente preferido, la capa de laca base del producto de recubrimiento según la invención primero se ventila o se seca, pero en tal caso no cura obscura sólo parcialmente, y a continuación se recubre con la laca base (B) preferiblemente acuosa, que cura térmicamente.

La laca base (B) acuosa, que cura térmicamente, es preferentemente una laca base acuosa habitual y conocida, tal como se conoce, por ejemplo, de la solicitud de patente WO 2005/021168, página 24, renglones 11 a 28.

10 En una forma de realización particularmente preferida de la invención, la laca base acuosa (B), tal como la laca base (A), contiene al componente (a.3) en cantidades de 0,1 a 20, preferible de 0,2 a 10, particularmente preferible de 0,5 a 5% en peso, cada caso respecto del peso total de la laca base (B).

15 Si bien la laca base (B) puede aplicarse con ayuda de todos los métodos habituales y conocidos para la aplicación de materiales de recubrimiento líquidos, para el proceso de la invención es ventajoso si se aplica con ayuda de la alta rotación de ESTA. Preferentemente se aplica en un espesor de capa mojada tal que después de curada, la capa de laca base (B) resultante da lugar a un espesor de capa seca de 4 a 25  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 5 a 15  $\mu\text{m}$ , particularmente preferible de 6 a 10  $\mu\text{m}$ . La laca base (A) y la laca base (B) preferentemente se aplican con un espesor de capa mojada tal que después de curada, resulta un espesor de capa seca total de la laca base (A) y la laca base (B) total de 10 a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 12 a 35  $\mu\text{m}$ , particularmente preferible 14 a 28  $\mu\text{m}$ .

20 Las pinturas de capas múltiples preferidas de la invención se producen aplicando sucesivamente la laca base (A), preferiblemente al menos una laca base (B) preferentemente acuosa, que cura térmicamente, y al menos un barniz (C)

(i) sobre un sustrato no imprimado,

(ii) preferentemente sobre un sustrato recubierto con al menos una imprimación (G) no curada o sólo parcialmente curada o

(iii) particularmente preferible sobre un sustrato recubierto con al menos una imprimación (G) totalmente curada

25 y curado conjunto

(a) de las capas mojadas resultantes de la laca base (A), la laca base (B) y el barniz (C) o

(b) de las capas mojadas resultantes del producto de recubrimiento de la invención, de la laca base (B) y del barniz (C) así como de opcionalmente la imprimación (G) no curada o sólo parcialmente curada.

30 Procesos de este tipo se conocen, por ejemplo, de la solicitud alemana de patente DE 44 38 504 A 1, página 4, renglón 62, hasta la página 5, renglón 20, y página 5, renglón 59, hasta la página 6, renglón 9, así como de la solicitud alemana de patente DE 199 48 004 A 1, página 17, renglón 59, hasta la página 19, renglón 22, y página 22, renglones 13 a 31, conjuntamente con la tabla 1, página 21.

35 En el proceso preferido según la invención, el recubrimiento compuesto por la laca base (A) o preferiblemente por la laca base (B) se recubre inmediatamente con el barniz (C). O primero se ventila o se seca, pero no se cura; o se cura sólo parcialmente, y a continuación se recubre con el barniz (C).

40 El barniz (C) es un material de recubrimiento transparente, principalmente ópticamente transparente, que cura térmicamente y/o con radiación actínica. Como barnices (C) se consideran todos los barnices habituales y conocidos monocomponentes (1K), bicomponentes (2K) o multicomponentes (3K, 4K), barnices en polvo, barnices de lodo polvo o barnices que curan con UV. El barniz (C) seleccionado para el proceso de la invención se aplica por medio de métodos de aplicación, habituales y conocidos, que se adaptan al estado de agregación (líquido o polvo) del barniz (C). Barnices y métodos adecuados para su aplicación son conocidos, por ejemplo, de la solicitud de patente WO 2005/021168, página 25, renglón 27, hasta la página 28, renglón 23.

45 Los sustratos pueden estar compuestos de los más diversos materiales y combinaciones de materiales. Preferentemente están compuestos, al menos parcialmente, de metales, en cuyo caso espacialmente junto a los sustratos metálicos pueden estar dispuestos sustratos plásticos, tal como es el caso, por ejemplo, en casos de componentes plásticos que se unen a la carrocería metálica.

De una manera muy particularmente preferida, los sustratos están compuestos de metales, principalmente de aceros.

Los sustratos pueden tener los propósitos más diversos de uso. Preferentemente, los sustratos son carrocerías de vehículos automotores, principalmente automóviles, motocicletas, camiones y buses y partes de los mismos; de piezas industriales pequeñas; bobinas, contenedores y artículos de demanda cotidiana. Principalmente, los sustratos son carrocerías de automóviles y partes del mismo.

5 Como imprimación (G) pueden usarse todas las imprimaciones inorgánicas y/u orgánicas conocidas *per se*, principalmente para metal o plástico. Como imprimación (G) se usan preferentemente pinturas electrodepositadas, habituales y conocidas. Las pinturas electrodepositadas (G) se producen de manera habitual y conocida a partir de pinturas electrodepositadas de modo electroforético, principalmente catódico. Las capas de pintura electrodepositadas (G) resultantes curan térmicamente de preferencia antes de la aplicación de la laca base (A).  
10 Pero también pueden secarse solamente y en ese caso no curar sólo parcialmente, después de lo cual curan conjuntamente con las otras capas del producto de recubrimiento de la invención, preferiblemente la laca base (B) y el barniz (C).

15 En el proceso preferido de acuerdo con la invención las capas aplicadas de laca base (A), laca base (B) y barniz (C) se curan térmicamente de manera conjunta. Siempre que el barniz (C) también pueda curarse con radiación actínica, se efectúa además un curado posterior mediante exposición a radiación actínica. Siempre que la imprimación (G) aún no haya curado, esta curará en este paso del proceso.

20 Después de cierto tiempo de reposo, denominado como tiempo de evaporación, el curado también puede efectuarse opcionalmente durante y después de la aplicación de la imprimación, de la laca base (A), de la laca base (B) así como finalmente del barniz (C). El tiempo de reposo puede tener una duración de 30 segundos a 2 horas, preferentemente 1 minuto a 1 hora y principalmente 1 a 45 minutos. Sirven, por ejemplo, para el flujo y la desgasificación de las capas de laca o para la evaporación de los componentes volátiles. El tiempo de reposo puede mantenerse y/o abreviarse aplicando temperaturas elevadas de hasta 90 °C y/o mediante una humedad del aire reducida < 10 g de agua /kg de aire, principalmente < 5 g/kg de aire, siempre y cuando no surjan daños o modificaciones en las capas de laca como, por ejemplo, una reticulación completa precoz.

25 El curado térmico no tiene peculiaridades metódicas, sino que se efectúa según métodos usuales y conocidos como calentamiento en un horno de aire forzado o irradiación con lámparas de infrarrojo. En este caso, el curado térmico también puede efectuarse por etapas. Otro método de curado preferido es el curado con infrarrojo cercano (radiación NIR). De modo particularmente preferido se aplica un método en el que el componente agua se elimina rápidamente de las capas mojadas. Métodos adecuados de este tipo se describen, por ejemplo, por Roger Talbert en Industrial Paint & Powder, 04/01, páginas 30 a 33, »Curing in Seconds with NIR« (Curado en segundos con NIR), o en Galvanotechnik (Tecnología de galvanización), volumen 90 (11), páginas 3098 a 3100, »Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- y Pulverlacken« (Tecnología de pintura, secado con NIR en segundos de lacas líquidas y en polvo).

35 De manera ventajosa, el curado térmico se efectúa a una temperatura de 50 a 170, particularmente preferible de 60 a 165 y principalmente de 80 a 150 °C durante un tiempo de 1 minuto hasta 2 horas, particularmente preferible 2 minutos hasta 1 hora y principalmente de 3 a 45 minutos.

40 Las pinturas resultantes son de una calidad sobresaliente para automóviles. Adicionalmente a la resistencia extraordinaria frente al impacto de piedras, tienen una adhesión excelente sobre la imprimación (G) y las capas de pintura subsiguientes, así como, en particular, una resistencia sobresaliente frente a la infiltración corrosiva y a la corrosión con ampollas del sistema de múltiples capas, que resulta de ésta, en la proximidad de sitios pulidos, tal como se generan principalmente por el impacto de piedras.

## Ejemplos

### Ejemplo de preparación 1: solución acuosa de resina poliéstericas (a.1.1)

45 El poliéster (a.1.1) fue preparado a partir de 898 partes en peso de neopentilglicol, 946 partes en peso de hexan-1,6-diol, 570 partes en peso de anhídrido de ácido hexahidroftálico, 2107 partes en peso de un ácido graso oligomérico (Pripol®1012, de la empresa Uniqema, contenidos de dímeros de al menos 97 % en peso, contenido de trímeros máximo 1 % en peso, contenido de monómeros máximo trazas o vestigios) y 946 partes en peso de anhídridos de ácido trimelítico en un solvente corriente; el poliéster (a.1.1) con un número ácido de acuerdo con DIN EN ISO 3682 de 32 mg KOH / g de las partes no volátiles y un número de hidroxilo de acuerdo con DIN EN ISO 4629 de 72 mg KOH / g de la fracción no volátil, se lleva a agua desionizada con ayuda de dimetiletanolamina se ajusta a un valor de pH de 7,6 y con más agua desionizada a una fracción de componentes no volátiles de 60,0 % en peso.

### Ejemplo de preparación 2.1: primera dispersión acuosa de poliuretano (a.1.2.1)

Se prepara un precursor de poliéster a partir de 2017 partes en peso de hexan-1,6-diol, 1074 partes en peso de ácido isoftálico y 3627 partes en peso de un ácido graso oligomérico (Pripol®1012, Uniqema, contenido de dímeros de al menos 97 % en peso, contenido de trímeros máximo de 1% en peso, contenido de monómeros máximo de trazas) en un solvente corriente; el pre producto de poliéster tiene un número ácido de acuerdo con DIN EN ISO 3682 de 3 mg KOH/g de la fracción no volátil y un número de hidroxilo de acuerdo con DIN EN ISO 4629 de 73 mg KOH / g de la fracción no volátil y se ajusta a una fracción no volátil de 73,0 % en peso. 1891 partes en peso del precursor de poliéster se calentaron en un solvente corriente con 113 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico, 18 partes en peso de neopentilglicol y 517 partes en peso de isoforondiisocianato, y la reacción se realizó hasta un contenido de isocianato de 0,8 % en peso, respecto de la masa inicial. Después, se adicionaron 50 partes en peso de trimetilolpropano y se revolvió hasta que ya no eran detectables grupos isocianato libres. El poliuretano con un número ácido de acuerdo con DIN EN ISO 3682 de 25 mg KOH / g de fracción no volátil se llevó a agua desionizada, se eliminó el solvente y se ajustó con más agua desionizada, así como con dimetiletanolamina, a un valor de pH de 7,2 y a una fracción de componentes no volátiles de 27,0 % en peso.

#### **Ejemplo de preparación 2.2: segunda dispersión acuosa de poliuretano (a.1.2.2)**

A partir de 1173 partes en peso de neopentilglicol, 1329 partes en peso de hexan-1,6-diol, 2469 partes en peso de ácido isoftálico y 1909 partes en peso de un ácido graso oligomérico (Pripol®1012, Uniqema, contenido de dímeros de al menos 97% en peso, contenido de trímeros máximo de 1 % en peso, contenido de monómeros máximo de trazas), en un solvente corriente, se preparó un precursor de poliéster con un número ácido de acuerdo con DIN EN ISO 3682 de 3 mg KOH/g de fracción no volátil y un número de hidroxilo de acuerdo con DIN EN ISO 4629 de 75 mg KOH / g de fracción no volátil y se ajustó a una fracción no volátil de 74,0 % en peso. 2179 Partes en peso del precursor de poliéster se calentaron en un solvente corriente con 137 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico, 24 partes en peso de neopentilglicol y 694 partes en peso de m-tetrametilxilendiisocianato (m-TMXDI; TMXDI® (Meta), empresa Cytec Ind.) y la reacción se realizó hasta un contenido de isocianato de 1,35 % en peso, respecto de la masa inicial total. Después se adicionaron 111 partes en peso de trimetilolpropano y se revolvió hasta que ya no fueron detectables grupos libres de isocianato. El poliuretano con un número ácido de acuerdo con DIN EN ISO 3682 de 25 mg KOH / g de fracción no volátil se llevó a agua desionizada, se eliminó el solvente y con más agua desionizada, así como dimetiletanolamina se ajustó a un valor de pH de 7,4 y a una fracción de componentes no volátiles de 31,5 % en peso.

#### **Ejemplo de preparación 3: Dispersión acuosa de un poliacrilato modificado con poliuretano (a.1.3)**

A partir de 922 partes en peso de neopentilglicol, 1076 partes en peso de hexan-1,6-diol, 1325 partes en peso de ácido isoftálico y 3277 partes en peso de un ácido graso oligomérico (Pripol®1012, Uniqema, contenido de dímeros de al menos 97% en peso, contenido de trímeros máximo de 1 % en peso, contenido de monómeros máximo de trazas), en un solvente corriente, se preparó un precursor de poliéster con un número ácido de acuerdo con DIN EN ISO 3682 de 3 mg KOH/g de fracción no volátil y un número de hidroxilo de acuerdo con DIN EN ISO 4629 de 78 mg KOH / g de fracción no volátil y se ajustó a una fracción no volátil de 73,0 % en peso. 4085 partes en peso del pre producto de poliéster se calentaron en un solvente corriente con 186 partes en peso de neopentilglicol y 1203 partes en peso de m-tetrametilxilendiisocianato (TMXDI® (Meta), Cytec Ind.) y la reacción se realizó hasta un contenido de isocianato de 1,65 % en peso, respecto de la masa total inicial. Después se adicionaron 214 partes en peso de dietanolamina (2,2'-iminobis-etanol) y se revolvió hasta que ya no fueron detectables grupos libres de isocianato. El precursor de poliuretano con un número ácido de acuerdo con DIN EN ISO 3682 de 0,1 mg KOH / g de fracción no volátil y un número hidroxilo de acuerdo con DIN EN ISO 4629 fue de 49 mg KOH / g de fracción no volátil se ajustó con un solvente corriente a una fracción no volátil de 59,5 % en peso. En presencia de 1017 partes en peso del precursor de poliuretano, en una primera etapa, en un solvente corriente, se polimerizó una mezcla de 1369 partes en peso acrilato de n-butilo, 919 partes en peso acrilato de hidroxietilo, 581 partes en peso de metacrilato de ciclohexilo y 509 partes en peso de estireno usando iniciadores corrientes para la polimerización por radicales libres. Después, en una segunda etapa, una mezcla de 273 partes en peso de acrilato de n-butilo, 184 partes en peso de acrilato de hidroxietilo, 116 partes en peso de metacrilato de ciclohexilo, 225 partes en peso de ácido acrílico y 102 partes en peso de estireno usando iniciadores corrientes para la polimerización por radicales libres. El poliacrilato modificado con poliuretano, con un número ácido de acuerdo con DIN EN ISO 3682 de 33,5 mg KOH / g de fracción no volátil, se llevó a agua desionizada y se ajustó a un pH de 7,4 y a una fracción de componentes no volátiles de 35,5% en peso con dimetiletanolamina.

#### **Ejemplo de preparación 4: La preparación de la laca base (A)**

15,0 partes en peso de una pasta de un silicato de sodio-aluminio con estructura de capas, de la empresa Laporte, (al 3% en agua) se mezclaron con 25,0 partes en peso de la dispersión acuosa del poliuretano (a.1.2.1) de acuerdo con el ejemplo de preparación 2.1, 3,0 partes en peso de la solución acuosa de la resina poliésterica (a.1.1) de acuerdo con el ejemplo de preparación 1, 3,3 partes en peso de butilglicol, 4,8 partes en peso de una resina de melamina comercialmente usual (Cymel 327 de la empresa Cytec), 0,3 partes en peso de una solución de neutralización (dimetiletanolamina al 10% en agua), 4,0 partes en peso de la dispersión del poliacrilato modificado con poliuretano (a.1.3) de acuerdo con el ejemplo de preparación 3, 2,7 partes en peso de isopropanol, 2,4 partes en

5 peso de etilhexanol, 0,6 partes en peso de catalizador Nacure 2500 (ácido para-toluenosulfónico 25% en isopropanol), 10 partes en peso de una pasta de negro de humo (dispersión de 10% de negro de humo en la dispersión acuosa del poliuretano (a.1.2.2) de acuerdo con el ejemplo de preparación 2.2), 14 partes en peso de una pasta blanca (dispersión de 50% de dióxido de titanio en la dispersión acuosa del poliuretano (a.1.2.2) de acuerdo con el ejemplo de preparación 2.2), 5,4 partes en peso de agua desionizada, 1,2 partes en peso de una mezcla 1:1 de un espesante de poliuretano (Nopco DSX 1550 de la empresa Henkel) con butilglicol, 6,3 partes en peso de agua desionizada y 2,0 partes en peso del inhibidor de corrosión (a.3.x), en cuyo caso se emplearon los siguientes compuestos:

(a.3.1.): 2-Hidroxiacetofenona (fabricante Merck)

10 (a.3.2.): Vanilina (3-metoxi-4-hidroxibenzaldehído, fabricante Merck)

(a.3.3.): Tinuvina 400 (N,N'-bis(2,4-dimetil)fenil-N"-2-metil-4-gliceril-3-dodecanil-triazina, fabricante Ciba)

A continuación, la laca base se ajusta con un reómató comercialmente usual a una viscosidad de aspersion de 90-100 mPas /1000s<sup>-1</sup>.

**Ejemplos 1 a 3: la producción de las pinturas de capas múltiples de la invención y su ensayo**

15 Para los ejemplos 1 a 3 se usó la laca base (A) de acuerdo con el ejemplo de preparación 4 que contienen materiales anticorrosivos (a.3.1) a (a.3.3), una laca base acuosa (B) (laca base acuosa metálica Black Sapphire de la empresa BASF Coatings AG), que también contiene los respectivos componentes (a.3.1) a (a.3.3) en una fracción de 2 % en peso, respecto de la laca base (B), y un barniz monocomponente comercialmente usual (C) (Protect 2 de la empresa Dupont).

20 Para el ejemplo comparativo C1 se usó la laca base (A) de acuerdo con el ejemplo de preparación 4 así como la laca base (B) precedente (laca base metálica acuosa Black Sapphire de la empresa BASF Coatings AG) respectivamente sin el componente (a.3.x).

25 Como sustratos se utilizaron paneles de prueba de acero galvanizado con 20 x 20 cm, los cuales estaban recubiertos con una pintura electrodepositada usual y conocida en calidad de imprimación (G), con un espesor de capa seca de 20 µm.

30 En el caso de los ejemplos 1 3 y del ejemplo comparativo C1, primero que todo se aplicó la laca base (A) de acuerdo con el ejemplo de preparación 5 mediante aplicación por aspersion electrostática (ESTA) en un espesor de capa mojada tal, que después de curar resultó un espesor de capa seca de 15 µm. La capa resultante de la laca base (A) se ventiló durante 4 minutos y a continuación se recubrió con la laca base acuosa (B) mediante aplicación por aspersion neumática con un espesor de capa mojada tal, que después de curar resultó un espesor de capa seca de 7 µm. Las capas de laca compuestas de la laca base (A) y la laca base (B) se secaron durante 10 minutos a 80 °C. Después, se aplicó el barniz (C) con un espesor de capa mojada tal, que después de curar resultó un espesor de capa seca de 40 µm. La capa de barniz (C) se ventiló durante 5 minutos. A continuación, las capas de laca base (A), laca base (B) y barniz (C) curaron en un horno de aire forzado a 130 °C durante 30 minutos.

35 La adhesión de la capa de laca base (A) a la imprimación (G) que yace debajo, así como a la capa de laca base (B) que yace por encima es excelente.

El daño de los paneles de prueba (simulación de impacto de piedras) se efectuó de acuerdo con el siguiente método:

40 Los especímenes a prueba recién pintados tuvieron que reposar después del último procedimiento de pintura al menos 48 horas a temperatura ambiente antes de ser bombardeados.

45 El bombardeo de los especímenes a prueba se efectuó con un aparato de ensayo de facto de piedras tipo 508 de la empresa Erichsen de acuerdo con la DIN 55996-1. Sobre el tubo de paso del aparato de ensayo de impacto de piedras se extendió con un tubo de aluminio (diámetro interno de 3,4 cm, de una longitud de 26,3 cm en la parte de arriba así como 27,8 cm en la parte de abajo y una distancia de 2,0 - 2,3 cm del espécimen a prueba (la longitud del segmento de tubo debe adaptarse al respectivo aparato de prueba de impacto de piedras) a fin de dirigir el bombardeo de una manera definida y objetiva a un área superficie circular delimitada. Se bombardeó con 50 g de material abrasivo fundido, diamante 4-5 mm, de la empresa Eisenwerk Würth GmbH, Bad Friedrichshall, a una presión de 2 bar. A fin de prolongar el tiempo de bombardeo a aproximadamente 10 segundos, el material abrasivo se introdujo lentamente al aparato de bombardeo de piedras en funcionamiento.

## ES 2 467 700 T3

Después de la exposición en la simulación de impacto de piedras, las muestras se sometieron a un ensayo de cambio de clima KWT de acuerdo con las instrucciones de la VDA (Asociación Alemana de Fabricantes de Autos) 621-415 (febrero de 1982), en cuyo caso los especímenes a prueba pasaron 15 ciclos semanales y donde un ciclo semanal estaba estructurado de la siguiente manera:

5 Lunes:

Ensayo de niebla de aspersion salina de acuerdo con DIN ISO 9227

Martes a viernes:

Condiciones climáticas constantes a 40 °C de acuerdo con DIN ISO 6270-2KK

Sábado y domingo:

10 Regeneración a 23 °C y humedad relativa del aire de 50%

La tasa de incremento dada por la corrosión en el área originalmente dañada por impacto de piedras fue determinada mediante análisis de imagen. Después de 9 semanas se calculó la tasa semanal promedio del incremento.

15 En la tabla 1 se encuentran los resultados recopilados. Puede verse que cuando se usan los componentes de la invención (a.3) el resultado es una reducción distintiva en el incremento dado por la corrosión en el área dañada entre las muestras expuestas a impacto de piedras simulado.

Tabla 1: Resultados del ensayo del cambio de condiciones climáticas (KWT)

| Componente (a.3)    |                      | KWT: incremento del área dañada en % por semana |
|---------------------|----------------------|---|
| (a.3.1)             | 2-Hidroxiacetofenona | 1,700   |
| (a.3.2)             | Vanilina             | 1,300   |
| (a.3.3)             | Tinuvina 400         | 1,200   |
| Ejemplo comparativo | -----                | 2,300   |

**REIVINDICACIONES**

1. Pinturas de capas múltiples que dan color y/o efecto, las cuales se encuentran superpuestas una sobre otra en este orden:

(1) al menos una primera pintura de base compuesta de laca base (A),

5 (2) preferiblemente una segunda pintura de base, que da color y/o efecto, compuesta de laca base (B) y

(3) al menos una pintura transparente compuesta de barniz (C)

caracterizadas porque la laca base (A) que forma la primera pintura de base contiene

(a.1) al menos un aglutinante,

(a.2) al menos un pigmento que da color o efecto y

10 (a.3) al menos un componente anticorrosivo de bajo peso molecular,

con una estructura fundamental aromática (GK), la cual tiene al menos dos ligandos (L1) y (L2) potencialmente aniónicos, mono dentados, enlazados de modo covalente a (GK), con propiedad de donante de electrones, y/o

15 sustituyentes (SU) enlazados de modo covalente a la estructura fundamental aromática (GK), los cuales presentan al menos dos ligandos (L1) y (L2) potencialmente aniónicos, mono dentados, enlazados de modo covalente, y los cuales tienen propiedad de donante de electrones,

en cuyo caso los ligandos (L1) y (L2) todavía son capaces de formar complejos después de curada térmicamente la pintura de capas múltiple.

20 2. Pintura de capas múltiples de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque en el caso del componente (a.3) los ligandos (L1) y (L2) se encuentran en la estructura fundamental aromática (GK) preferiblemente en la posición 1,2, la posición 1,3 o la posición 1,4, y/o porque los ligandos (L1) y (L2) en el sustituyente (SU), que tiene propiedad de donante de electrones, en cuyo caso los ligandos (L1) y (L2) se encuentran entre sí preferiblemente en la posición 1,2, la posición 1,3 o la posición 1,4.

25 3. Pintura de capas múltiples de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque la estructura fundamental (GK) para el componente (a.3) se selecciona del grupo de aromáticos de C<sub>6</sub> a C<sub>14</sub> tales como, principalmente, bencenos y naftalenos, y heteroátomos con 5 a 10 átomos en el sistema aromático tales como, principalmente, piridina, pirimidina, pirazoles, pirroles, tiofenos, furanos, bencimidazoles, benzotiazoles, benzotriazoles, benzoxazoles, quinolinas, isoquinolinas, indanos, indenos, benzopironas, así como particularmente preferibles triazinas, en cuyo caso una primera estructura fundamental (GK1) puede tener una o varias otras estructuras fundamentales (GKn) en calidad de sustituyentes.

30 4. Pintura de capas múltiples de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque los ligandos (L1) se seleccionan del grupo de los grupos hidroxilo, tiol y/o amino, así como de los grupos éter y/o tioéter, y porque, principalmente en posición 1,2, posición 1,3 y/o posición 1,4, preferiblemente, como ligandos (L2) se encuentran otros grupos con pares de electrones libres tales como, principalmente, grupos hidroxilo, tiol y/o amino y/o carbonilo, tiocarbonilo y/o imino y/o heteroátomos en la estructura fundamental (GK) tales como, principalmente, 35 átomos de nitrógeno y oxígeno, y/o grupos carbeno y/o acetileno, y/o porque en la estructura fundamental aromática (GK) se encuentran dispuestos, enlazados de modo covalente, sustituyentes (SU) con ligandos (L1) seleccionados del grupo de los grupos hidroxilo, tiol y/o amino, así como grupos éter y/o tioéter y con ligandos (L2) hay otros grupos con pares de electrones libres tales como, principalmente, grupos hidroxilo, tiol y/o amino y/o carbonilo, tiocarbonilo y/o imino, en cuyo caso los ligandos (L1) y (L2) se encuentran preferiblemente en la posición 1,2, la 40 posición 1,3 o la posición 1,4 en el sustituyente (SU).

5. Pintura de capas múltiples de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la laca base (A) es una laca base acuosa.

45 6. Pintura de capas múltiples de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque como aglutinante (a.1) se emplean combinaciones de al menos 2 componentes seleccionados de resinas poliéstericas (a.1.1) preferiblemente capaces de diluirse con agua, resinas de poliuretano (a.1.2) preferiblemente capaces de diluirse con agua y/o resinas de poliacrílicas (a.1.3) preferiblemente capaces de diluirse con agua.

7. Método para la preparación de pinturas de capas múltiples, el cual comprende
- (1) al menos una primera pintura de base compuesta de laca base (A) de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6,
  - (2) preferiblemente una segunda pintura de base, que da color y/o efecto, compuesta de laca base (B) y
  - (3) al menos una pintura transparente compuesta de barniz (C)
- 5 aplicando las lacas base (A) y (B) y opcionalmente el barniz (C)
- (i) sobre un sustrato no imprimado,
  - (ii) preferentemente sobre un sustrato recubierto con al menos una imprimación (G) no curada o curada sólo parcialmente o
  - 10 (iii) de modo particularmente preferido sobre un sustrato recubierto con al menos una imprimación (G) completamente curada,
- y curado conjunto de las capas mojadas compuestas de laca base (A), laca base (B) y opcionalmente del barniz (C), así como opcionalmente de la imprimación (G) no curada.
8. Método para la preparación de pinturas de capas múltiples de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada porque las lacas base (A) y (B) se aplican con un espesor de capa mojada tal, que después de curada resulta espesor de capa seca de la laca base (A) y de la laca base (B) en total de 10 a 50  $\mu\text{m}$ .
- 15
9. Método para la preparación de pinturas de capas múltiples de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizada porque la laca base (A) se aplica con un espesor de capa mojada tal, que después de curada resulta un espesor de capa seca de la laca base (A) de 6 a 25  $\mu\text{m}$ .
10. Método para la preparación de pinturas de capas múltiples de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizada porque la laca base (B) se aplica con un espesor de capa mojada tal, que después de curada resulta un espesor de capa seca de la laca base (B) de 4 a 25  $\mu\text{m}$ .
- 20