

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 693**

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 10700303 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2393611**

54 Título: **Agente de revestimiento para esmaltados resistentes a la corrosión**

30 Prioridad:

05.02.2009 DE 102009007632

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

02.07.2014

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 2 472 693 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).

DESCRIPCION

Agente de revestimiento para esmaltados resistentes a la corrosión

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a agentes de revestimiento para esmaltados resistentes a la corrosión, en especial para esmaltados de varias capas colorantes y/o generadores de efecto.

Estado de la técnica

10 Los automóviles modernos presentan habitualmente esmaltados de varias capas colorantes y/o generadores de efecto. Por regla general, estos esmaltados de varias capas comprenden un esmaltado por electroinmersión, un esmaltado de relleno, una imprimación protectora de grava o capa funcional, un esmaltado de base colorante y/o generador de efecto, y un esmaltado transparente. Los esmaltados de varias capas se obtienen preferentemente con ayuda de los denominados procedimientos húmedo en húmedo, en los que se aplica una capa de esmalte transparente sobre una capa de esmalte de base desecada, no endurecida, tras lo cual se endurecen conjuntamente por vía térmica al menos capa de esmalte de base y capa de esmalte transparente. En este procedimiento se puede incluir también la obtención del esmaltado por electroinmersión y el esmaltado de relleno, la imprimación protectora de grava o capa funcional.

15 En este caso, los esmaltados de relleno, las imprimaciones protectoras de grava o capas funcionales, son decisivos para propiedades tecnológicas esenciales, como resistencia al impacto y suavidad y desarrollo del esmaltado total. Por lo tanto, en la calidad de esmaltados de relleno, imprimaciones protectoras de grava o capas funcionales se plantean requisitos especialmente elevados. Deben ser accesibles también de modo sencillo y extraordinariamente reproducible.

20 La industria automovilística intenta además reducir los grosores de capa seca de los esmaltados de relleno, las imprimaciones protectoras de grava o capas funcionales, para bajar los costes de materias primas y costes energéticos sin que en este caso se llegue a una merma del perfil de propiedades técnicas de aplicación de los esmaltados de varias capas, en especial a una reducción de la estabilidad frente a UV.

25 Para la solución de estos problemas, los procedimientos conocidos por las solicitudes de patente DE 44 38 504 A1, WO 2005/021168 A1 y WO 2006/062666 A1 ofrecen ayudas importantes. En el procedimiento se reviste un sustrato con un esmalte de electroinmersión. La capa de esmalte de electroinmersión resultante se coadura. La capa de esmalte de electroinmersión se reviste con un primer esmalte de base acuoso, endurecible por vía física o térmica. La primera capa de esmalte de base resultante, sin endurecerla por completo, se reviste con una segunda capa de esmalte acuosa, endurecible por vía térmica. La segunda capa de esmalte de base resultante, sin endurecerla por completo, se reviste con un esmalte transparente, mediante lo cual se produce una capa de esmalte transparente. A continuación se coaduran conjuntamente la primera y la segunda capa de esmalte de base y la capa de esmalte transparente. El primer esmalte de base acuoso, endurecible por vía física o térmica, contiene como agente aglutinante al menos una resina de poliuretano diluible en agua, en especial poliuretanos acrilados. El primer esmalte de base puede contener, entre otros, dióxido de titanio como pigmento, talco como carga y filtro UV. El primer esmalte de base proporciona un primer esmaltado de base o capa funcional, que puede substituir los esmaltados de relleno, las imprimaciones protectoras de grava o capas funcionales convencionales sin pérdida de propiedades tecnológicas esenciales de los esmaltados de varias capas, en el caso de grosores de capa seca < 35 µm, de modo preferente de aproximadamente 15 µm. Además, el empleo de filtros UV, en especial pigmentos que absorben en UV, como se describe en la WO 2005/021168 A1 y la WO 2006/062666 A1, garantiza la estabilidad en UV de los respectivos esmaltados de varias capas. Si los esmaltados de varias capas descritos anteriormente se exponen a una carga debida a grava, a pesar de su alta resistencia a grava se producen desprendimientos de la capa compuesta total, en la que el sustrato metálico sin recubrir se descubre y se expone a un ataque debido a corrosión. Esta corrosión se traduce en formación de ampollas, es decir, abombaduras del esmaltado de varias capas a modo de burbuja, acompañados de un aumento progresivo de la superficie descubierta por la grava, que están ocasionadas por la infiltración corrosiva del esmaltado de varias capas partiendo de la corrosión en el sustrato metálico sin recubrir.

30 Por lo tanto, existía la necesidad de desarrollar agentes de revestimiento para esmaltados de varias capas, en los que el sustrato metálico sin recubrir, liberado por carga debida a impacto, se protege mediante agentes anticorrosivos, que están presentes ya en la capa compuesta. En este caso, los agentes anticorrosivos deben presentar por una parte una movilidad suficientemente elevada para llegar al sustrato metálico descubierto, y por otra parte deben estar convenientemente unidos a la capa compuesta para impedir un sangrado innecesario en ciclos de humedad a causa de la presión osmótica. Los agentes anticorrosivos empleados habitualmente en la capa de esmalte de electroinmersión son pigmentarios, y se añaden al agente aglutinante. Los agentes anticorrosivos de bajo peso molecular pueden llegar entonces a la interfase entre sustrato y esmalte en el proceso de precipitación, y

precipitar por consiguiente, si estos portan una carga positiva, reduciendo casi siempre tales agentes anticorrosivos las propiedades de la cubeta de esmalte total, y por consiguiente del esmaltado. Por el contrario, los agentes anticorrosivos pigmentarios presentan una movilidad nula, o apenas muy reducida, debido a su tamaño de partícula.

5 En la DE 103 00 751 A1 se describen agentes de revestimiento que pueden contener hasta un 5 % en peso, referido al agente de revestimiento, de agua y/o disolventes, que son determinados según la invención para el revestimiento directo de metales, en especial para el revestimiento de bandas metálicas, que se pueden haber aplicado, no obstante, también a través de una capa de esmalte de electroinmersión. Los agentes de revestimiento se endurecen con radiación actínica y contienen agentes anticorrosivos orgánicos de bajo peso molecular, y preferentemente otros pigmentos anticorrosivos inorgánicos. Además de los agentes y/o pigmentos anticorrosivos, también pueden estar presentes pigmentos de color en el agente de revestimiento. No se describe un esmaltado de varias capas en el esmaltado en serie de automóviles, como se ha expuesto de modo introductorio.

15 Si para el revestimiento de un esmalte de electroinmersión, en especial a través de capas de electroinmersión en el esmaltado en serie de automóviles, se emplea un agente de revestimiento que se endurece con radiación actínica, la capa de esmalte de electroinmersión se deteriora sensiblemente mediante fotodegradación, lo que conduce a una adherencia claramente reducida de la capa de esmalte de electroinmersión, y con ello a infiltración corrosiva elevada de la capa en la proximidad con el sustrato metálico sin recubrir, debiéndose evitar precisamente esto mediante la presente invención. Además, las propiedades de aplicación del agente de revestimiento descrito en la DE 103 00 751 A1 son ajustables solo con gasto elevado en las condiciones de aplicación, en especial con respecto a la reología, como se requiere para los esmaltados de varias capas en el esmaltado en serie de automóviles descritos anteriormente.

La tarea de la invención

Era tarea de la presente invención poner a disposición agentes de revestimiento para revestimientos estables a la corrosión, en especial para esmaltados de varias capas colorantes y/o generadores de efecto, preferentemente sobre sustratos metálicos, que comprenden, superpuestos en este orden,

25 (1) al menos un primer esmaltado de base constituido por esmalte de base (A),

(2) preferentemente al menos un segundo esmaltado de base constituido por esmalte de base (B), y

(3) al menos un esmaltado transparente constituido por esmalte transparente (C), preferentemente obtenible mediante aplicación sucesiva de al menos un esmalte de base (A) endurecible por vía térmica, preferentemente acuoso, preferentemente al menos un esmalte de base (B) endurecible por vía térmica, preferentemente acuoso, y al menos un esmalte transparente (C), sobre un sustrato sin imprimación, o preferentemente sobre un sustrato revestido con al menos una imprimación (G) no endurecida o solo parcialmente endurecida, o de modo especialmente preferente sobre un sustrato revestido al menos parcialmente con al menos una imprimación (G) endurecida completamente, que ya no presentan los inconvenientes del estado de la técnica. El esmaltado de varias capas según la invención presentará una buena adherencia con las capas de esmalte adyacentes, así como especialmente una corrosión claramente reducida tras carga por impacto, que se desencadena por infiltración corrosiva de la unión de varias capas, partiendo del sustrato metálico liberado sin recubrir. Por lo demás, se debía conseguir la mejora de la estabilidad a la corrosión, en especial con componentes convenientemente incorporables en el esmalte de base (A). Además, el esmalte de base (A) endurecible por vía térmica, preferentemente acuoso, se podrá poner a disposición de modo sencillo sobre la base de esmaltes básicos comerciales, preferentemente acuosos, y proporcionará primeros esmaltados de base, que pueden substituir los esmaltados de relleno, las imprimaciones protectoras de grava o capas funcionales convencionales en su totalidad, sin que se influya negativamente sobre las propiedades técnicas de aplicación de los esmaltados de varias capas, en especial la protección a grava y la estabilidad en UV, también tras exposición de larga duración. En este caso, el nuevo procedimiento se podrá llevar a cabo en instalaciones ya presentes para la aplicación de esmaltes de base mediante aplicación por inyección electrostática y aplicación neumática, sin que para ello sean necesarios acondicionamientos.

La solución según la invención

Por consiguiente se encontró un esmaltado de varias capas colorante y/o generador de efecto sobre sustratos que comprende, superpuestos en este orden,

50 (1) al menos un primer esmaltado de base colorante y/o generador de efecto constituido por esmalte de base (A),

(2) preferentemente al menos un segundo esmaltado de base colorante y/o generador de efecto constituido por esmalte de base (B), y

(3) al menos un esmaltado transparente constituido por esmalte transparente (C), preferentemente obtenible mediante aplicación sucesiva de al menos un esmalte de base (A) endurecible por vía térmica, preferentemente acuoso, al menos un esmalte de base acuoso (B) endurecible por vía térmica, y en caso dado al menos un esmalte transparente (C), sobre un sustrato sin imprimación, o preferentemente sobre un sustrato revestido con al menos una imprimación (G) no endurecida o solo parcialmente endurecida, o de modo especialmente preferente sobre un sustrato revestido al menos parcialmente con al menos una imprimación (G) endurecida completamente, y endurecimiento conjunto,

(a) la superposición en húmedo resultante de los esmaltes de base (A) y (B), y en caso dado el esmalte transparente (C), o

(b) de los esmaltes de base (A) y (B), y en caso dado del esmalte transparente (C), así como, en caso dado, de la imprimación no endurecida o solo parcialmente endurecida (G),

en la que el esmalte de base (A) contiene

(a.1) al menos un agente aglutinante,

(a.2) al menos un pigmento colorante o generador de efecto, y

(a.3) al menos un componente oligómero o polímero hidrosoluble o dispersable en agua, que presenta un cuerpo básico (GK) con al menos dos unidades de monómero recurrentes (ME), así como al menos un ligando potencialmente aniónico (L), mono- y/o polidentado, con propiedades de donador de electrones, que no pierde su propiedad como generador de quelato en el endurecimiento térmico del esmaltado de varias capas.

Con respecto al estado de la técnica, para el especialista no era previsible que las tareas que motivan la presente invención, la reducción de la corrosión tras carga por impacto, con aptitud para incorporación, simultáneamente buena, del componente (a.3) en el agente de revestimiento según la invención, se pudieran solucionar con ayuda del esmaltado de varias capas según la invención. El agente de revestimiento según la invención proporcionó los primeros esmaltados de base (A), que podrían substituir en su totalidad esmaltados de relleno, imprimaciones protectoras de grava o capas funcionales, incluso en un grosor de capa de 15 µm, sin influir negativamente sobre las propiedades técnicas de aplicación de los esmaltados de varias capas, como la buena adherencia a las capas de esmalte adyacentes, así como, en especial, la protección frente al impacto de grava y la estabilidad en UV, también tras exposición de larga duración. En este caso, el agente de revestimiento según la invención se pudo llevar a cabo mediante aplicación por inyección electrostática y aplicación por inyección neumática en instalaciones ya presentes para la aplicación de esmaltes de base, sin que fueran necesarios acondicionamientos a tal efecto.

Descripción detallada del esmaltado de varias capas según la invención y del procedimiento para su aplicación

El agente aglutinante (a.1)

El esmalte de base, preferentemente endurecible por vía térmica, y de modo especialmente preferente acuoso, que se emplea para el esmaltado de varias capas descrito a continuación, contiene como componente esencial al menos un agente aglutinante (a.1), que presenta preferentemente grupos funcionales (Gr). Grupos funcionales (Gr) especialmente preferentes son grupos hidroxilo, carbamato, epoxi, amino y/o isocianato, siendo muy especialmente preferentes grupos hidroxilo como grupos funcionales (Gr). En este caso, en principio se pueden emplear todos los agentes aglutinantes endurecibles por vía térmica con tales características, que son conocidos para el empleo en esmaltes de base orgánicos y/o acuosos.

Agentes aglutinantes (a.1) apropiados para el empleo en los agentes de revestimiento según la invención se describen, a modo de 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. Preferentemente se emplean los agentes aglutinantes descritos en la EP 0 593 454 B1, la EP 0 787 159 B1, DE 199 48 004 A1 y/o WO 2005/021168 A1, pudiéndose emplear, además de estos agentes aglutinantes, otros agentes adicionales.

Los agentes aglutinantes (a.1) contienen preferentemente combinaciones de al menos 2 componentes, seleccionados a partir del grupo de resinas de poliéster (a.1.1), preferentemente diluibles con agua, resinas de poliuretano (a.1.2), preferentemente diluibles con agua, y/o resinas de poliácrlato (a.1.3), preferentemente diluibles con agua.

Como componente (a.1.1) se emplean de modo especialmente preferente las resinas de poliéster diluibles con agua descritas en la EP 0 593 454 B1, página 8, línea 3, a página 9, línea 42. Tales resinas de poliéster (a.1.1) son obtenibles haciéndose reaccionar

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

(a.1.1.2) ácidos policarboxílicos y anhídridos de ácido policarboxílico, o una mezcla de ácido policarboxílico y/o anhídridos de ácido policarboxílico, para dar una resina de poliéster con un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 20 a 70, preferentemente 25 a 55 mg de KOH/g de fracción no volátil, y un índice de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 30 a 200, preferentemente 45 a 100 mg de KOH/g de fracción no volátil.

Los componentes (a.1.1.1) empleados preferentemente para la obtención de las resinas de poliéster diluibles con agua (a.1.1) se describen en la EP 0 593 454 B1 en la página 8, líneas 26 a 51, los componentes (a.1.1.2) empleados preferentemente se describen en la EP 0 593 454 B1 en la página 8, línea 52, a página 9, línea 32. La obtención de resinas de poliéster (a.1.1) y su neutralización se describen en la EP 0 593 454 B1 en la página 9, líneas 33 a 42.

Como componente (a.1.2) se emplean de modo especialmente preferente las resinas de poliuretano diluibles con agua descritas en la EP 0 593 454 B1, página 5, línea 42, a página 8, línea 2. Tales resinas de poliuretano (a.1.2) son obtenibles haciéndose reaccionar entre sí

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

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

(a.1.2.3) un compuesto que presenta en la molécula al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, y al menos un grupo apto para la formación de aniones, o una mezcla de tales compuestos,

(a.1.2.4) en caso dado 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) en caso dado un compuesto que presenta al menos un grupo reactivo frente a grupos isocianato, y al menos un grupo polioxialquileo en la molécula, o una mezcla de tales compuestos.

y neutralizándose, al menos parcialmente, el producto de reacción formado. La resina de poliuretano obtenida de tal manera presenta preferentemente un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 10 a 60 mg de KOH/g de fracción no volátil y un índice de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 5 a 200, preferentemente 10 a 150 mg de KOH/g de fracción no volátil.

Los componentes (a.1.2.1) empleados preferentemente para la obtención de resinas de poliuretano diluibles con agua (a.1.2) se describen en la EP 0 593 454 B1 en la página 6, líneas 6 a 42, los componentes (a.1.2.2) empleados preferentemente se describen en la EP 0 593 454 B1 en la página 6, línea 43, hasta la página 7, línea 13, empleándose de modo muy especialmente preferente poliisocianatos a base de diisocianato de isoforona y diisocianato de tetrametilxileno, los componentes (a.1.2.3) empleados preferentemente se describen en la EP 0 593 454 B1 en la página 7, líneas 14 a 30, los componentes (a.1.2.4) empleados preferentemente se describen en la EP 0 593 454 B1 en la página 7, líneas 31 a 53, y los componentes (a.1.2.5) empleados preferentemente se describen en la EP 0 593 454 B1 en la página 7, línea 54 a 58. La obtención de las resinas de poliuretano (a.1.1) y su neutralización se describen en la EP 0 593 454 B1 en la página 7, línea 59, hasta la página 8, línea 2.

Como componente (a.1.3) se pueden emplear resinas de poliacrilato diluibles con agua, como se describen, a modo de ejemplo, en la EP 0 593 454 B1. Preferentemente se emplean como componentes (a.1.3) resinas de poliacrilato diluibles con agua, que se obtienen en presencia de prepolímeros de poliuretano (a.1.3.1), que presentan, en caso dado, unidades con dobles enlaces polimerizables. En una forma preferente de ejecución de la invención se emplean poliacrilatos modificados con poliuretano diluibles con agua (a.1.3) según la EP 0 787 159 B1. Tales poliacrilatos modificados con poliuretano diluibles con agua (a.1.3) son obtenibles en una forma de ejecución preferente, polimerizándose en una primera etapa en presencia de una disolución de un prepolímero de poliuretano

(a.1.3.1) que no presenta esencialmente dobles enlaces polimerizables, una mezcla de

(a.1.3.a.1) un (met)acrilato esencialmente exento de grupos carboxilo o una mezcla de (met)acrilatos,

(a.1.3.a.2) un monómero con insaturación etilénica, que presenta al menos un grupo hidroxilo por molécula y está esencialmente exento de grupos carboxilo, o una mezcla de tales monómeros, y

(a.1.3.a.3) un monómero esencialmente exento de grupos carboxilo diferente a (a.1.3.a.1) y (a.1.3.a.2), o una mezcla de tales monómeros, no siendo el prepolímero de poliuretano

(a.1.3.1) una resina de poliuretano reticulada,

polimerizándose adicionalmente a continuación en una segunda etapa, tras adición de una mezcla constituida por

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

- 5 (a.1.3.b.2) un monómero con insaturación etilénica esencialmente exento de grupos carboxilo, o una mezcla de tales monómeros, haciéndose reaccionar al menos un 80 % en peso de los monómeros añadidos en la primera etapa, y neutralizándose en una etapa final, una vez concluida la polimerización, el poliacrilato modificado con poliuretano (a.1.3), y dispersándose en agua a continuación.

10 Los componentes monómeros (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 en cantidad y tipo de tal manera que la resina de poliacrilato obtenida a partir de los componentes citados anteriormente presenta un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 20 a 100 mg de KOH/g de fracción no volátil y un índice de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 5 a 200, preferentemente de 10 a 150 mg de KOH/g de fracción no volátil. Las fracciones en peso preferentes de los componentes citados anteriormente se describen en la EP 0 787 159 B1 en la página 3, líneas 4 a 6.

15 Los componentes (a.1.3.1) empleados preferentemente para la obtención de resinas de poliacrilato modificadas con poliuretano diluibles con agua (a.1.3) se describen en la EP 0 787 159 B1 en la página 3, línea 38, hasta la página 6, línea 13, los componentes (a.1.3.a.1) empleados preferentemente se describen en la EP 0 787 159 B1 en la página 3, líneas 13 a 20, los componentes (a.1.3.a.2) empleados preferentemente se describen en la EP 0 787 159 B1 en la página 3, líneas 21 a 33, los componentes (a.1.3.a.3) empleados preferentemente se describen en la EP 0 787 159 B1 en la página 3, líneas 34 a 37, los componentes (a.1.3.b.1) empleados preferentemente se describen en la EP 0 787 159 B1 en la página 6, líneas 33 a 39, y los componentes (a.1.3.b.2) empleados preferentemente se describen en la EP 0 787 159 B1 en la página 6, líneas 40 a 42.

25 En otra forma de ejecución de la invención se emplean poliacrilatos modificados con poliuretano diluibles con agua (a.1.3), que se obtienen en presencia de prepolímeros de poliuretano (a.1.3.1) que presentan unidades con dobles enlaces polimerizables. Tales polímeros mixtos de injerto y su obtención son conocidos, a modo de ejemplo, por la EP 0 608 021 A1, la DE 196 45 761 A1, la DE 197 22 862 A1, la WO 98/54266 A1, la EP 0 522 419 A1, la EP 0 522 240 A2 y la DE 100 39 262 A1. En este caso se emplean preferentemente como poliacrilatos modificados con poliuretano diluibles con agua (a.1.3) a base de polímeros mixtos de injerto aquellos que se describen en la DE 199 48 004 A1. En este caso se obtienen los componentes prepolímeros de poliuretano (a.1.3.1) haciéndose reaccionar entre sí

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

(2) al menos un aducto que es obtenible haciéndose reaccionar al menos un monoisocianato de etenilarileno y al menos un compuesto que contiene al menos dos grupos funcionales reactivos con isocianato, de modo que en el aducto queda al menos un grupo funcional reactivo con isocianato.

35 Los prepolímeros de poliuretano empleados preferentemente en el anterior paso (1) se describen en la DE 199 48 004 A1, página 4, línea 19, hasta la página 8, línea 4. Los aductos preferentes empleados en el anterior paso (2) se describen en la DE 199 48 004 A1, página 8, línea 5, hasta la página 9, línea 40. La polimerización mixta por injerto, como se describe en la DE 199 48 004 A1, página 12, línea 62, hasta la página 13, línea 48, se lleva a cabo preferentemente con los monómeros descritos en la DE 199 48 004 A1, página 11, línea 30, hasta la página 12, línea 60. Para el empleo en el esmalte de base acuoso (A), a emplear según la invención, el polímero mixto de injerto (a.1.3) se neutraliza parcial o completamente, mediante lo cual una parte o todos los grupos potencialmente aniónicos, es decir, los grupos ácidos, se transforman en grupos aniónicos. Agentes de neutralización apropiados son conocidos por la DE 44 37 535 A1, página 6, líneas 7 a 16, o la DE 199 48 004 A1, página 7, líneas 4 a 8.

45 El contenido en agente aglutinante (a.1) en el esmalte de base (A) puede variar en un intervalo muy amplio, y se ajusta a los requisitos del caso aislado. El contenido en (a.1) en el esmalte de base (A), referido al cuerpo sólido del esmalte de base (A), se sitúa preferentemente en un 10 a un 90 % en peso, en especial en un 15 a un 85 % en peso.

El pigmento (a.2) del esmalte de base (A)

50 El esmalte de base (A) contiene al menos un pigmento colorante o generador de efecto (a.2). El pigmento (a.2) se puede seleccionar preferentemente a partir del grupo constituido por pigmentos orgánicos e inorgánicos, colorantes, generadores de efecto óptico, fluorescentes y fosforescentes, en especial a partir del grupo constituido por

pigmentos orgánicos e inorgánicos, colorantes, generadores de efecto óptico, o sus mezclas. El pigmento (a.2) presenta muy especialmente componentes absorbentes en UV.

5 Son ejemplos de pigmentos de efecto apropiados, que también pueden ser colorantes, pigmentos en plaquetas metálicas, como bronce de aluminio comerciales, según la DE 36 36 183 A1 bronce de aluminio cromatados, y bronce de acero refinado comerciales, así como pigmentos de efecto no metálicos, como por ejemplo pigmentos de brillo nacarado, o bien de interferencia, pigmentos de efecto en forma de plaquetas a base de óxido de hierro, que presentan tonos de color de rosa a pardo rojizo, o pigmentos de efecto fluidocristalinos. Para completar remítase a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, 1998, página 176, "pigmentos de efecto", y páginas 380 y 381, "pigmentos de óxido metálico-mica" a "pigmentos metálicos", y las solicitudes de patente y patentes DE 10 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.

15 Son ejemplos de pigmentos colorantes inorgánicos apropiados pigmentos blancos, como blanco de cinc, sulfuro de cinc o Lithopone; pigmentos negros, como hollín, negro de hierro y manganeso, o negro de espinela; pigmentos de color, como óxido de cromo, verde de hidrato de óxido de cromo, verde de cobalto o verde ultramarino, azul de cobalto, azul ultramarino o azul de manganeso, violeta ultramarino, o violeta de cobalto y manganeso, rojo de óxido de hierro, sulfoseleniuro de cadmio, rojo de molibdato o rojo ultramarino; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón, o naranja de cromo; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel y titanio, amarillo de cromo y titanio, sulfuro de cadmio, sulfuro de cadmio y cinc, amarillo de cromo o vanadato de bismuto.

20 Son ejemplos de pigmentos colorantes orgánicos apropiados pigmentos monoazoicos, pigmentos bisazoicos, pigmentos de antraquinona, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinofalona, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos de tioindigo, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina.

25 Para completar remítase a Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, editorial Georg Thieme, 1998, páginas 180 y 181, "pigmentos de azul de hierro" a "negro de óxido de hierro", páginas 451 a 453, "pigmentos" a "concentración volumétrica de pigmento", página 563 "pigmentos de tioindigo", página 567 "pigmentos de dióxido de titanio", páginas 400 y 467, "pigmentos presentes en la naturaleza", página 459 "pigmentos policíclicos", página 52, "pigmentos de azometina", "pigmentos azoicos", y página 379, "pigmentos de complejos metálicos".

Son ejemplos de pigmentos fluorescentes y fosforescentes (pigmentos fluorescentes) pigmentos de bis(azometina).

30 El contenido en los pigmentos (a.2) en el esmalte de base (A) puede variar en un amplio intervalo, y se ajusta en primer término a la intensidad de los efectos, en especial de los efectos ópticos, y/o del tono de color que se debe ajustar. Los pigmentos (a.2) están contenidos en el esmalte de base (A) preferentemente en una cantidad de un 0,5 a un 60, preferentemente un 0,5 a un 45, de modo especialmente preferente un 0,5 a un 40, de modo muy especialmente preferente un 0,5 a un 35, y en especial un 0,5 a un 30 % en peso, referido al cuerpo sólido del esmalte de base (A).

Los pigmentos (a.2) se rallan preferentemente para facilitar la incorporabilidad en el agente de revestimiento con al menos un componente del agente aglutinante (a.2) descrito con anterioridad. De modo especialmente preferente se emplea el componente (a.1.2) del agente aglutinante (a.1) descrito anteriormente para el rallado.

40 El esmalte de base (A) contiene de modo especialmente preferente al menos un pigmento que absorbe la radiación UV (a.2.1). Los pigmentos que absorben la radiación UV (a.2.1) son seleccionados preferentemente a partir del grupo constituido por pigmentos de dióxido de titanio y pigmentos de hollín. El contenido en pigmentos que absorben la radiación UV, en especial en pigmentos de dióxido de titanio y/u hollín (a.2.1) en el esmalte de base (A) puede variar, y se ajusta a los requisitos del caso aislado, en especial al grado de transmisión de la radiación UV, que se ocasiona por los demás pigmentos en el esmalte de base (A) y/o en las otras capas del esmaltado de varias capas según la invención. El contenido en pigmentos de dióxido de titanio (a.2.1) en el esmalte de base (A), referido al cuerpo sólido del esmalte de base (A), se sitúa preferentemente en un 0,005 a un 5 % en peso, en especial en un 0,01 a un 2 % en peso.

El componente inhibidor de corrosión (a.3) del esmalte de base (A)

50 El componente oligómero o polímero hidrosoluble o dispersable en agua presenta un cuerpo básico (GK) con al menos dos unidades de monómero recurrentes (ME) y al menos un ligando potencialmente aniónico mono- y/o polidentado (L) con propiedades de donador de electrones, posibilitando el ligando (L) una buena adherencia sobre el sustrato metálico, pudiendo formar quelatos con los iones metálicos liberados en el caso de corrosión del sustrato (respecto a "quelatos" véase Römpp Online, editorial Georg Thieme, Stuttgart, New York, 2005, capítulo

“quelatos”) y no perdiendo su propiedad como generador de quelatos en el caso de endurecimiento térmico del esmaltado de varias capas.

5 Mediante complejación y/o revestimiento de la superficie metálica, los ligandos (L) inhiben la corrosión mediante reducción de la fracción de superficie metálica accesible para la corrosión y/u ocasionan un desplazamiento del potencial electroquímico de las semicélulas formadas en la superficie metálica. Además, el componente (a.3) puede suprimir adicionalmente el desplazamiento del valor de pH del medio acuoso en la interfase con el metal, necesario para la corrosión, mediante un efecto de tamponaje.

10 El componente (a.3) presenta preferentemente una solubilidad en agua o dispersabilidad en agua de al menos 20 g/litro de agua, en especial de al menos 50 g/litro de agua, y de modo especialmente preferente de al menos 80 g/litro de agua. En este caso, solubilidad en agua o dispersabilidad en agua significa que se forman disoluciones o dispersiones de componente (a.3) en agua estables desde el punto de vista termodinámico. El dato de solubilidad en agua en g/litro corresponde a la concentración máxima de componente disuelto (a.3) en agua a temperatura ambiente (véase a tal efecto: Römpf Online, editorial Georg Thieme, 2008). El dato de dispersabilidad en agua en g/litro corresponde a la concentración máxima de componente dispersado (a.3) en agua a temperatura ambiente. En el sentido de la invención, dispersable en agua significa que el componente (a.3) forma, hasta una concentración determinada en la fase acuosa, agregados con un diámetro de partícula medio de < 500, preferentemente de < 100 nm, y de modo especialmente preferente de < 50 nanómetros.

20 El cuerpo básico (GK), si la solubilidad en agua o dispersabilidad en agua no es aún suficiente, se puede modificar en su hidrofilia de modo conocido. A tal efecto se introducen en especial substituyentes iónicos y/o no iónicos en el cuerpo básico (GK). En el caso de substituyentes aniónicos, éstos son especialmente grupos carboxilato, sulfonato y/o sulfato, en el caso de substituyentes catiónicos estos son grupos amonio, sulfonio y/o fosfonio, así como en el caso de grupos no iónicos, éstos son substituyentes oligo- o polialcoxilados, de modo especialmente preferente etoxilados. En determinados casos, el ligando (L) puede contribuir adicionalmente al hidrofiliado del componente (a.3), como es el caso en especial en grupos fosfonato aniónicos y en substituyentes no iónicos oligo- o polialcoxilados, de modo especialmente preferente etoxilados.

30 Son ejemplos de unidades de monómero apropiadas (ME) para el cuerpo básico (GK) del componente (a.3) polioles, en caso dado modificados en hidrofilia, que se pueden hacer reaccionar con poliácidos para dar poliésteres, y con poliisocianatos para dar poliuretanos, presentando los cuerpos básicos de poliéster, o bien poliuretano, generalmente un peso molecular promedio en peso Mw más reducido que el componente de agente aglutinante (a.1). El peso molecular promedio en peso Mw (determinable por medio de cromatografía de permeación en gel según las normas DIN 55672-1 a -3) de los cuerpos básicos (GK) asciende preferentemente a más de 400 dalton, de modo especialmente preferente más de 500 dalton, y de modo muy especialmente preferente más de 600 dalton.

Como unidades de monómero (ME) son especialmente preferentes:

35 - unidades (met)acrilato, en especial en combinación con otras unidades de monómero, como por ejemplo unidades estireno, vinilimidazol, ácido vinilfosfónico, ácido acrílico, anhídrido de ácido maleico o ácido maleico,

- unidades alquilen- y/o arilenamida,

- unidades óxido de alquilen, en especial unidades óxido de etileno y/u óxido de propileno, así como,

- de modo muy especialmente preferente unidades alquilenimina, en especial unidades etilenimina.

40 El cuerpo básico del componente (a.3) presenta al menos dos, preferentemente al menos tres, y en especial al menos cinco de las unidades de monómero (ME) citadas anteriormente.

Como cuerpo básico (GK) se emplean de modo muy especialmente preferente polietileniminas con pesos moleculares promedio en peso Mw de más de 500 dalton, en especial de más de 600 dalton.

Los ligandos (L) son seleccionados preferentemente a partir del grupo de

45 - compuestos orgánicos de fósforo, como en especial organofosfonatos, preferentemente fosfonatos hidroxiamino- o amidofuncionalizados en el substituyente orgánico,

- compuestos orgánicos de azufre, como en especial tiocompuestos funcionalizados, como compuestos de tiol, politiol, ácido tiocarbónico, tioaldehído, tiocetona, ditiocarbamato, sulfonamida y/o tioamida, preferentemente politioles con al menos 2 grupos tiol, preferentemente al menos 3 grupos tiol, de modo especialmente preferente politioles de poliéster con al menos 3 grupos tiol,

- ureas y tioureas aciladas, como especialmente compuestos de benzoilurea y/o –tiourea,
 - di- y/o poliaminas, como especialmente ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o preferentemente aminas de funcionalidad más elevada, como por ejemplo tipos de Jeffcat® (firma Huntsman), como en especial trialkilaminas, preferentemente diaminoalquil-hidroxi-alkilaminas, como, de modo especialmente preferente, N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)-N-isopropilamina (Jeffcat® ZR50),
 - quinolinas, colinas y/o bencimidazoles, como en especial compuestos de aminoquinolina y/o mercaptobencimidazol,
 - hidroxicompuestos, que presentan, en especial en posición conveniente desde el punto de vista estérico, preferentemente en posición 1,3, otros grupos carbonilo, ácido carboxílico, tiocarbonilo y/o imino, de modo muy especialmente preferente hidroxiacetofenonas,
 - compuestos carbonílicos, que presentan, en especial en posición conveniente desde el punto de vista estérico, preferentemente en posición 1,3, otros grupos carbonilo, ácido carboxílico, tiocarbonilo y/o imino, de modo especialmente preferente compuestos de acetilacetato,
 - carbenos y/o
 - compuestos de acetileno, como en especial compuestos de propargilo.
- Los ligandos (L) se obtienen preferentemente mediante reacción de los grupos funcionales del cuerpo básico (GK) con generadores de ligandos (LB). Como generadores de ligandos (LB), que portan los ligandos (L) y otros grupos funcionales que reaccionan con grupos funcionales del cuerpo básico (GK), son apropiados todos los compuestos con ligandos potencialmente aniónicos mono- y/o polidentados (L) con propiedades de donador de electrones, que posibilitan una buena adherencia sobre el sustrato metálico, que pueden formar quelatos con los iones metálicos liberados en el caso de corrosión del sustrato, que no pierden sus propiedades como generador de quelato en el caso de endurecimiento térmico del esmalte de varias capas, y que se disocian del cuerpo básico (GK) preferentemente solo en fracciones subordinadas, en especial en fracciones de menos de un 25 % en moles, referido a la totalidad de ligandos.
- Generadores de ligandos (LB) muy especialmente preferentes son los siguientes compuestos:
- compuestos orgánicos de fósforo funcionalizados, como en especial organofosfonatos, preferentemente fosfonatos hidroxil-amino- o amidofuncionalizados en el sustituyente orgánico,
 - compuestos orgánicos de azufre funcionalizados, como en especial tiocompuestos funcionalizados, como compuestos de tiol, politiol, ácido tiocarboxílico, tioaldehído, tiocetona, ditiocarbamato, sulfonamida y/o tioamida, preferentemente politioles con al menos 2 grupos tiol, preferentemente al menos 3 grupos tiol, de modo especialmente preferente politioles de poliéster con al menos 3 grupos tiol,
 - compuestos de urea y/o tiourea acilados, como en especial compuestos de benzoilurea y/o –tiourea,
 - di- y/o poliaminocompuestos funcionalizados, como en especial ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), o preferentemente aminas de funcionalidad más elevada, como por ejemplo tipos de Jeffcat® (firma Huntsman), como en especial trialkilaminas, preferentemente diaminoalquil-hidroxi-alkilaminas, como, de modo especialmente preferente, N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)-N-isopropilamina (Jeffcat® ZR50),
 - compuestos de quinolina, colina y/o bencimidazol funcionalizados, como en especial compuestos de aminoquinolina y/o mercaptobencimidazol,
 - hidroxicompuestos funcionalizados, que presentan, en especial en posición conveniente desde el punto de vista estérico, preferentemente en posición 1,3, otros grupos carbonilo, ácido carboxílico, tiocarbonilo y/o imino, de modo muy especialmente preferente hidroxiacetofenonas,
 - compuestos carbonílicos funcionalizados, que presentan, en especial en posición conveniente desde el punto de vista estérico, preferentemente en posición 1,3, otros grupos carbonilo, ácido carboxílico, tiocarbonilo y/o imino, de modo especialmente preferente compuestos de acetilacetato,
 - compuestos de carbeno funcionalizados y/o

- compuestos de acetileno funcionalizados, como en especial compuestos de propargilo, preferentemente alcohol propargílico.

5 El componente (a.3) está contenido en el esmalte de base (A) preferentemente en cantidades de un 0,1 a un 20, preferentemente un 0,2 a un 10, de modo especialmente preferente un 0,5 a un 5 % en peso, referido respectivamente al peso total del esmalte de base (A).

Los demás componentes y la obtención del esmalte de base (A)

10 En otra forma de ejecución de la invención, el esmalte de base (A) contiene preferentemente al menos un componente de talco (a.4). El contenido en talco (a.4) puede variar en un intervalo muy amplio, y se ajusta a los requisitos del caso aislado. El contenido en (a.4), referido al cuerpo sólido del esmalte de base (A), se sitúa preferentemente en un 0,1 a un 5 % en peso, en especial un 0,5 a un 2 % en peso.

15 Además, el esmalte de base (A) puede contener al menos un aditivo habitual y conocido (a.5) en cantidades eficaces. El aditivo (a.5) o los aditivos (a.5) se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por agentes reticulantes diferentes al componente (a.3); a partir de agentes aglutinantes oligómeros y polímeros, diferentes a los agentes aglutinantes (a.1); pigmentos orgánicos e inorgánicos, colorantes, transparentes, opacos, diferentes a los componentes (a.2) a (a.4), cargas y nanopartículas, disolventes orgánicos, agentes desecantes, agentes antisedimentación, filtros UV, agentes antisolares, capturadores de radicales, agentes de aireación, aditivos deslizantes, inhibidores de polimerización, antiespumantes, emulsionantes, agentes humectantes, agentes adherentes, agentes de nivelado, agentes auxiliares filmógenos, así como aditivos para el control de la reología y agentes ignífugos. Se describen ejemplos de aditivos apropiados (a.5) en la solicitud de patente alemana DE 199 48
20 004 A1, página 14, línea 32, a página 17, línea 5, estando contenidas preferentemente resinas aminoplásticas como agente reticulante predominante, o como único agente reticulante diferente al componente (a.3), en el esmalte de base (A) en las cantidades de un 0,1 a un 30, preferentemente un 0,3 a un 20, de modo especialmente preferente un 0,5 a un 10 % en peso, referido respectivamente al peso total del esmalte de base (A), descritas en la DE 199 48 004 A1, página 16, líneas 6 a 14.

25 La obtención del agente de revestimiento según la invención no presenta particularidades desde el punto de vista metódico, sino que se efectúa preferentemente mediante el mezclado de los componentes descritos anteriormente, y homogeneizado de las mezclas resultantes con ayuda de procedimientos de mezclado y dispositivos habituales y conocidos, como en especial calderas de agitación, molinos de mecanismo agitador, ultraturrax, dispositivos de disolución in-line, mezcladores estáticos, dispersadores de rueda dentada, toberas de descompresión y/o
30 microfluidizadores.

La aplicación del esmaltado de varias capas según la invención

35 Si bien el esmaltado de varias capas según la invención se puede efectuar con ayuda de todos los métodos habituales y conocidos para la aplicación de sustancias de revestimiento líquidas, para el procedimiento según la invención para la obtención de esmaltados de varias capas es ventajoso aplicar el esmalte de base (A) con ayuda de la aplicación por inyección electrostática (ESTA), preferentemente con platos de rotación elevada. El esmalte de base (A) se aplica preferentemente en un grosor de capa húmeda tal que, tras el endurecimiento de la capa de esmalte resultante a partir del esmalte de base (A), resulta un grosor de capa seca de 6 a 25 μm , preferentemente 7 a 20 μm , de modo especialmente preferente 8 a 18 μm .

40 En el procedimiento preferente para la obtención de esmaltados de varias capas, el esmalte de base (A) se reviste inmediatamente con el esmalte de base (B) endurecible por vía térmica, preferentemente acuoso. De modo especialmente preferente, la capa de esmalte de base constituida por el agente de revestimiento según la invención se ventila o se seca en primer lugar, pero en este caso no se endurece, o se endurece sólo parcialmente, y a continuación se reviste con el esmalte de base (B) endurecible por vía térmica, preferentemente acuoso.

45 En el caso del esmalte de base acuoso (B) endurecible por vía térmica, se trata preferentemente de un esmalte de base acuoso habitual y conocido, como se conoce, a modo de ejemplo, por la solicitud de patente WO 2005/021168, página 24, líneas 11 a 28. En una forma especialmente preferente de ejecución de la invención, el esmalte de base acuoso (B), como el esmalte de base (A), contiene el componente (a.3) en cantidades de un 0,1 a un 20, preferentemente un 0,2 a un 10, de modo especialmente preferente un 0,5 a un 5 % en peso, referido respectivamente al peso total del esmalte de base (B).

50 Si bien el esmalte de base (B) se puede aplicar con ayuda de todos los métodos habituales y conocidos para la aplicación de sustancias de revestimiento líquidas, para el procedimiento según la invención es ventajoso aplicar el mismo con ayuda de alta rotación ESTA. Este se aplica preferentemente en un grosor de capa húmeda tal que, tras el endurecimiento de la capa de esmalte de base (B) resultante, se produce un grosor de capa seca de 4 a 25 μm , preferentemente 5 a 15 μm , de modo especialmente preferente 6 a 10 μm . El esmalte de base (A) y el esmalte de

base (B) se aplican preferentemente con un grosor de capa húmeda tal que, tras el endurecimiento, resulta un grosor de capa seca total de esmalte de base (A) y esmalte de base (B) de un total de 10 a 50 µm, preferentemente 12 a 35 µm, de modo especialmente preferente 14 a 28 µm.

5 Los esmaltados de varias capas preferentes según la invención se obtienen mediante aplicación sucesiva del esmalte de base (A), preferentemente al menos un esmalte de base (B) endurecible térmicamente, preferentemente acuoso, y al menos un esmalte transparente (C)

(i) sobre un sustrato sin imprimación,

(ii) preferentemente sobre un sustrato revestido con al menos una imprimación (G) no endurecida, o solo endurecida parcialmente, o

10 (iii) de modo especialmente preferente sobre un sustrato revestido con al menos una imprimación (G) endurecida completamente, y endurecimiento conjunto,

(a) la superposición en húmedo resultante del esmalte de base (A), el esmalte de base (B) y el esmalte transparente (C), o

15 (b) la superposición resultante del agente de revestimiento según la invención, el esmalte de base (B) y el esmalte transparente (C), así como, en caso dado, de la imprimación (G) no endurecida, o solo parcialmente endurecida.

Procedimientos de este tipo son conocidos, a modo de ejemplo, por la solicitud de patente alemana DE 44 38 504 A1, página 4, línea 62, hasta la página 5, línea 20, y página 5, línea 59, hasta la página 6, línea 9, así como por la solicitud de patente alemana DE 199 48 004 A1, página 17, línea 59, hasta la página 19, línea 22, y página 22, líneas 13 a 31, tabla 1, página 21.

20 En el procedimiento preferente según la invención, el revestimiento constituido por el esmalte de base (A), o preferentemente el esmalte de base (B), se reviste inmediatamente con el esmalte transparente (C), o bien en primer lugar se ventila o se seca, pero en este caso no se endurece o se endurece solo parcialmente, y a continuación se reviste con el esmalte transparente (C).

25 En el caso del esmalte transparente (C) se trata de una sustancia de revestimiento transparente, en especial clara ópticamente, endurecible por vía térmica y/o con radiación actínica. Como esmaltes transparentes (C) entran en consideración todos los esmaltes transparentes de un componente (1 K), dos componentes (2 K) o varios componentes (3 K, 4 K) habituales y conocidos, esmaltes transparentes pulverulentos, esmaltes transparentes en suspensión pulverulenta, o esmaltes transparentes endurecibles en UV. El esmalte transparente (C) seleccionado para el procedimiento según la invención se aplica con ayuda de los procedimientos de empleo habituales y conocidos, que están adaptados al estado de agregación (líquido o pulverulento) del esmalte transparente (C).
30 Esmaltes transparentes y procedimientos para su aplicación son conocidos, a modo de ejemplo, por la solicitud de patente WO 2005/021168, página 25, línea 27, hasta la página 28, línea 23.

Los sustratos pueden estar constituidos por los más diversos materiales y combinaciones de materiales. Preferentemente, estos están constituidos, al menos parcialmente, por metales, pudiendo estar dispuestos espacialmente sustratos de material sintético, además de los sustratos metálicos, como puede ser el caso, a modo de ejemplo, en piezas de construcción de material sintético, que se ensamblan con la carrocería metálica. De modo muy especialmente preferente, los sustratos están constituidos por metales, en especial por aceros. Los sustratos pueden tener los más diversos fines de empleo. En el caso de sustratos se trata preferentemente de carrocerías de automóviles, en especial PKW, motocicletas, camiones o autobuses, y piezas de los mismos; piezas reducidas industriales; bobinas, contenedores o objetos de uso diario. En el caso de sustratos se trata en especial de carrocerías de PKW y piezas de los mismos.
40

Como imprimaciones (G) se pueden emplear todas las imprimaciones inorgánicas y/u orgánicas conocidas, en especial para metal o material sintético. Preferentemente se emplean como imprimaciones (G) esmaltados de electroinmersión habituales y conocidos. Los esmaltados de electroinmersión (G) se obtienen de modo habitual y conocido a partir de esmaltes de electroinmersión precipitables por vía electroforética, en especial por vía catódica. Las capas de esmalte de electroinmersión (G) resultantes se endurecen por vía térmica, preferentemente antes de la aplicación del esmalte de base (A). No obstante, también se pueden secar únicamente, y en este caso no endurecer o endurecer sólo parcialmente, tras lo cual se endurecen conjuntamente con las demás capas de agente de revestimiento según la invención, preferentemente esmalte de base (B) y esmalte transparente (C).
45

50 En el procedimiento preferente según la invención, las capas aplicadas, constituidas por esmalte de base (A), esmalte de base (B) y esmalte transparente (C), se endurecen conjuntamente por vía térmica. En tanto el esmalte transparente (C) es endurecible también con radiación actínica, se efectúa aún un endurecimiento subsiguiente

mediante irradiación con radiación actínica. En tanto la imprimación (G) aún no está endurecida, ésta se endurece concomitantemente en este paso de procedimiento.

5 El endurecimiento se puede efectuar tras un cierto tiempo de reposo, también denominado ventilación, entre la aplicación y tras la aplicación, en caso dado, de la imprimación, del esmalte de base (A), del esmalte de base (B), así como finalmente del esmalte transparente (C). El tiempo de reposo puede tener una duración de 30 segundos a 2 horas, preferentemente 1 minuto a 1 hora, y en especial 1 a 45 minutos. Este sirve, a modo de ejemplo, para el nivelado y para el desgasificado de las capas de esmalte, o para la evaporación de componentes volátiles. El tiempo de reposo se puede apoyar y/o acortar mediante la aplicación de temperaturas elevadas de 90°C y/o mediante una humedad del aire reducida < 10 g de agua/kg de aire, en especial < 5 g/kg de aire, en tanto en este caso no se produzcan deterioros o modificaciones de las capas de esmalte, por ejemplo un reticulado completo prematuro.

15 El endurecimiento térmico no presenta particularidades metódicas, sino que se efectúa según los métodos habituales y conocidos, como calentamiento en un horno de aire circulante, o irradiación con lámparas IR. En este caso, el endurecimiento térmico se puede efectuar también por etapas. Otro método de endurecimiento preferente es el endurecimiento con infrarrojo cercano (radiación NIR). De modo especialmente preferente se aplica un procedimiento en el que el componente agua se elimina rápidamente de las capas húmedas. Procedimientos apropiados de este tipo se describen, a modo de ejemplo, por Roger Talbert en Industrial Paint & Powder, 04/01, páginas 30 a 33, "Curing in Seconds with NIR", o en Galvanotechnik, tomo 90 (11), páginas 3098 a 3100, "Lackiertechnik, NIR-Trocknung im Sekundentakt von Flüssig- und Pulverlacken".

20 El endurecimiento térmico se efectúa preferentemente a una temperatura de 50 a 170, de modo especialmente preferente de 60 a 165, y en especial 80 a 150°C, durante un tiempo de 1 minuto a 2 horas, de modo especialmente preferente 2 minutos a 1 hora, y en especial 3 a 45 minutos.

25 Los esmaltados resultantes son de extraordinaria calidad para el automóvil. Además de una extraordinaria resistencia a la grava, éstos presentan una excelente adherencia sobre la imprimación (G) y con las capas de esmalte sucesivas, así como especialmente una extraordinaria resistencia frente a la infiltración corrosiva y a la corrosión por burbujas de la combinación de varias capas, resultante de la misma en la proximidad de puntos sin revestir, como se generan en especial por impacto de grava.

Ejemplos

Ejemplo de obtención 1: disolución acuosa de resina de poliéster (a.1.1)

30 A partir de 898 partes en peso de neopentilglicol, 946 partes en peso de hexano-1,6-diol, 570 partes en peso de anhídrido de ácido hexahidroftálico, 2107 partes en peso de un ácido graso oligómero (Pripol®1012, firma Uniqema, contenido en dímeros al menos un 97 % en peso, contenido en trímeros un máximo de un 1 % en peso, contenido en monómeros como máximo trazas), y 946 partes en peso de anhídrido de ácido trimélico, se obtuvo en un disolvente de uso común el poliéster (a.1.1) con un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 32 mg de KOH/g de fracción no volátil, y un índice de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 72 mg de KOH/g de fracción no volátil, se introdujo en agua desionizada, y se ajustó con dimetiletanolamina a un valor de pH de 7,6, y con agua desionizada adicional a una fracción de componentes no volátiles de un 60,0 % en peso.

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

40 A partir de 2017 partes en peso de hexano-1,6-diol, 1074 partes en peso de ácido isoftálico y 3627 partes en peso de un ácido graso oligómero (Pripol®1012, firma Uniqema, contenido en dímeros al menos un 97 % en peso, contenido en trímeros un máximo de un 1 % en peso, contenido en monómeros como máximo trazas) se obtuvo en un disolvente de uso común un producto previo de poliéster con un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 3 mg de KOH/g de fracción no volátil, y un índice de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 73 mg de KOH/g de fracción no volátil, y se ajustó a una fracción no volátil de un 73 % en peso. Se calentaron 1891 partes en peso de producto previo de poliéster en un disolvente de uso común con 113 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico, 18 partes en peso de neopentilglicol y 517 partes en peso de diisocianato de isoforona, y se llevó a cabo la reacción hasta un contenido en isocianato de un 0,8 % en peso, referido a la pesada total. Después se añadieron 50 partes en peso de trimetilolpropano, y se agitó hasta que ya no eran identificables más grupos isocianato libres. El poliuretano con un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 25 mg de KOH/g de fracción no volátil se introdujo en agua desionizada, se eliminó el disolvente, y se ajustó a un valor de pH de 7,2 con agua desionizada, así como con dimetiletanolamina, y a una fracción de componentes no volátiles de un 27,0 % en peso.

Ejemplo de obtención 2.2: segunda dispersión de poliuretano acuosa (a.1.2.2)

A partir de 1173 partes en peso de neopentilglicol, 1329 partes en peso de hexano-1,6-diol, 2469 partes en peso de ácido isoftálico y 1909 partes en peso de un ácido graso oligómero (Pripol®1012, firma Uniqema, contenido en

dímeros al menos un 97 % en peso, contenido en trímeros un máximo de un 1 % en peso, contenido en monómeros como máximo trazas) se obtuvo en un disolvente de uso común un producto previo de poliéster con un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 3 mg de KOH/g de fracción no volátil, y un índice de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 75 mg de KOH/g de fracción no volátil, y se ajustó a una fracción no volátil de un 74,0 % en peso. Se calentaron 2179 partes en peso de producto previo de poliéster en un disolvente de uso común con 137 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico, 24 partes en peso de neopentilglicol y 694 partes en peso de diisocianato de m-tetrametilxileno (m-TMXDI; TMXDI® (Meta), firma Cytec Ind.), y se llevó a cabo la reacción hasta un contenido en isocianato de un 1,35 % en peso, referido a la pesada total. Después se añadieron 111 partes en peso de trimetilolpropano, y se agitó hasta que ya no eran identificables más grupos isocianato libres. El poliuretano con un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 25 mg de KOH/g de fracción no volátil se introdujo en agua desionizada, se eliminó el disolvente, y se ajustó a un valor de pH de 7,4 con agua desionizada, así como con dimetiletanolamina, y a una fracción de componentes no volátiles de un 31,5 % en peso.

Ejemplo de obtención 3: dispersión acuosa de un poliácrlato modificado con poliuretano (a.1.3)

A partir de 922 partes en peso de neopentilglicol, 1076 partes en peso de hexano-1,6-diol, 1325 partes en peso de ácido isoftálico y 3277 partes en peso de un ácido graso oligómero (Pripol®1012, firma Uniqema, contenido en dímeros al menos un 97 % en peso, contenido en trímeros un máximo de un 1 % en peso, contenido en monómeros como máximo trazas) se obtuvo en un disolvente de uso común un producto previo de poliéster con un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 3 mg de KOH/g de fracción no volátil, y un índice de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 78 mg de KOH/g de fracción no volátil, y se ajustó a una fracción no volátil de un 73,0 % en peso. Se calentaron 4085 partes en peso de producto previo de poliéster en un disolvente de uso común con 186 partes en peso de neopentilglicol y 1203 partes en peso de diisocianato de m-tetrametilxileno (m-TMXDI; TMXDI® (Meta), firma Cytec Ind.), y se llevó a cabo la reacción hasta un contenido en isocianato de un 1,65 % en peso, referido a la pesada total. Después se añadieron 214 partes en peso de dietanolamina (2,2'-iminobis-etanol), y se agitó hasta que ya no eran identificables más grupos isocianato libres. El poliuretano con un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 0,1 mg de KOH/g de fracción no volátil y un índice de hidroxilo según DIN EN ISO 4629 de 49 mg de KOH/g de fracción no volátil, se ajustó a una fracción no volátil de un 59,5 % en peso con un disolvente de uso común. En presencia de 1017 partes en peso de producto previo de poliuretano se polimerizó en una primera etapa, en un disolvente de uso común, una mezcla constituida por 1369 partes en peso de acrilato de n-butilo, 919 partes en peso de acrilato de hidroxietilo, 581 partes en peso de metacrilato de ciclohexilo y 509 partes en peso de estireno, bajo empleo de iniciadores de uso común para la polimerización a través de radicales. Después se polimerizó en una segunda etapa una mezcla constituida por 273 partes en peso de acrilato de n-butilo, 184 partes en peso de acrilato de hidroxietilo, 116 partes en peso de metacrilato de ciclometilo, 225 partes en peso de ácido acrílico y 102 partes en peso de estireno, bajo empleo de iniciadores de uso común para la polimerización a través de radicales. El poliácrlato modificado con poliuretano, con un índice de ácido según DIN EN ISO 3682 de 33,5 mg de KOH/g de fracción no volátil se introdujo en agua desionizada, y se ajustó a un valor de pH de 7,4 con dimetiletanolamina, y a una fracción de componentes no volátiles de un 35,5 % en peso con agua desionizada adicional.

Ejemplo de obtención 4: la obtención del componente (a.3): polietilenimina modificada con hidroxiafetofenona

Se dispuso 10 g ($6,25 \cdot 10^{-3}$ mol) de una polietilenimina, con un peso molecular medio $M_w = 800$ g/mol (Lupasol FG de la firma BASF AG, proporción de grupos amino primarios : secundarios : terciarios (p-s-t): 1 : 0,9 : 0,5) en 100 g de etanol bajo atmósfera de nitrógeno, y se mezcló a 50°C en el intervalo de 5 minutos con 17,9 g (0,13 moles) de 2'-hidroxiafetofenona, agitándose aún 4 horas a esta temperatura, y empleándose el producto sin purificación adicional. La solubilidad del componente (a.3) obtenido de tal modo asciende a > 100 g/litro de agua a temperatura ambiente.

Ejemplo de obtención 5: la obtención de un esmalte de base acuoso (A)

Se mezclaron 15,0 partes en peso de una pasta de un silicato de sodio y aluminio sintético, con estructura laminar, de la firma Laporte (al 3 % en agua) con 25,0 partes en peso de dispersión acuosa de poliuretano (a.1.2.1) según el ejemplo de obtención 2.1, 3,0 partes en peso de disolución acuosa de resina de poliéster (a.1.1) según ejemplo de obtención 1, 3,3 partes en peso de butilglicol, 4,8 partes en peso de una resina de melanina comercial (Cymel 327 de la firma Cytec), 0,3 partes en peso de una disolución de neutralización (dimetiletanolamina al 10 % en agua), 4,0 partes en peso de dispersión de un poliácrlato modificado con poliuretano (a.1.3) según el ejemplo de obtención 3, 2,7 partes en peso de isopropanol, 2,4 partes en peso de etilhexanol, 0,6 partes en peso de catalizador Nacure 2500 (ácido para-toluenosulfónico al 25 % en isopropanol), 10 partes en peso de una pasta de hollín (rallado de un 10 % de hollín de llama en la dispersión acuosa de poliuretano (a.1.2.2) según el ejemplo de obtención 2.2), 14 partes en peso de una pasta blanca (rallado de un 50 % de dióxido de titanio en la dispersión acuosa de poliuretano (a.1.2.2) según el ejemplo de obtención 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 firma Henkel) con butilglicol, 6,3 partes en peso de agua desionizada y 2,0 partes en peso de inhibidor de corrosión (a.3) según el ejemplo de obtención 4.

A continuación se ajusta el esmalte de base con Rheomat comercial a viscosidad de inyección 90-100 mPas/1000 s⁻¹.

Ejemplo 1: la obtención del esmaltado de varias capas según la invención y su examen

5 Para el ejemplo 1 se empleó el esmalte de base (A) según el ejemplo de obtención 5, un esmalte de base (B) (esmalte de base acuosa metálico Black Sapphire de la firma BASF Coatings AG), que contiene igualmente el componente (a.3) según el ejemplo de obtención 4 en una fracción de un 2 % en peso, referido al esmalte de base (B), y un esmalte transparente de un componente comercial (C) (Protect 2 de la firma Dupont). Para el ejemplo comparativo V1 se empleó el esmalte de base (A) según el ejemplo de obtención 5, así como el anterior esmalte de base (B) (esmalte de base acuosa metálico Black Sapphire de la firma BASF Coatings AG), en cada caso sin
10 componente (a.3).

Como sustratos se emplearon planchas de acero galvanizado de dimensiones 20 x 20 cm, que estaban revestidas con un esmaltado de electroinmersión habitual y conocido como imprimación (G), con un grosor de capa seca de 20 µm.

15 En el caso del ejemplo 1, así como en el caso del ejemplo comparativo V1, en primer lugar se aplica el esmalte de base (A) según el ejemplo de obtención 5 mediante aplicación por inyección electrostática (ESTA) en un grosor de capa húmeda tal que, tras el endurecimiento, resultó un grosor de capa seca de 15 µm. La capa resultante constituida por el esmalte de base (A) se ventiló durante 4 minutos, y a continuación se revistió con el esmalte de base acuoso (B) mediante aplicación por inyección neumática en un grosor de capa húmeda tal que, tras el endurecimiento, resultó un grosor de capa seca de 7 µm. Las capas de esmalte constituidas por esmalte de base (A) y esmalte de base (B) se secaron durante 10 minutos a 80°C. Después se aplicó el esmalte transparente (C) en un grosor de capa húmeda tal que, tras el endurecimiento, resultó un grosor de capa seca de 40 µm. La capa de esmalte transparente (C) se ventiló durante 5 minutos. A continuación se endurecieron las capas constituidas por esmalte de base (A), esmalte de base (B) y esmalte transparente (C) en un horno de aire circulante durante 30 minutos a 130°C.

25 La adherencia de la capa constituida por el agente de revestimiento según la invención con la imprimación (G) situada por debajo, así como con la capa constituida por esmalte de base (B), es extraordinaria.

El deterioro de las planchas de ensayo (simulación de impacto de grava) se efectuó según el siguiente procedimiento:

30 las probetas recién esmaltadas tuvieron que reposar al menos 48 horas a temperatura ambiente tras el último proceso de esmaltado, antes de ser sometidas a impacto. El impacto de las probetas esmaltadas se efectuó con un aparato de ensayo de impacto de grava tipo 508 de la firma Erichsen según DIN 55996-1. En el tubo de paso del aparato de control de impacto por grava se aplicó un tubo de aluminio (diámetro interno de 3,4 cm, una longitud de 26,3 cm superior, así como 27,8 inferior, y una distancia de 2,0 – 2,3 cm con el cuerpo de ensayo (la longitud de la sección de tubo se debe adaptar al respectivo aparato de ensayo de impacto por grava) para orientar el impacto de
35 manera selectiva y definida a una superficie circular limitada. Se sometió a impacto con 50 g de granalla de acero colado Diamant 4-5 mm de la firma Eisenwerk Würth GmbH Bad Friedrichshall a una presión de 2 bar. Para alargar el tiempo de impacto a aproximadamente 10 segundos, la granalla se añadió de manera correspondientemente lenta al aparato de impacto por grava en funcionamiento.

40 Tras la carga en la simulación de impacto por grava se sometieron las muestras a un ensayo de cambio de clima KWT según la hoja de ensayo VDA 621-415 (febrero 1982), sometiéndose las probetas a 15 ciclos semanales, y estando estructurado un ciclo semanal de la siguiente manera:

lunes:

control de niebla por pulverización salina según DIN ISO 9227

martes a viernes:

45 clima constante a 40°C según DIN ISO 6270-2KK

sábado y domingo:

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

La velocidad de aumento, ocasionada por corrosión, de la superficie dañada originalmente por el impacto de grava se determinó mediante análisis de imagen. Después de 9 semanas se calculó la velocidad de aumento media semanal.

5 En la tabla 1 se reúnen los resultados. Se identifica que en el caso de empleo del componente (a.3) según la invención resulta una clara reducción del aumento debido a corrosión de la superficie dañada en las muestras cargadas en la simulación de impacto por grava.

Tabla 1: resultados del ensayo alternante de corrosión (KWT)

	Componente (a.3)	KWT: crecimiento de la superficie dañada en % por semana
Ejemplo 1	polietilenimina modificada con hidroxiacetofenona	0,820
Ejemplo comparativo V1	-	2,300

REIVINDICACIONES

- 1.- Esmaltado de varias capas colorante y/o generador de efecto, que comprende, superpuestos en este orden
- (1) al menos un primer esmaltado de base constituido por esmalte de base (A),
- 5 (2) preferentemente al menos un segundo esmaltado de base colorante y/o generador de efecto constituido por esmalte de base (B), y
- (3) al menos un esmaltado transparente constituido por esmalte transparente (C), caracterizado porque el esmalte de base (A) que forma el primer esmaltado de base presenta
- (a.1) al menos un agente aglutinante,
- (a.2) al menos un pigmento colorante o generador de efecto, y
- 10 (a.3) al menos un componente oligómero o polímero hidrosoluble o dispersable en agua, inhibidor de corrosión, que presenta un cuerpo básico (GK) con al menos dos unidades de monómero recurrentes (ME), así como al menos un ligando potencialmente aniónico (L), mono- y/o polidentado que, inalterado tras el endurecimiento térmico del esmaltado de varias capas, es apto para la formación de complejos.
- 15 2.- Esmaltado de varias capas según la reivindicación 1, caracterizado porque el esmalte de base (A) y/o el esmalte de base (B) es un esmalte de base acuoso.
- 3.- Esmaltado de varias capas según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque como agente aglutinante (a.1) se emplean combinaciones de al menos dos componentes seleccionados a partir de resinas de poliéster (a.1.1), preferentemente diluibles con agua, resinas de poliuretano (a.1.2), preferentemente diluibles con agua, y/o resinas de poliácido (a.1.3), preferentemente diluibles con agua.
- 20 4.- Esmaltado de varias capas según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el componente (a.3) presenta una solubilidad en agua o dispersabilidad en agua a temperatura ambiente de al menos 20 g/litro de agua.
- 5.- Esmaltado según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las unidades de monómero (ME) del componente (a.3) son seleccionadas a partir del grupo
- 25 - unidades (met)acrilato, en especial en combinación con otras unidades de monómero, como por ejemplo unidades estireno, vinilimidazol, ácido vinilfosfónico, ácido acrílico, anhídrido de ácido maleico o ácido maleico,
- unidades alquilen- y/o arilenamida,
- unidades óxido de alquilen, en especial unidades óxido de etileno y/u óxido de propileno, así como,
- de modo muy especialmente preferente unidades alquilenimina, en especial unidades etilenimina.
- 30 6.- Esmaltado de varias capas según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el ligando (L) del componente (a.3) es seleccionado a partir del grupo
- compuestos orgánicos de fósforo, como en especial organofosfonatos, preferentemente fosfonatos hidroxiamino- o amidofuncionalizados en el sustituyente orgánico,
- compuestos orgánicos de azufre, como en especial tiocompuestos funcionalizados, como compuestos de tiol, politiol, ácido tiocarbónico, tioaldehído, tiocetona, ditiocarbamato, sulfonamida y/o tioamida, preferentemente politioles con al menos 2 grupos tiol, preferentemente al menos 3 grupos tiol, de modo especialmente preferente politioles de poliéster con al menos 3 grupos tiol,
- 35 - ureas y tioureas aciladas, como especialmente compuestos de benzoilurea y/o -tiourea,
- di- y/o poliaminas, como especialmente ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o preferentemente aminas de funcionalidad más elevada, como por ejemplo tipos de Jeffcat® (firma Huntsman), como en especial trialkilaminas, preferentemente diaminoalquil-hidroalquilaminas, como, de modo especialmente preferente, N,N-bis-(3-dimetilaminopropil)-N-isopropilamina (Jeffcat® ZR50),
- 40

- quinolinas, colinas y/o bencimidazoles, como en especial compuestos de aminoquinolina y/o mercaptobencimidazol,
 - hidroxicompuestos, que presentan, en especial en posición conveniente desde el punto de vista estérico, preferentemente en posición 1,3, otros grupos carbonilo, ácido carboxílico, tiocarbonilo y/o imino, de modo muy especialmente preferente hidroxiacetofenonas,
 - compuestos carbonílicos, que presentan, en especial en posición conveniente desde el punto de vista estérico, preferentemente en posición 1,3, otros grupos carbonilo, ácido carboxílico, tiocarbonilo y/o imino, de modo especialmente preferente compuestos de acetilacetato,
 - carbenos y/o
- 10 - compuestos de acetileno, como en especial compuestos de propargilo.
- 7.- Esmaltado de varias capas según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque está aplicado sobre un substrato metálico sin imprimación y/o preferentemente provisto, al menos parcialmente, de una imprimación (G).
- 8.- Procedimiento para la obtención de esmaltados de varias capas, que comprende
- 15 (1) al menos un primer esmaltado de base colorante y/o generador de efecto constituido por esmalte de base (A) según las reivindicaciones 1 a 6,
- (2) preferentemente un segundo esmaltado de base colorante y/o generador de efecto constituido por esmalte de base (B), y
- (3) al menos un esmaltado transparente constituido por esmalte transparente (C) mediante aplicación de los esmaltes de base (A) y (B), y en caso dado del esmalte transparente (C),
- 20 (i) sobre un substrato sin imprimación,
- (ii) preferentemente sobre un substrato con al menos una imprimación (G) no endurecida o sólo parcialmente endurecida, o
- (iii) de modo especialmente preferente sobre un substrato revestido con al menos una imprimación (G) completamente endurecida,
- 25 y endurecimiento conjunto de las capas húmedas constituidas por esmalte de base (A), preferentemente esmalte de base (B) y esmalte transparente (C), así como, en caso dado, de la imprimación no endurecida (G).
- 9.- Procedimiento para la obtención de esmaltados de varias capas según la reivindicación 8, caracterizado porque los esmaltes de base (A) y (B) se aplican con un grosor de capa húmeda tal que, tras el endurecimiento, resulta un grosor de capa seca común de esmalte de base (A) y de esmalte de base (B) de un total de 10 a 50 μm .
- 30 10.- Procedimiento para la obtención de esmaltados de varias capas según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado porque el esmalte de base (A) se aplica con un grosor de capa húmeda tal que, tras el endurecimiento, resulta un grosor de capa seca de esmalte de base (A) de un total de 6 a 25 μm .