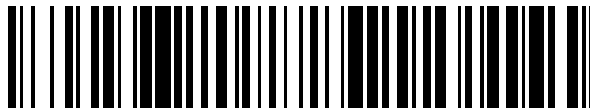


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 506 066**

51 Int. Cl.:

**B05D 7/00** (2006.01)  
**C09D 5/36** (2006.01)  
**C08K 3/22** (2006.01)  
**C08K 9/04** (2006.01)  
**C08J 7/04** (2006.01)  
**C09D 123/00** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2007 E 07818350 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2092001**

54 Título: **Agentes de revestimiento y pigmentados, que contienen solvente y su empleo para la producción de lacas de varias capas, así como método para el mejoramiento del cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, de lacas que dan efecto**

30 Prioridad:

**15.11.2006 DE 102006053776**

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

**13.10.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JANSING, FRANK;  
WEGNER, EGON y  
LÖW, NORBERT**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 506 066 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

Agentes de revestimiento y pigmentados, que contienen solvente y su empleo para la producción de lacas de varias capas, así como método para el mejoramiento del cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, de lacas que dan efecto.

### 5    Ámbito de la invención

La presente invención se refiere a agentes de revestimiento pigmentados que contienen solvente y su empleo para la producción de lacados de varias capas.

### Estado de la técnica

10   Los materiales conocidos desde hace tiempo para revestimiento que contienen solventes, en particular las denominadas lacas base, y las lacas de una o varias capas coloreadas y/o que dan efecto producidas con ellas, exhiben muy buenas propiedades técnicas de aplicación.

Las crecientes exigencias técnicas y estéticas del mercado, en particular las exigencias de los productores de automóviles y sus clientes, requieren un desarrollo adicional creciente del nivel técnico y estético hasta ahora alcanzado.

15   En particular tienen que ponerse a disposición nuevos agentes de revestimiento, que permitan producir lacas base, que exhiban un comportamiento claro-oscuro marcado de manera particularmente fuerte (cambio metálico en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos). En ello, no deberían perderse las ventajas alcanzadas mediante las lacas base conocidas y las lacas base producidas de ellas, sino que por lo menos deberían permanecer en la misma, preferiblemente una más fuerte, manifestación.

20   Por razones de protección del medio ambiente, además tienen que ponerse a disposición agentes de revestimiento con un siempre bajo contenido de solventes y con ello un siempre elevado contenido de sólidos. Sin embargo, comúnmente la reducción del contenido de solvente conduce a un deterioro en particular de las propiedades ópticas de la laca obtenida, sobre todo a un deterioro del cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos.

25   De allí que para mejorar el cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, en la literatura se recomienda, en la elevación del contenido de sólidos, añadir a los agentes de revestimiento acetobutirato de celulosa y/o aditivos que fijan los pigmentos de aluminio, como por ejemplo dispersiones de cera. Sin embargo esto puede conducir a la aparición de imperfecciones ópticas, como por ejemplo manchas de abrasión. Además, para obtener revestimientos empleando agentes de revestimiento con un elevado contenido de sólidos a la  
30   viscosidad de atomización, que exhiban un particularmente marcado cambio metálico en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, tienen que añadirse a los agentes de revestimiento elevadas cantidades de dispersión de cera. Nuevamente esto conduce a la denominada ruptura por desecación por consiguiente la formación de fisuras en las capas de laca base pigmentada.

35   A partir de la US-A-4,522,958 se conocen ahora lacas base que contienen solvente, con un elevado contenido de sólidos, que contienen partículas inorgánicas con un tamaño de partícula de 1 a 150 nm. Estas partículas inorgánicas son modificadas en su superficie con moléculas que contienen carbono químicamente unido, mediante lo cual las partículas inorgánicas son esencialmente hidrófobas y organofílicas. En particular se emplean organosoles, en los cuales se dispersan las partículas en un medio alcohólico. Aparte de ello se describen también partículas inorgánicas en las cuales se modificó con alquilclorosilanos la superficie del dióxido de silicio, para hacer  
40   compatibles las partículas con el solvente orgánico. Según la US-A-4,522,958, éstas partículas inorgánicas modificadas deberían conducir en los agentes de revestimiento pigmentados a un mejoramiento del efecto metálico, sin deteriorar el brillo y la estabilidad al almacenamiento de los revestimiento resultantes.

45   Los agentes de revestimiento descritos en la US-A-4,522,958 pueden contener, además de las partículas inorgánicas modificadas, aún agentes ligantes comunes, dado el caso agentes de entrelazamiento, solventes orgánicos, pigmentos así como aditivos y sustancias auxiliares corrientes, como catalizadores, agentes deslizantes, sustancias superficialmente activas, micropartículas, entre otros.

50   Sin embargo es una desventaja de los agentes de revestimiento conocidos de la US-A-4,522,958 que los revestimientos resultantes con un sobresaliente cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos exhiben sólo una insuficiente opalescencia (velo en el brillo) y continuidad o bien para una opalescencia sobresaliente un insuficiente cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos. Además, los agentes de revestimiento conocidos a partir de la US-A-4,522,958 frecuentemente exhiben

5 aún una adherencia a la laca clara, que requiere mejoramiento. Finalmente el empleo de elevadas cantidades de partículas inorgánicas requeridas para el mejoramiento del cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, después del almacenamiento del agente de revestimiento conduce en general a una elevación de la viscosidad del agente de revestimiento, de modo que para el ajuste de la viscosidad de atomización requerida tiene que añadirse más solvente, lo cual precisamente debería ser evitado.

10 Además, a partir de la US-A-4,677,004, la US-A-4,652,470 y la US-A-4,680,204 se conocen lacas base que contienen solvente con un elevado contenido de sólidos, las cuales contienen partículas inorgánicas con un tamaño de partícula de 1 a 150 nm. Dado el caso, estas partículas inorgánicas pueden ser modificadas superficialmente, para mejorar la compatibilidad de las partículas con las resinas que forman película o con los solventes. Para esto se dispersan las partículas en un medio alcohólico o bien en un polialcohol y por lo menos una parte de la superficie de las partículas inorgánicas es modificada con este alcohol o bien polialcohol. Mediante la adición de las partículas inorgánicas, las lacas base resultantes exhiben en particular un comportamiento mejorado de escurrimiento en superficies no horizontales así como una resistencia mejorada contra el mordentado por la laca clara ("*strike-in*"). Además, mediante la adición de las partículas inorgánicas debería mejorarse el efecto metálico.

15 Sin embargo estos revestimientos de laca base conocidos a partir de la US-A-4,677,004, de la US-A-4,652,470 y de la US-A-4,680,204 exhiben una insuficiente estabilidad al almacenamiento y frecuentemente una formación de lunares. Además, los revestimientos resultantes con un satisfactorio cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, exhiben sólo una insuficiente opalescencia (velo en el brillo) y escurrimiento o bien para una opalescencia satisfactoria un insuficiente cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos.

20 Además, a partir de la EP-B-1 204 701 se conocen revestimientos curados con una estabilidad mejorada a las raspaduras, los cuales contienen por lo menos un agente superficialmente activo y una multiplicidad de partículas, donde la concentración de las partículas dentro de una región superficial del revestimiento es mayor que una concentración de las partículas dentro de un ámbito de volumen del revestimiento. Los revestimientos pueden también ser pigmentados. Sin embargo, en la EPB-1 204 701 no se describe cómo puede mejorarse el cambio metálico en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, de revestimientos pigmentados.

25 Además, en la EP-A-0 687 715 se describen capas base acuosas, las cuales contienen entre otros agentes ligantes, partículas de dióxido de silicio, lubricantes y pigmentos. Por ejemplo, las partículas son modificadas con octilsilano o polidimetilsiloxano.

30 Finalmente, a partir de la DE-A-101 29 899 se conocen agentes de revestimiento pigmentados que contienen solvente los cuales, aparte de agentes ligantes y pigmentos como componente esencial contienen por lo menos un polvo incoloro, transparente u opaco esencialmente inerte respecto a los componentes restantes, con un tamaño promedio de partícula de 1,0 a 10,0  $\mu\text{m}$ , cuyas partículas exhiben una densidad de 0,8 a 3,6  $\text{gcm}^{-3}$  y las cuales conducen mediante ello a revestimientos con una claramente reducida formación de nubes.

35 Estos agentes de revestimiento descritos en la DE-A-101 29 899 exhiben sin embargo una fracción más bien alta de solventes orgánicos, lo cual es indeseable por razones de la creciente protección del medio ambiente.

Además, el cambio metálico en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos de los revestimientos resultantes, requiere mejoramiento.

40 La DE-A-101 29 899 no contiene ninguna información sobre cómo mejorar el cambio metálico en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos de los lacados base y en ello los lacados base exhiben simultáneamente una muy buena impresión óptica total (apariencia) y están libres de alteraciones de laca, como por ejemplo de la formación de fisuras en el lacado base, por subsiguiente lacado con laca clara.

45 Los agentes de revestimiento descritos en la DE-A-101 29 899 pueden contener como aditivos aún nanopartículas adicionales, en particular nanopartículas hidrófilas, con un tamaño primario de partícula inferior a 50 nm. Sin embargo, en la DE-A-101 29 899 no se encuentra información sobre si las nanopartículas tienen que ser modificadas o para cuál propósito son empleadas ellas.

#### Objetivo

50 De allí que la presente invención basó su objetivo en poner a disposición agentes pigmentados de revestimiento, que permitan producir lacados base, que exhiban un fuerte comportamiento claro-oscuro particularmente marcado (cambio metálico en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos). En particular estos deberían garantizarse también para agentes de revestimiento con un elevado contenido de sólidos para la viscosidad de atomización. Sin embargo, en ello no deberían perderse las ventajas alcanzadas por las lacas base

conocidas y los lacados base producidos de ellas, sino que por lo menos deberían mantenerse en la misma, preferiblemente una manifestación más fuerte.

5 De allí que los correspondientes lacados base coloreados y/o que dan efecto deberían exhibir en particular una buena opalescencia, es decir ningún velo en el brillo, un buen escurrimiento así como una muy buena impresión óptica total (apariencia). Además, los lacados base deberían estar libres de alteraciones en la laca, como formación de fisuras (ruptura por desecación), formación de sombras claro-oscuro (nubes) y lunares. Además, los revestimientos resultantes no deberían mostrar ningún lugar ópticamente defectuoso, como por ejemplo manchas de abrasión, y exhibir una adherencia satisfactoria a la laca clara.

10 Además, los agentes de revestimiento deberían exhibir una buena estabilidad al almacenamiento, es decir que también en almacenamiento del agente de revestimiento a 40 °C por 28 días, no debería presentarse ningún deterioro significativo de las propiedades tanto del agente de revestimiento como también de los revestimientos producidos a partir de estos agentes de revestimiento almacenados. Así, no debería ocurrir ningún deterioro de las propiedades reológicas de los agentes de revestimiento, en particular ninguna elevación de la viscosidad, ninguna formación de lunares y ningún deterioro del cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos.

Logro del objetivo

Sorprendentemente, este objetivo es logrado mediante un agente pigmentado de revestimiento (P), el cual contiene

(N) una o varias partículas inorgánicas (N), las cuales exhiben un tamaño de partícula de 1 a 800 nm, preferiblemente de ,3 a 250 nm y de modo particular preferiblemente de 4 a 100 nm,

20 (B) uno o varios agentes ligantes (B),

(D) uno o varios pigmentos que dan efecto,

(E) uno o varios solventes orgánicos (E) y

(V) dado el caso uno o varios agentes entrelazantes (V),

25 donde las partículas inorgánicas (N) están modificadas por lo menos parcialmente con estabilizante (S), el cual exhibe por lo menos un grupo (S1), que puede entrar en interacción con la superficie de las partículas inorgánicas (N), y exhibe una o varias estructuras parciales hidrófobas, caracterizado porque el agente de revestimiento (P) contiene adicionalmente por lo menos una cera y/o un compuesto tipo cera (W).

Además es objetivo de la presente invención un método para la producción de los lacados empleando estos agentes pigmentados de revestimiento así como la aplicación de los lacados.

30 Ventajas de la invención

35 Es sorprendente y no era previsible que mediante la aplicación acorde con la invención de la combinación de (I) una o varias partículas inorgánicas (N), que están modificadas por lo menos parcialmente con el estabilizante (S), y (II) por lo menos una cera y/o por lo menos un compuesto tipo cera (W) pudieran ponerse disposición agentes pigmentados de revestimiento, que también para un elevado contenido de sólidos en la viscosidad de atomización exhibieran un muy buen cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, sin que se perdieran las ventajas alcanzadas mediante las lacas base conocidas y los lacados base producidos a partir de ellas, sino que por lo menos se mantuvieran iguales, preferiblemente una manifestación más fuerte.

40 De allí que los lacados de varias capas acordes con la invención exhiben también una buena opalescencia, es decir ninguna falta de definición, un buen escurrimiento así como una muy buena impresión óptica total (apariencia). Además, los lacados base están libres de alteraciones en la laca, como formación de fisuras (ruptura por desecación), formación de sombras claro-oscuro (nubes) y lunares y no muestran ninguna mancha de abrasión.

45 Además, los agentes de revestimiento exhiben una buena estabilidad al almacenamiento, es decir que también por almacenamiento del agente de revestimiento a 40 °C por 28 días, no tiene lugar ningún deterioro significativo de las propiedades tanto del agente de revestimiento como tampoco de los revestimientos producidos a partir de estos agentes de revestimiento almacenados, en particular ningún deterioro de las propiedades reológicas del agente de revestimiento y ningún deterioro del cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos de los revestimientos resultantes.

Finalmente, los lacados de varias capas acordes con la invención satisfacen las exigencias puestas comúnmente a un lacado de automóviles, por consiguiente exhiben en particular la adherencia requerida a la laca clara.

Descripción detallada de la invención

Agente pigmentados de revestimiento (P)

5 Partículas inorgánicas (N)

10 Los agentes pigmentados de revestimiento contienen como componente esencial acorde con la invención una o varias partículas inorgánicas (N), las cuales o la cual exhibe(n) un tamaño de partícula de 1 a 800 nm, preferiblemente de 3 a 250 nm, de modo particular preferiblemente de 4 a 100 nm. Por regla general el tamaño de partícula se refiere al tamaño de las partículas dispersas (N) antes de la incorporación en el agente de revestimiento (P).

Preferiblemente, la o las partícula(s) inorgánica(s) (N) exhiben un tamaño primario de partícula de 3 a 200 nm, en particular de 3 a 30 nm.

Comúnmente, las partículas inorgánicas (N) empleadas en los agentes de revestimiento acordes con la invención son esencialmente incoloras, en particular para no afectar el tono del color del agente de revestimiento.

15 Las partículas inorgánicas (N) pueden estar presentes como partículas separadas o en forma de aglomerados, donde puede emplearse preferiblemente partículas separadas. En particular las partículas inorgánicas (N) deberían ser incorporadas sobre todo suavemente y de manera fácil en los agentes pigmentados de revestimiento, para garantizar el empleo deseado del agente pigmentado de revestimiento. De allí que las partículas inorgánicas (N) deberían permanecer dispersas de manera estable bien sea sobre largos periodos de tiempo (en el rango del lacado de automóviles por ejemplo por un período de hasta 12 meses para almacenamiento en temperaturas de hasta 30 °C) o también ser dispersas nuevamente de manera suave con agentes comunes para mezclas de colores, como por ejemplo con ayuda de agitadores.

Preferiblemente se emplean partículas inorgánicas (N), que exhiben una densidad de 0,8 a 4,5 gcm<sup>-3</sup>.

25 Las partículas inorgánicas (N) son elegidas comúnmente de entre el grupo de los compuestos de los metales de los grupos principales y secundarios, preferiblemente de los metales de los grupos principales tercero a quinto, del tercero al sexto así como del primero y segundo grupos secundarios del sistema periódico de elementos así como de los lantánidos, en particular compuestos de boro, aluminio, galio, silicio, bario, germanio, estaño, arsénico, antimonio, plata, zinc, titanio, circonio, hafnio, vanadio, niobio, tantalio, molibdeno, wolframio y cerio, en particular aluminio, silicio, bario, plata, cerio, titanio y circonio.

30 Preferiblemente, los compuestos de los metales son óxidos, hidratos de óxidos, sulfatos o fosfatos.

35 Las partículas inorgánicas adecuadas (N) son elegidas preferiblemente de entre el grupo consistente en partículas hidrófilas e hidrófobas, en particular hidrófilas, a base de dióxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de circonio, sulfato de bario y los poliácidos y los heteropoliácidos de metales de transición, preferiblemente de molibdeno y wolframio. En particular, se emplean preferiblemente partículas a base de dióxido de silicio y/u óxido de aluminio, en particular dióxido de silicio pirógeno o coloidal.

De modo muy particularmente preferido se emplea dióxido de silicio pirógeno hidrófilo, cuyos aglomerados y agregados tienen una estructura en forma de cadena y que pueden ser producidos mediante hidrólisis a la llama de tetracloruro de silicio en una llama de gas detonante. Estos son distribuidos por ejemplo por la compañía Degussa bajo la marca Aerosil®.

40 Como partículas inorgánicas (N) pueden emplearse también los denominados soles, en particular organosoles. Tales soles son descritos por ejemplo en la US-A-4,522,958, párrafo 7, fila 26, a párrafo 11, fila 14. En particular se mencionan aquí soles a base de ácido silícico, en los cuales las partículas inorgánicas son formadas in-situ y son modificadas con el estabilizante (S) durante y/o después de su formación. Las partículas pueden ser producidas en ello por medio de una multiplicidad de diferentes técnicas conocidas por los expertos.

45 De acuerdo con la invención, es ventajoso cuando las partículas inorgánicas (N) son incorporadas como pastas. Otras ventajas resultan cuando como resinas en pasta o resinas molidas se emplean los agentes ligantes (B) presentes en los materiales de revestimiento acordes con la invención, descritos abajo. En particular para las partículas (N) se emplean agentes ligantes como resinas en pasta o resinas molidas, que son empleados también para moler los pigmentos.

Preferiblemente se emplean las partículas (N) en una cantidad de 0,2 a 2,0 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,5 a 1,5 % en peso, referidos en cada caso al peso total de los agentes pigmentados de revestimiento y referidos al contenido de sólidos de estos componentes (N) sin el estabilizante (S).

Estabilizante (S)

- 5 Es esencial para la invención que las partículas inorgánicas (N) estén modificadas por lo menos parcialmente con un estabilizante (S), el cual contiene por lo menos un grupo (S1), el cual puede interactuar con la superficie de las partículas inorgánicas (N), y exhibe una o varias estructuras parciales hidrófobas.

10 El estabilizante (S) puede interactuar sobre los grupos (S1) con las partículas inorgánicas (N). En ello, es posible que el estabilizante interactúe con las partículas inorgánicas sólo mediante fuerzas físicas, sin embargo puede tener lugar también por lo menos parcialmente una reacción química entre los grupos (S1) y los grupos funcionales que se hallan comúnmente sobre la superficie de las partículas inorgánicas. De este modo, en particular las partículas inorgánicas hidrófilas tienen sobre su superficie grupos hidroxilo (por ejemplo para los tipos SiO<sub>2</sub> en forma de grupos SiOH), los cuales pueden entrar en interacción tanto química como también física, con los grupos (S1) como por ejemplo puentes de hidrógeno.

- 15 Preferiblemente los grupos (S1) del estabilizante son elegidos de entre el grupo de los grupos hidrófilos hidroxilo, carboxilo, éter, fosfato, fosfonato, bisfosfonato, sulfato o sulfonato o que contienen nitrógeno o mezclas de ellos. De modo particular se prefieren estabilizantes (S), que contienen tanto grupos hidroxilo como también carboxilo. Además, se prefieren particularmente estabilizantes (S), que contienen tanto grupos hidroxilo como también grupos carboxilo como también grupos éter. En particular se emplean estabilizantes (S) que exhiben un número hidroxilo de 20 10 a 150 mgKOH/g y un número ácido de 2 a 50 mgKOH/g, referidos en cada caso a los sólidos del estabilizante (S).

Además, es esencial para la invención que el estabilizante (S) exhiba también aún una o varias estructuras parciales hidrófobas. Estos radicales hidrófobos pueden entrar en interacción con los componentes orgánicos del agente de revestimiento, en particular con el solvente, los agentes ligantes y el compuesto (W).

- 25 El estabilizante (S) puede por consiguiente contener en particular uno o varios radicales orgánicos (R1), los cuales exhiben por ejemplo la estructura parcial hidrófoba. Además, el o los radicales orgánicos (R1) puede o pueden dado el caso exhibir aún estructuras parciales hidrófobas y/o los grupos (S1) pueden estar unidos por lo menos parcialmente o completamente a estos radicales orgánicos (R1).

- 30 Se prefiere que las estructuras parciales hidrófobas del estabilizante (S) sean elegidas por lo menos parcialmente de entre el grupo de los grupos alquilo o alquenilo, en particular alquilo o alquenilo con 5 a 50 átomos de C.

35 De modo particular se emplean preferiblemente como estructuras parciales hidrófobas los radicales de ácidos grasos saturados y/o insaturados, en particular de ácidos grasos saturados y/o insaturados con 5 a 30 átomos de carbono en la molécula, como por ejemplo radicales del ácido valerianoico, ácido caprónico, del ácido enántico, ácido caprílico, ácido perlagónico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido araquínico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerotínico, ácido melísico, ácido linoleico, ácido ricínico, ácido ricinoleico, ácido linoléico, ácido araquidónico, ácido clupanodónico, ácido alfa-elaeostearico, ácido alfa-licánico, ácido alfa-parinarico, ácido ricinoleico y ácido isanólico y mezclas de estos ácidos grasos y/o los correspondientes hidroxiácidos de los mencionados ácidos grasos o bien sus mezclas. De modo muy particular se emplean preferiblemente estabilizantes, que contienen los radicales de ácido 40 hidroxivalerianoico, ácido hidroxicaprónico, ácido hidroxiesteárico, ácido hidroxiláurico, ácido ricinólico o sus mezclas.

Además son adecuados también los correspondientes radicales de los dímeros y trímeros de ácidos grasos así como sus mezclas y los radicales de las correspondientes mezclas de los dímeros y trímeros de ácidos grasos con los mencionados ácidos grasos.

45 De modo muy particular se emplean preferiblemente como estabilizante(s) ésteres de los mencionados (hidroxi) ácidos grasos /dímeros de ácidos grasos /trímeros de ácidos grasos, en particular ésteres con polialquilenglicoles, de modo particular preferiblemente ésteres con polialquilenglicoles con 6 a 20 átomos de C, como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol y mezclas de ellos. Son de mencionar en particular ésteres de ácido hidroxivalerianoico, ácido hidroxicaprónico y ácido hidroxiesteárico con trietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas de estos compuestos de hidroxilo, estos ésteres y mezclas de los ésteres con los ácidos.

- 50 Como estabilizantes (S) son adecuados por ejemplo también los correspondientes compuestos comunes en el mercado, en tanto ellos exhiban la estructura necesaria. De allí que son adecuados por ejemplo los comercializados

bajo las denominaciones Solsperse® de la compañía Avecia GmbH, en particular Solsperse® 39000, Dispers® de la compañía Th. Goldschmidt, en particular Dispers® 652, y correspondientes aditivos de la compañía Degussa.

5 El estabilizante (S) es empleado comúnmente en una cantidad de 3,0 a 40,0 % en peso, en particular de 5,0 a 20,0 % en peso, de modo muy particular preferiblemente de 8,0 a 12,0 % en peso, referido en cada caso al peso de las partículas (N) empleadas y referido en cada caso al contenido de sólidos del estabilizante (S) y de las partículas (N).

10 La modificación de las partículas inorgánicas (N) con el estabilizante (S) garantiza entre otros que por almacenamiento a 40 °C y 28 días no se presenta ningún deterioro significativo de las propiedades tanto del agente de revestimiento como tampoco de los revestimientos producidos a partir de estos agentes de revestimiento almacenados, en particular ningún deterioro de las propiedades reológicas del agente de revestimiento y ningún deterioro del cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos de revestimiento resultante.

Compuesto (W)

Además, es esencial para la invención que los agentes pigmentados de revestimiento contengan adicionalmente una o varias ceras y/o uno o varios compuestos (W) tipo cera.

15 En relación con la presente invención se entiende por "ceras" y "compuestos tipo cera" todos los materiales obtenidos de manera natural y artificial, que exhiben las siguientes propiedades:

1. Puede ser amasado a 20°C, es sólido a duro quebradizo.
2. Cristalino grueso a fino, transparente a opaco, sin embargo no vidrioso.
3. Funde por encima de 40°C sin descomposición.

20 4. Ya ligeramente por encima del punto de fusión tiene viscosidad comparativamente baja.

5. Fuerte dependencia de la consistencia y solubilidad hacia la temperatura.

6. Puede ser pulido bajo ligera presión.

25 Si un material no satisface una o varias de estas propiedades, no es una "cera" en el sentido de esta invención (ver Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie; 4a edición recientemente editada y ampliada; editorial Chemie; Weinheim; Deerfield Beach, Florida; Basilea, 1983, página 3).

Las ceras o compuestos (W) tipo cera pueden ser modificadas y/o no modificadas. Son adecuadas todas las ceras de por sí conocidas y comunes, donde se emplean preferiblemente ceras sintéticas.

30 Son ejemplos de ceras naturales las ceras vegetales como cera carnauba, cera candelilla, cera esparto, cera guaruma, cera Japón, cera de corcho, cera Montana, cera ouricuri, cera de aceite de germen de arroz, cera de caña de azúcar, ceras animales como cera de abejas, grasa de glándula de rabadilla, cera de lana, cera Schellac, espermaceti, y ceras minerales como ceresina y ozoquerita.

Son ejemplos de ceras modificadas por vía química las ceras hidrogenadas de jojoba, ésteres de cera de Montana y cera Sasol.

35 Son adecuadas por ejemplo también las ceras modificadas y no modificadas de poliolefina, como ceras de polietileno y polipropileno, ceras de polietilenglicol y ceras de poliamida. Son adecuados además los polimerizados de poliacrilato y copolimerizados de poliacrilato, que muestran como las ceras una marcada dependencia de la solubilidad en solventes orgánicos hacia la temperatura.

40 Las ceras o bien los polimerizados de poliacrilato y copolimerizados de poliacrilato tienen comúnmente un peso molecular promedio aritmético entre 300 y 20.000, preferiblemente entre 1000 y 10.000 y preferiblemente un punto de goteo entre 70 y 180 °C.

Las ceras de polietileno y polipropileno son bien sea homo- o copolímeros con comúnmente 0,5 a 40 % en peso de unidades de comonomero, que vienen de ácidos monocarboxílico saturados o insaturados o sus amidas o ésteres. Son ejemplos de tales unidades de comonomero entre otros los radicales de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido

maleico, ácido fumárico, acrilamida, ácido esteárico o estearamida o acetato de vinilo. Las ceras de poliolefina son obtenibles en el mercado bajo múltiples denominaciones.

5 Como ceras de poliamida entran en consideración todas las ceras de poliamida empleadas comúnmente en agentes de revestimiento, por ejemplo ceras de poliamida que contienen ácidos grasos, que son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo los nombres Disparlon.

Además son adecuados los polisiloxanos tipo cera, como por ejemplo polidimetilsiloxano, polidifenilsiloxano o siliconas modificadas, por ejemplo siliconas modificadas poliéster, poliéter y acrilato.

10 El compuesto (W) es empleado preferiblemente en una cantidad de 0,2 a 2,0 % en peso, de modo particular preferiblemente de 0,5 a 1,5 % en peso, referido en cada caso al peso total del agente pigmentado de revestimiento y referido al contenido de sólidos de este componente (W).

15 De modo ventajoso los agentes pigmentados de revestimiento son obtenidos en particular cuando las partículas (N) y los compuesto(s) (W) son empleados en tales cantidades que la cantidad total de partículas inorgánicas (N) más cera y/o compuestos tipo cera (W) es de 0,4 a 4,0 , de modo particular preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en peso, referido en cada caso al peso total del agente pigmentado de revestimiento y referido al contenido de sólidos de este componente (W) y las partículas (N) sin estabilizante.

20 De modo ventajoso se ajusta la cantidad total de partículas inorgánicas (N) más ceras y/o compuestos tipo cera (W) sobre el contenido de los pigmentos que aportan color, sin el contenido de pigmentos metálicos. Cuanto más bajo sea el contenido de pigmentos que aportan color en el agente de revestimiento (P), más alta es la cantidad total de partículas inorgánicas (N) más cera y/o compuestos tipo cera (W), puesto que en general con bajos contenidos de pigmentos que aportan color, el cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos es más importante. En agentes de revestimiento (P), que no contienen pigmentos metálicos o que aportan color, se emplea asimismo la combinación acorde con la invención de partículas inorgánicas (N) más cera y/o compuestos tipo cera (W), la cual en este caso actúa en particular dando estabilidad, donde aquí en general son suficientes bajas cantidades totales de partículas inorgánicas (N) más cera y/o compuesto tipo cera (W).

## 25 Pigmentos

El agente de revestimiento (P) contiene además por lo menos un pigmento que da efecto, en particular por lo menos un pigmento en plaquetas metálicas. Junto con el o los pigmentos que dan efecto, el agente pigmentado de revestimiento contiene dado el caso aún por lo menos uno o varios pigmentos que dan color y/u otros.

30 Preferiblemente el pigmento se elige de entre el grupo consistente en pigmentos orgánicos e inorgánicos, que dan color, que hace pantalla magnética, son conductores de la electricidad, inhiben la corrosión, son fluorescentes y fosforescentes. Preferiblemente se emplean los pigmentos que dan color.

35 Son ejemplos de pigmentos adecuados que dan efecto, que también pueden aportar color, los pigmentos en plaquetas metálicas, como los de aluminio-bronce comunes en el mercado y de bronce-acero inoxidable comunes en el mercado, así como pigmentos no metálicos que dan efecto, como por ejemplo pigmentos de brillo perlino o bien de interferencia, pigmentos en forma de plaquetas que dan efecto a base de óxido de hierro o pigmentos en cristal líquido que dan efecto en cristal líquido. Para complementos se remite a Römpf Lexikon Lacke y Druckfarben, editorial Georg Thieme, 1998, página 176, »Effektpigmente« y Páginas 380 y 381 »Metalloxid-Glimmer-Pigmente« a »Metallpigmente«.

40 En particular se emplean bronces-aluminio comunes en el mercado. En ello se emplean tanto tipos no tratados, los cuales son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo los nombres Stapa® Metallux de la compañía Eckart, como también tipos tratados, en particular tipos silanizados, que son descritos por ejemplo en la WO 01/81483 y son obtenibles por ejemplo en el mercado bajo los nombres Hydrolan® de la compañía Eckart.

45 En ello, es ventajoso que mediante el empleo acorde con la invención de la combinación de las partículas inorgánicas estabilizadas (N) y la cera o bien el compuesto tipo cera (W), también sin el empleo de pigmentos especiales de aluminio, por consiguiente también por el empleo de tipos estándar, puedan alcanzarse revestimientos con un muy buen cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, también por un elevado contenido de sólidos.

Preferiblemente el pigmento de plaquetas metálicas exhibe un espesor de 200 a 2000 nm y en particular 500 a 1500 nm.



Preferiblemente el pigmento de plaquetas metálicas tiene un tamaño promedio de partícula de 10 a 50 y en particular 13 a 25  $\mu\text{m}$ .

Los pigmentos adecuados que aportan color orgánicos y/o inorgánicos son los pigmentos empleados comúnmente en la industria de las lacas. Pueden ser utilizados además también los correspondientes colorantes.

- 5 El contenido de pigmentos en el agente de revestimiento (P) puede variar ampliamente y se regula en primera línea según la profundidad del color y/o la intensidad del efecto que deberían ser ajustados, así como según la capacidad del pigmento para dispersarse en los agentes de revestimiento (P). En el caso de unilacas, preferiblemente el contenido de pigmento está, referido en cada caso al contenido de sólidos del agente de revestimiento (P), en 0,5 a 70, preferiblemente 1,0 a 60 % en peso. En el caso de lacas metálicas, preferiblemente el contenido de pigmentos
- 10 está, referido en cada caso al contenido de sólidos del agente de revestimiento (P), en 0,5 a 40, preferiblemente 0,5 a 35, de modo particular preferiblemente en 1 a 30 % en peso.

Cantidad de las partículas inorgánicas (N) en relación con la cantidad de compuesto (W)

- 15 Se obtienen los agentes pigmentados de revestimiento con un perfil de propiedades particularmente bueno, cuando en la relación en peso de las partículas inorgánicas (N) sin estabilizante (S) al del compuesto (W), referido en cada caso al contenido de sólidos de estos componentes (N) y (W), ésta entre 30 : 70 y 70 : 30 , preferiblemente entre 40 : 60 y 60 : 40 y de modo muy particular preferiblemente en 50 : 50.

- 20 En particular para un reducido contenido de pigmentos que dan color en el agente de revestimiento, es decir por ejemplo en tonos plateados de color, ventajosamente se elige alta la fracción de partículas inorgánicas (N), puesto que esto influye positivamente en la tendencia a manchas de abrasión. De modo correspondiente, en particular para un elevado contenido de pigmentos que dan color en el agente de revestimiento, se garantiza una elevada fracción de cera o bien de compuesto tipo cera (W).

Agente ligante (B)

El agente de revestimiento (P) acorde con la invención puede ser curado físicamente.

- 25 En el marco de la presente invención, el concepto "curado físico" significa el endurecimiento de una capa de un agente de revestimiento mediante la formación de película por desprendimiento del solvente del agente de revestimiento, donde el entrelazamiento ocurre dentro del revestimiento por formación de lazos de la molécula de polímero del agente ligante (para el concepto ver Römpp Lexikon Lacke y Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, »Bindemittel«, páginas 73 y 74). O también la formación de película ocurre por la coalescencia de las partículas de agente ligante (ver Römpp Lexikon Lacke y Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, »Härtung«, páginas 274 y 275). Comúnmente, para esto no es necesario ningún agente entrelazante. Dado el caso, el curado físico puede ser soportado por oxígeno atmosférico, calor o por irradiación con radiación actínica.
- 30

El agente de revestimiento acorde con la invención puede ser curable térmicamente. Para esto puede ser auto-entrelazamiento o entrelazamiento externo.

- 35 En el marco de la presente invención, el concepto "auto-entrelazamiento " define la propiedad de un agente ligante de entrar en reacciones de entrelazamiento consigo mismo. Para esto, es un pre-requisito que en el agente ligante ya estén presentes ambos tipos de grupos funcionales reactivos complementarios, que son necesarios para un entrelazamiento, o también que el agente ligante contenga un grupo funcional reactivo, el cual pueda reaccionar "consigo mismo". Por el contrario, de entrelazamiento externo se denominan aquellos agentes de revestimiento,
- 40 donde en el agente ligante está presente un tipo de grupo funcional reactivo complementario, y el otro tipo está presente en un agente de entrelazamiento. Como complemento se remite aquí a Römpp Lexikon Lacke y Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, »Härtung«, páginas 274 a 276, en particular página 275, abajo.

- 45 Como agentes ligantes (B) son adecuados en ello los empleados comúnmente en lacas base en el campo de la industria automotriz, donde de la manera conocida por el experto sobre la elección del tipo y cantidad de los componentes estructurales empleados para la producción de este agente ligante, se controlan las propiedades y con ello la aptitud del agente ligante para el agente de revestimiento acorde con la invención.

- 50 Preferiblemente se aplican agentes ligantes (B) por un lado con grupos tio, hidroxilo, n-metilolamino, n-alcoximetilamino, imino, carbamato, alofanato y/o carboxilo, preferiblemente hidroxilo o carboxilo, y por otro lado preferiblemente agentes entrelazantes (V) con grupos anhídrido, carboxilo, epoxi, isocianato bloqueado, uretano,

metilol, metiloléter, siloxano, carbonato, amino, hidroxilo y/o beta-hidroxilalquilamido, preferiblemente grupos epoxi, beta-hidroxialquilamido, isocianato bloqueado y no bloqueado, uretano o alcoximetilamino.

En el caso de materiales para revestimiento acordes con la invención que hacen auto-entrelazamiento, los agentes ligantes contienen en particular grupos metilol, metiloléter y/o N-alcoximetilamino.

- 5 Son grupos funcionales reactivos complementarios que son particularmente bien adecuados para el empleo en los materiales para revestimiento acorde con la invención, por un lado grupos hidroxilo y por otro lado grupos isocianato bloqueados y no bloqueados, uretano o alcoximetilamino.

- 10 La funcionalidad del agente ligante (B) respecto a los grupos funcionales reactivos previamente descritos puede variar de manera muy amplia y se regula en particular según la densidad de entrelazamiento que se desea y/o según la funcionalidad del agente entrelazante (V) aplicado en cada caso. Por ejemplo en el caso de agentes ligantes (B) que contienen grupos hidroxilo, el número OH esta preferiblemente en 15 a 300, preferiblemente 20 a 250, de modo particular preferiblemente 25 a 200, de modo muy particular preferiblemente 30 a 150 y en particular 35 a 120 mg KOH/g. Preferiblemente los agentes ligantes exhiben además un número ácido de 5 a 50 mgKOH/g, en particular 15 a 35 mgKOH/g.

- 15 Los grupos funcionales complementarios previamente descritos pueden ser incorporados en el agente ligante (B) según los métodos comunes conocidos de la química de los polímeros. Esto puede ocurrir por ejemplo mediante la incorporación de monómeros, que portan los correspondientes grupos funcionales reactivos, y/o con ayuda de reacciones análogas de polímeros.

Los agentes ligantes (B) adecuados exhiben en general un peso molecular promedio aritmético de 400 a 5000 g/mol.

- 20 Preferiblemente los agentes ligantes (B) son empleados en una cantidad de 15 a 60 % en peso, en particular de 20 a 40 % en peso, referido en cada caso al contenido de sólidos del agente de revestimiento (P) y referida a los sólidos del agente ligante (B).

- 25 Como agentes ligantes (B) son adecuados por ejemplo (co)polimerizados con arreglo aleatorio, alternante y/o tipo bloque, con arreglo lineal y/o ramificado y/o tipo peine de monómeros etilénicamente insaturados, o resinas de poliadición y/o resinas de policondensación. Para complementar estos conceptos se remite a Römpp Lexikon Lacke y Druckfarben, editorial Georg Thieme, Stuttgart, Nueva York, 1998, página 457, »Poliaddition« y »Poliadditionsharze (Poliaddukte)«, así como páginas 463 y 464, »Polykondensate«, »Polykondensation« y »Polykondensationsharze«, así como páginas 73 y 74, "Bindemittel".

- 30 Son ejemplos de (co)polimerizados (B) adecuados los (co)polimerizados de (met)acrilato o polivinilésteres parcialmente saponificados, en particular (co)polimerizados de (met)-acrilato.

Son ejemplos de resinas de poliadición y/o resinas de policondensación (B) adecuados los poliésteres, alquidas, poliuretanos, polilactonas, policarbonatos, poliéteres, productos de adición de resina de epóxido-amina, poliureas, poliamidas, poliimidias, poliéster-poliuretanos, poliéter-poliuretanos o poliéster-poliéter-poliuretanos, en particular poliésteres.

- 35 De estos agentes ligantes (B) los (co)polimerizados de (met)acrilato y los poliésteres, en particular los (co)polimerizados de (met)acrilato, exhiben particulares ventajas y por ello son empleados de modo particularmente preferido.

Las resinas adecuadas de poliéster pueden ser saturadas o insaturadas, en particular ser saturadas y son descritas por ejemplo en la EP-B-787 159, página 4, filas 26 a 53.

- 40 Las resinas de acrilato (B) adecuadas pueden ser producidas según métodos conocidos por los expertos, empleando monómeros olefínicamente insaturados con grupos funcionales reactivos, dado el caso en combinación con monómeros sin grupos funcionales reactivos.

Son ejemplos de monómeros olefínicamente insaturados adecuados con grupos funcionales reactivos:

- 45 m1) Monómeros que portan por lo menos un grupo hidroxilo, amino, alcoximetilamino, carbamato, alofanato o imino por molécula, como

- Hidroxialquilésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico u otro ácido carboxílico alfa, beta-olefínicamente insaturado, que se derivan de un alquilenglicol, que está esterificado con el ácido, o que son obtenibles mediante reacción de los ácidos carboxílicos alfa,beta-olefínicamente insaturados con un óxido de alquileo como óxido de

- etileno u óxido de propileno, en particular hidroxialquilésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico, en los cuales el grupo hidroxialquilo contiene hasta 20 átomos de carbono, como 2-hidroxietil-, 2-hidroxipropil-, 3-hidroxipropil-, 3-hidroxibutil-, 4-hidroxibutilacrilato, -metacrilato, -etacrilato, -crotonato, -maleinato, -fumarato o -itaconato; o hidroxicicloalquiléster como 1,4-
- 5 bis(hidroximetil) ciclohexan-, octahidro-4,7-metano-1H-inden-dimetanol- o metilpropanodiolmonoacrilato,-monometacrilato,- monoetacrilato, -monocrotonato, -monomaleinato,-monofumarato o -monoitaconato; productos de reacción de ésteres cíclicos, como por ejemplo epsilon-caprolactona y sus hidroxialquil- o -cicloalquilésteres;
- alcoholes olefínicamente insaturados como alilalcohol;
  - polioles como trimetilolpropanomono- o dialiléter o pentaeritritolmono-, -di- o -trialiléter;
- 10 - productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con el glicidiléster de un ácido monocarboxílico ramificado en posición alfa con 5 a 18 átomos de C por molécula, en particular un ácido Versático ®, o en lugar del producto de reacción una cantidad equivalente de ácido acrílico y/o metacrílico, el cual entonces durante o después de la reacción de polimerización reacciona con el glicidiléster de un ácido monocarboxílico ramificado en la posición alfa con 5 a 18 átomos de C por molécula, en particular un ácido Versático ®;
- 15 - aminoetilacrilato, aminoetilmetacrilato, alilamino o N-metilminoetilacrilato;
- N,N-di(metoximetil)aminoetilacrilato o -metacrilato o N,N-di(butoximetil)aminopropilacrilato o -metacrilato;
  - (met)acrilamidas, como (met)acrilamida, N-metil-, N-metilol-, N,N-dimetilol-, N-metoximetil-, N,N-di(metoximetil)-, N-etoximetil- y/o N,N-di(etoxietil)-(met)-acrilamida;
- 20 - acriloloxi- o metacriloloxietil-, propil- o butilcarbamato o -alofanato; otros ejemplos de monómeros adecuados que contienen grupos carbamato, se describen en los escritos de patente US-A-3,479,328, US-A-3,674,838, US-A-4,126,747, US-A- 4,279,833 o US-A-4,340,497;
- m2) monómeros, que portan por lo menos un grupo ácido por molécula, como
- ácido acrílico, beta-carboxietilacrilato, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico;
- 25 - ácidos sulfon- o fosfónicos olefínicamente insaturados o sus ésteres parciales;
- mono(met)acriloloxietilésteres del ácido maleico, mono(met)acriloloxietilésteres del ácido succínico o mono(met)acriloloxietilésteres del ácido ftálico; o
  - ácido vinilbenzoico (todos los isómeros), ácido alfa-metilvinilbenzoico (todos los isómeros) o ácido vinilbencenosulfónico (todos los isómeros).
- 30 m3) monómeros que contienen grupos epóxido, como el glicidiléster del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico o ácido itacónico o alilglicidiléter.
- En general, los monómeros con alto número de los grupos funcionales del tipo descrito anteriormente son empleados en cantidades menores. En el marco de la presente invención, se entiende por cantidades menores de monómeros de alto número de grupos funcionales aquellas cantidades que no conducen a entrelazamiento con
- 35 formación de gel de los copolimerizados (B), en particular de los copolimerizados de (met)acrilato (B).
- Son ejemplos de monómeros olefínicamente insaturados adecuados (m4) sin grupos funcionales reactivos, entre otros alquilésteres del ácido acrílico, ácido metacrílico u otro ácido carboxílico alfa, beta olefínicamente insaturado, compuestos vinilaromáticos así como mezclas de estos monómeros.
- 40 Además son adecuados como agentes ligantes las resinas de poliuretano. Las resinas de poliuretano son obtenidas de la manera conocida por los expertos mediante reacción de
- por lo menos un polioliol, elegido de entre el grupo consistente en los poliésteres- y polieterpolioles, preferiblemente con un peso molecular promedio aritmético de 400 a 5.000, y
  - por lo menos un poliisocianato así como

- dado el caso por lo menos un compuesto que en la molécula contiene por lo menos un grupo funcional reactivo al isocianato y por lo menos un grupo (potencialmente) aniónico

- dado el caso por lo menos otro compuesto que contiene por lo menos un grupo funcional reactivo al isocianato y

5 - dado el caso por lo menos un compuesto con un peso molecular promedio aritmético de 60 a 600 Dalton, que en la molécula contienen grupos hidroxilo y/o amino.

Tales resinas de poliuretano son descritas por ejemplo en la EP-B-228 003 y la EP-B-574 417.

10 Tales resina de poliuretano son obtenibles por ejemplo empleando como componente de isocianato isocianatos utilizados comúnmente en el ámbito de la industria de las lacas, como por ejemplo hexametilendiisocianato, octametilendiisocianato, decametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, tetradecametilendiisocianato, trimetilhexandiisocianato, tetrametilhexandiisocianato, isoforondiisocianato, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, dicitclohexilmetan-2,4'-diisocianato, dicitclohexilmetan-4,4'-diisocianato, 1,4- o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, 1,4- o 1,3- o 1,2-diisocianatociclohexano, 2,4- o 2,6-diisocianato-1-metilciclohexano, diisocianatos, derivados de dímeros de ácidos, como se distribuyen bajo la denominación comercial DDI 1410 de la compañía Henkel, 1,8-  
15 diisocianato-4-isocianatometil-octano, 1,7-diisocianato-4-isocianatometil-heptano o 1-isocianato-2-(3-isocianatopropil)-ciclohexano o tetrametilxililendiisocianatos (TMXDI) o mezclas de estos poliisocianatos, preferiblemente tetrametilxililendiisocianatos (TMXDI) y/o isoforondiisocianato, preferiblemente isoforondiisocianato.

Como agentes de alargamiento de cadena con grupos hidroxilo o bien amino se emplean preferiblemente trimetilolpropano y dietanolamina.

20 Junto con o en lugar de las mencionadas resinas de poliuretano, son adecuados como agentes ligantes en los agentes pigmentados de revestimiento también las denominadas resinas de poliuretano con grupo acrilato, que son obtenibles por el experto de la manera conocida, mediante polimerización de una resina de poliuretano en presencia de monómeros etilénicamente insaturados. En ello, es posible emplear resinas de poliuretano sin dobles enlaces y/o resinas de poliuretano con dobles enlaces.

25 Como agentes ligantes (B) pueden emplearse también resinas de poliuretano con grupo acrilato con dobles enlaces laterales y/o terminales, en particular con grupos etilenarilo laterales y/o terminales.

Las resinas de poliuretano con grupo acrilato, con dobles enlaces laterales y/o terminales pueden ser obtenidas mediante reacción de un prepolímero de poliuretano (I-1), el cual contiene por lo menos un grupo isocianato libre, con un compuesto (I-2), el cual exhibe por lo menos un doble enlace etilénicamente insaturado y un grupo reactivo respecto a los grupos NCO, en particular un grupo hidroxilo o un grupo amino.

30 Las resinas de poliuretano con grupo acrilato con dobles enlaces laterales y/o terminales pueden también ser obtenidas mediante reacción de un prepolímero de poliuretano (II-1), el cual contiene por lo menos un grupo reactivo respecto a los grupos NCO, en particular por lo menos un grupo hidroxilo o un grupo amino, con un compuesto (II-2) que exhibe por lo menos un doble enlace etilénicamente insaturado y un grupo isocianato libre.

35 Como agentes ligantes (B) se emplean además polimerizados injertos mixtos, que son obtenibles mediante polimerización de monómeros olefínicamente insaturados en presencia de las resinas de poliuretano con grupo acrilato, con dobles enlaces laterales y/o terminales.

40 En particular se emplean polimerizados injertos mixtos, que incluyen un núcleo hidrófobo de por lo menos un monómero olefínicamente insaturado copolimerizado y una envoltura hidrófila de por lo menos un poliuretano hidrófilo con grupo acrilato. Son adecuados también polimerizados injertos mixtos, que incluyen un núcleo hidrófobo de por lo menos un poliuretano hidrófobo con grupo acrilato y una envoltura hidrófila de por lo menos un monómero olefínicamente insaturado copolimerizado.

En la WO01/25307, página 5, fila 14, a página 45, fila 4, y la EP-B-787 159, página 2, fila 27, a página 7, fila 13, se describen por ejemplo resinas de poliuretano adecuadas con grupo acrilato así como polimerizados injertos mixtos producidos de ellas.

45 Dado el caso, las resinas de poliuretano descritas pueden ser empleadas en combinación con una o varias resinas de poliacrilato y/o con una o varias resinas de poliéster.

Micropartículas de polímero (M)

- De manera ventajosa se emplean micropartículas de polímero en los agentes de revestimiento (P) acordes con la invención. Por ejemplo, en la EP-A-480 959, página 3, fila 36, a página 4, fila 35, la WO 96/24619, la WO 99/42529, la EP-B-1 173 491, EP-B-1 185 568, WO 03/089487, WO 03/089477, WO 01/72909 y WO 99/42531 se describen micropartículas de polímero adecuadas. Las micropartículas de polímero pueden ser empleados en particular para el control del flujo, el comportamiento de la evaporación y el comportamiento de mordentado por la laca clara.
- 5 Las micropartículas de polímero adecuadas exhiben comúnmente un peso molecular promedio aritmético de 2.000 a 100.000.
- Además, las micropartículas de polímero exhiben comúnmente un tamaño promedio de partícula de 0,01 a 10  $\mu\text{m}$ , en particular de 0,01 a 5  $\mu\text{m}$ , y de modo muy particular preferiblemente de 0,02 a 2  $\mu\text{m}$ .
- 10 Las micropartículas de polímero empleadas de modo particular preferiblemente, exhiben grupos funcionales reactivos, los cuales pueden reaccionar con los grupos funcionales del entrelazador. En particular las micropartículas de polímero exhiben en ello grupos hidroxilo. En ello, las micropartículas de polímero exhiben preferiblemente un número hidroxilo de 5 a 150 mgKOH/g. Las micropartículas de polímero que contiene grupos hidroxilo son descritas por ejemplo en la WO 01/72909.
- 15 Las micropartículas de polímero entrelazadas son obtenibles por ejemplo mediante la polimerización de una mezcla de
- (a) un monómero etilénicamente insaturado, el cual por molécula contiene un grupo etilénicamente insaturado o una mezcla de tales monómeros y
- (b) un monómero etilénicamente insaturado, el cual contiene por molécula por lo menos dos grupos etilénicamente insaturados o una mezcla de tales monómeros
- 20 en una fase acuosa dado el caso en presencia de emulsificantes o dado el caso en presencia de una resina soporte y la subsiguiente transferencia de la dispersión acuosa obtenida de esta forma de micropartículas de polímero, a un solvente orgánico o una mezcla de solventes orgánicos.
- 25 Se prefieren micropartículas de polímero, que habían sido obtenidas empleando componentes que contienen grupos iónicos y/o polares, preferiblemente grupos hidroxilo y/o grupos carboxilo. Por regla general los componentes (a) y (b) deberían contener entre 1 y 20, preferiblemente entre 3 y 15 % en peso de grupos iónicos y/o polares.
- Para obtener suficientes micropartículas de polímero, por regla general es suficiente añadir a un mol del componente (a) 0,25 a 1,2 mol, preferiblemente 0,3 a 1 mol del componente (b).
- 30 Las micropartículas de polímero (M) empleadas en los agentes de revestimiento (P) acordes con la invención pueden ser producidas también directamente en la fase orgánica.
- Las micropartículas de polímero empleadas preferiblemente son obtenibles por ejemplo sometiendo una mezcla de
- (c) un monómero etilénicamente insaturado (mi), el cual por molécula contiene por lo menos un grupo reactivo (G1) o una mezcla de tales monómeros (mi) y
- (d) dado el caso un monómero etilénicamente insaturado (mii), el cual contiene por molécula por lo menos un grupo reactivo (G2) diferente de (G1) o una mezcla de tales monómeros (mii) y
- 35 (e) dado el caso otro monómero etilénicamente insaturado (miii) o una mezcla de tales monómeros (miii)
- a una polimerización en un solvente orgánico, dado el caso en presencia de una resina de soporte.
- Son por ejemplo monómeros (mi) adecuados los que contienen grupos hidroxilo, grupos carbamato, grupos amino, grupos alcoximetil-amino, grupos alofanato o grupos imino, en particular grupos hidroxilo.
- 40 En ello, los monómeros (mi) con grupos reactivos (G1) pueden ser producidos también mediante reacción de dos compuestos, de los cuales el compuesto (a) exhibe un grupo reactivo (a) y por lo menos un doble enlace etilénicamente insaturado y el otro compuesto (b) exhibe un grupo (b) reactivo hacia los grupos (a) y dado el caso por lo menos un doble enlace etilénicamente insaturado.

Los monómeros (mii) adecuados son monómeros que contiene grupos carboxilo.

Son monómeros (miii) los empleados comúnmente, denominados monómeros neutros, por consiguiente monómeros etilénicamente insaturados que no exhiben grupos reactivos.

5 Son ejemplos de monómeros (mi) a m(iii) adecuados los monómeros (m1) a (m3) ya enumerados en la descripción de los agentes ligantes.

Las micropartículas de polímero (M) son empleadas en los agentes de revestimiento acordes con la invención, comúnmente en una cantidad de 3 a 25 % en peso, en particular de 10 a 20 % en peso, referida en cada caso al contenido de sólidos del agente de revestimiento (P) y al contenido de sólidos de las micropartículas de polímero (M).

10 De modo particularmente preferido, se obtienen los agentes de revestimiento (P), cuando los agentes de revestimiento contienen las partículas inorgánicas (N), las cera o bien compuesto tipo cera (W) y las micropartículas de polímero (M) en una cantidad tal que la relación de

(I) la cantidad de partículas inorgánicas (N) más cera o bien compuesto tipo cera (W) y

(II) la cantidad de micropartículas de polímero (M)

15 está entre 1,0 a 1,0 a 1,0 a 6,0, de modo particular preferiblemente entre 1,0 a 2,0 a 1,0 a 4,0, referida en cada caso al contenido de sólidos del agente de revestimiento (P), al contenido de sólidos del componente (N) sin el estabilizante (S), al contenido de sólidos de la cera o bien del compuesto tipo cera (W) y al contenido de sólidos de las micropartículas de polímero (M).

Solventes orgánicos (E)

20 El contenido del solvente (E) en el agente de revestimiento (P) está en general, referido en cada caso al peso total del agente de revestimiento (P), en 30 a 70, preferiblemente 38 a 65 % en peso.

25 Mediante la combinación acorde con la invención de (I) por lo menos una partícula inorgánica (N) que está modificada por lo menos parcialmente con el estabilizante (S), y (II) por lo menos una cera y/o por lo menos un compuesto tipo cera (W) se obtienen de manera sorprendente agentes pigmentados de revestimiento, que también a la viscosidad de atomización exhiben un elevado contenido de sólidos y que conducen a los revestimientos con buenas propiedades, en particular cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos.

De allí que los agentes pigmentados de revestimiento (P) preferidos exhiben a 23°C una viscosidad de 16 s a 35 s, preferiblemente 18 a 25 s, tiempo de flujo en la copa Ford 3 y un contenido de sólidos de por lo menos 35 % en peso. En general, en la presente inscripción esto se denomina como "viscosidad de atomización".

30 Como solventes (E) adecuados están todos los solventes empleados comúnmente en la industria de las lacas, por ejemplo alcoholes, glicoléter, ésteres, eterésteres y cetonas, hidrocarburos alifáticos y/o aromáticos, como por ejemplo acetona, metilisobutilcetona, metiletil-cetona, butilacetato, 3-butoxi-2-propanol, etiletoxipropionato, butilglicol, butilglicolacetato, butanol, dipropilenglicolmetiléter, glicolicobutiléster, xileno, tolueno, Shellsol ® T, Pine Oel 90/95, Solventnafta ®, Shellsol ® A, Solvesso, Benzin 135/180 entre otros.

35 Agente entrelazante (V)

El contenido de agente entrelazante (V) en el agente de revestimiento (P) está en general, referido en cada caso al contenido de sólidos del agente de revestimientos (P) y los sólidos del agente entrelazante (V), en hasta 60 % en peso, en particular 11,5 a 60, 0 % en peso, preferiblemente 20 a 50 % en peso.

40 Como agentes entrelazantes dado el caso empleados, los agentes pigmentados de revestimiento pueden contener isocianatos libres o isocianatos bloqueados y/o resinas de aminoplástico.

Como isocianatos entran en ello en consideración los isocianatos comúnmente empleados en el ámbito de la industria de las lacas, mencionados en la descripción de las resinas de poliuretano adecuadas como agente ligante (B), preferiblemente TACT y hexametilendiisocianato trimérico bloqueado con dimetilpirazol así como en el caso de agentes de revestimiento de dos componentes, hexametilendiisocianato trimérico.

Como agentes de bloqueo entran en consideración todos los agentes de bloqueo comúnmente empleados, como los correspondientes alcoholes, aminos, cetonas, pirazoles entre otros, preferiblemente agentes de bloqueo con una temperatura de desbloqueo inferior a 130 °C.

- 5 En principio son adecuadas las resinas de aminoplástico comúnmente empleadas en la industria de las lacas, donde las propiedades de los agentes pigmentados de revestimiento pueden ser controladas mediante la reactividad de las resinas de aminoplástico. Preferiblemente se emplean resinas de aminoplástico que forman éteres con metanol y/o butanol, por ejemplo los productos obtenibles en el mercado bajo las denominaciones Cymel®, Resimene®, Maprenal® y Luwipal®, en particular Maprenal® MF 900 y Resimene® 755.

Otras sustancias auxiliares y aditivos (Z)

- 10 Aparte de los componentes previamente descritos, el agente de revestimiento (P) contiene sustancias auxiliares y aditivos (Z) comunes y conocidos en cantidades corrientes, preferiblemente 0 a 40 % en peso, en particular 0,5 a 30 % en peso, referidas al peso total del agente de revestimiento (P). Son ejemplos de sustancias auxiliares y aditivos los materiales de relleno orgánicos e inorgánicos, por ejemplo talco, y/o así como otras sustancias auxiliares y aditivos, como por ejemplo catalizadores para el curado, agentes protectores contra la luz, antioxidantes, agentes para el desaireado, agentes humectantes, emulsificantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, diluyentes de reactivos, agentes de control de flujo, retardantes de llama, promotores de adherencia, inhibidores de corrosión, ayudas de escurrimiento, desodorantes, biocidas entre otros.
- 15

Lacados de varias capas acordes con la invención

Agentes de revestimiento transparentes (K)

- 20 Para la producción de los lacados de varias capas acordes con la invención son adecuados todos los agentes de revestimiento transparentes comúnmente empleados, como por ejemplo agentes de revestimiento comúnmente empleados transparentes acuosos o que contiene solventes, los cuales pueden ser formulados tanto como agentes de revestimiento de un componente como también de dos o varios componentes. Además son adecuadas también las lacas claras de pasta en polvo. Los agentes de revestimiento transparentes empleados pueden ser curables por vía térmica y/o por medio de radiación, en particular por medio de radiación UV.
- 25

- Los agentes de revestimiento transparentes contienen comúnmente por lo menos un agente ligante con grupos funcionales así como por lo menos un agente entrelazante con una funcionalidad complementaria a los grupos funcionales del agente ligante. Son ejemplos de tales funcionalidades complementarias en particular grupos carboxilo/epoxi, amino o tiol o hidroxilo/ isocianato libre o bloqueado o grupos amino alcoxilados o grupos con capacidad para formar transésteres, (met)acrilolil/CHácido o amino o hidroxilo o tiol, carbamato/ grupos amino alcoxilados y (met)acrilolil/(met)acrilolil.
- 30

- Se emplean en particular agentes de revestimiento transparentes a base de resinas de poliuretano y/o resinas de poliacrilato y/o resinas de poliéster, preferiblemente con grupos hidroxilo, amino, carbamato, carboxilo, (met)acrilolil y/o tiol en combinación con los agentes entrelazantes correspondientes, en particular en combinación con isocianatos, resinas de aminoplástico, anhídridos, entre otros.
- 35

- Aparte de los agentes ligantes y agentes entrelazantes los agentes de revestimiento transparentes contienen sustancias auxiliares y aditivos comunes, como por ejemplo catalizadores para el entrelazamiento, antiespumantes, promotores de adherencia, aditivos para el mejoramiento de la humectación sub-superficial, aditivos para el mejoramiento de la lisura superficial, agentes de opacidad, agentes protectores contra la luz, preferiblemente de las sustancias arriba descritas que absorben UV con un máximo de absorción inferior a 370 nm y/o HALS, inhibidores de corrosión, biocidas, retardantes de llama o inhibidores de polimerización, como se describen en detalle en el libro "Lackadditive" de Johan Bielemann, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998.
- 40

Método para la producción del Lacado

- Los lacados acordes con la invención, en particular lacados de varias capas pueden ser aplicados sobre cualquier sustrato. Los sustratos pueden estar constituidos de diferentes materiales y combinaciones de materiales. Preferiblemente ellas consisten en metales, plásticos, vidrio, madera, cuero, textiles, cerámica o piedra natural, preferiblemente de metales, plásticos y vidrios, en particular de metales y plásticos.
- 45

- Comúnmente, los sustratos son dotados de una capa base y dado el caso un relleno, los cuales son aplicados con los métodos comunes, como lacado por electroinmersión, inmersión, racleado, atomización, enrollado u otros. Preferiblemente la capa base es curada por lo menos parcialmente o completamente, antes de aplicar el agente
- 50

pigmentado de revestimiento. Comúnmente, el curado de la capa base o bien del relleno ocurre mediante calentamiento a una temperatura entre 80 y 170 °C por un tiempo de 3 a 30 min.

5 El agente de revestimiento (K) transparente aplicado dado el caso, es aplicado asimismo como el agente pigmentado de revestimiento (P) por medio de métodos comunes para la aplicación de agentes líquidos de revestimiento, como por ejemplo inmersión, racleado, atomización, enrollado u otros, en particular sin embargo por medio de atomización. Preferiblemente se emplean métodos de aplicación por atomización, como por ejemplo atomización en aire a presión, atomización sin aire, alta rotación, recubrimiento electrostático por atomización (ESTA), dado el caso asociados con aplicación de atomización por calor como por ejemplo atomización con aire caliente. También es posible aplicar el agente pigmentado de revestimiento en un primer revestimiento mediante  
10 ESTA y aplicar un segundo revestimiento por vía neumática.

En tanto se aplique otro agente de revestimiento (K) transparente, al revestimiento pigmentado se aplica brevemente aire o es secado brevemente, en general a una temperatura entre 30 e inferior a 100 °C por un tiempo de 1 a 15 min. Después de ello se aplica el agente de revestimiento transparente.

15 La capa pigmentada aplicada y la capa transparente, dado el caso, aplicada son curadas juntas por vía térmica. En tanto el agente de revestimiento (K) transparente también sea curable con radiación actínica, ocurre otro curado posterior mediante irradiación con radiación actínica.

20 El curado puede ocurrir después de un cierto período de reposo. Él puede tener una duración de 30 segundos a 2 horas, preferiblemente 1 minuto a 1 hora y en particular 1 a 45 minutos. El tiempo de reposo sirve por ejemplo para el recorrido y para la desgasificación de las capas de laca o para la evaporación de los componentes volátiles. El tiempo de reposo puede ser acortado y/o mantenido mediante la aplicación de temperaturas elevadas hasta 90 °C y/o por una reducida humedad del aire < 10 g de agua/kg de aire, en tanto con esto no se presente ningún deterioro o modificación de las capas de laca, acaso un entrelazamiento prematuro completo.

El curado ocurre comúnmente a una temperatura entre 90 y 160 °C durante un tiempo de 15 a 90 min.

25 Para el secado o bien acondicionamiento de revestimientos pigmentados húmedos así como dado el caso de revestimientos transparentes húmedos, se emplean preferiblemente métodos térmicos y/o de convección, donde se emplean dispositivos comunes y conocidos, como hornos de paso continuo, calentadores por radiación NIR y IR, ventiladores y túnel de soplado. Estos dispositivos pueden ser combinados también mutuamente.

30 En los lacados de varias capas acordes con la invención, el revestimiento pigmentado exhibe en general un espesor de capa de película seca de 3 a 40 µm, preferiblemente de 5 a 30 µm, y en particular 7 a 20 µm, y –en caso de estar presente- el revestimiento (K) transparente exhibe en general un espesor de capa de película seca de 10 a 120 µm, preferiblemente de 30 a 80 µm, en particular 40 a 70 µm.

Aplicación del lacado de varias capas

35 Los lacados acordes con la invención, en particular lacados de varias capas son empleados en particular en el campo del lacado en serie de automóviles, pero también en el campo del lacado de los vehículos comerciales y de la preparación de los automóviles, y concretamente para el revestimiento de carrocerías de automóviles o de componentes interiores de carrocerías o componentes exteriores de carrocerías. Ellos son adecuados también para otros campos, como por ejemplo para el revestimiento de componentes para la construcción de barcos y aviones o de componentes para aparatos del hogar y aparatos eléctricos o sus partes, de componentes moldeados o láminas, de estructuras en el campo interior y exterior, de muebles, ventanas y puertas, de piezas industriales pequeñas, de bobinas, recipientes y embalajes, de componentes ópticos, electrotécnicos y mecánicos así como objetos de uso  
40 diario.

También es objetivo de la presente invención un método para la producción de lacados de varias capas que dan efecto, en el cual

45 I. Sobre un sustrato se aplica un agente de revestimiento (P) que contiene pigmentos que dan efecto, que contienen solvente,

II. Se forma una película del agente de revestimiento aplicado en I),

III. Dado el caso sobre la película formada de I) se aplica un agente de revestimiento transparente y



IV. Se calcinan bien sea en forma separada o conjuntamente el agente de revestimiento que contiene pigmento que da efecto y el, dado el caso aplicado, agente de revestimiento transparente, donde sobre el sustrato se obtiene una película curada,

5 donde el agente de revestimiento que contiene pigmento que da efecto exhibe una o varias partículas inorgánicas (N), las cuales exhiben un tamaño de partícula de 1 a 800 nm, preferiblemente de 3 a 250 nm y de modo particular preferiblemente de 4 a 100 nm, donde las partículas inorgánicas (N) están modificadas por lo menos parcialmente con un estabilizante (S), el cual exhibe por lo menos un grupo (S1) que puede entrar en interacción con la superficie de las partículas inorgánicas (N), como también una o varias estructuras parciales orgánicas hidrófobas, caracterizado porque adicionalmente el agente de revestimiento contiene por lo menos una cera y/o un compuesto  
10 tipo cera (W).

Preferiblemente los revestimientos que dan efecto y color y que dan efecto resultantes acordes con la invención, en particular los lacados de varias capas acordes con la invención, tienen un índice de cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos  $FL_{X-Rite} > 8$  y preferiblemente  $> 10$ , calculado en cada caso según la fórmula de la compañía X-Rite:

15 
$$FL_{X-Rite} = 2,69 (L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1,11} / (L^*_{45^\circ})^{0,86}.$$

### Ejemplos

#### 1.1. Producción de un agente ligantes (B) de acrilato

En un reactor se colocan 13, 239 partes en peso de Solvesso 100 y se calientan a 167°C (=333°F). Se coloca el reactor bajo presión de 0,35 bar (5 psi) y por un periodo de tiempo de 4 h se añade simultáneamente una mezcla de monómeros consistente en 2,149 partes en peso de ácido acrílico, 10,765 partes en peso de hidroxietilacrilato, 11, 484 partes en peso de 2-etilhexilacrilato, 11,484 partes en peso de butilacrilato y 14,353 partes en peso de estireno y una mezcla de iniciador consistente en 0,719 partes en peso de ditert.-butilperóxido y 11,120 partes en peso de una solución de dicumilperóxido en Solvesso 100 (al 50%). A continuación se mantiene por 1 h a la presión y temperatura arriba mencionadas, antes de añadir durante un periodo de tiempo de 1 h 21,530 partes en peso de epsilon-caprolactona. Se enfría a 150°C (=302°F) y se mantiene por 1,5 h a una presión de 0,35 bar (5psi). Se enfría la mezcla de reacción y se ajusta con Solvesso 100 a unos sólidos de 75%. La resina de acrilato así obtenida exhibe un número ácido de 23 mgKOH/g y un número OH de 73 mgKOH/g, referidos en cada caso a los sólidos.

#### 1.2. Producción de una resina de soporte 1

En un reactor se colocan 5,762 partes en peso de xileno, 5,762 partes en peso de tolueno, 0,179 partes en peso de ácido metanosulfónico y se calienta a 104°C. A continuación se añaden al reactor 80,615 partes en peso de ácido 12-hidroxiesteárico y se calienta a 171 °C bajo reflujo retirando el agua de reacción. La reacción termina cuando se alcanza un número ácido de 35. Después de enfriar se ajustan los sólidos con nafta solvente a 80 partes en peso.

#### 1.3. Producción de micropartículas de polímero (M)

En un reactor se colocan 43,16 partes en peso de nafta solvente, 0,08 partes en peso de N,N-dimetilcocosamina y 1,00 parte en peso de etilacetato y se calienta a 104°C. Se coloca el reactor bajo una presión de 0,69 bar(10 psi) dentro de un periodo de 2 h se añade simultáneamente una mezcla de monómeros consistente en 27,63 partes en peso de metilmetacrilato, 3,85 partes en peso de 2-hidroxipropilmetacrilato, 0,83 partes en peso de glicidilmetacrilato, 12,81 partes en peso de la resina de soporte arriba descrita (1), 1,51 partes en peso de ácido metacrilico y 1,52 partes en peso de octilmercaptano y una mezcla de iniciador consistente en 2,28 partes en peso de tert.-butilper-oxi-2-etilhexanoato y 5,13 partes en peso de nafta solvente. A continuación se mantiene por 3 h a la temperatura y presión arriba mencionadas, se enfría y con nafta solvente se ajusta a unos sólidos de 41 %. Las micropartículas de polímero así obtenidas exhiben un número ácido de 10 mgKOH/g y un número OH de 48 mgKOH/g, referidos en cada caso a los sólidos.

#### 1.4. Producción de las partículas inorgánicas estabilizadas (N)

En un recipiente se mezclan y se dispersan 10,00 partes en peso del agente ligante de acrilato (B) descrito bajo 1.1., 6,00 partes en peso de Degussa Aerosil® 380 (ácido silícico pirógeno hidrófilo común en el mercado de la compañía Degussa AG con una superficie específica (BET) de 380 m<sup>2</sup>/g, un tamaño promedio de partícula primaria de 7 nm y un contenido de SiO<sub>2</sub> de  $\geq 99,8$  % en peso, referido a la sustancia calcinada), 41,7 partes en peso de nafta solvente, 41,7 partes en peso de butilacetato y 0,6 partes en peso de un éster de ácidos grasos como agentes estabilizante (S) con una fracción no volátil de 96,2 % a por 2h y 130°C, un número OH de 50 mgKOH/g y un

número ácido de 17,2 mgKOH/g, referidos en cada caso al contenido de sólidos a 130°C, que contiene ácido 6-hidroxicaprónico, ácido hidroxivaleriánico, ácido láurico y polietilenglicol (por ejemplo el aditivo humectante común en el mercado a base de ésteres de ácidos grasos Solsperse® 39000 de la compañía Th. Goldschmidt).

1.5. Producción de una dispersión de cera (W)

- 5 Se disuelven 6,00 partes en peso de cera de polietileno EVA 1 de BASF AG (= cera de polietileno común en el mercado a base de un copolímero de etileno /vinilacetato con un punto de fusión de 87 - 92 °C, un punto de goteo según Ubbelohde de aproximadamente 95 °C y un peso molecular promedio ponderado (viscosimétrico) de aproximadamente 6500 g/mol) y 40,00 partes en peso de xileno, bajo agitación lenta a 100 °C. Bajo agitación lenta adicional se deja enfriar la solución a 70°C y se añaden lentamente 54,00 partes en peso de butilacetato (industrial, aproximadamente al 85%), donde comienza una precipitación deseada de la cera. Bajo agitación adicional se deja enfriar la dispersión a 35°C.
- 10

1.6. Producción de una pasta de un pigmento de efecto de aluminio

- Se produce bajo agitación la pasta a partir de 40 partes en peso de una pasta de pigmento de efecto de aluminio común en el mercado que no produce hojas, del tipo dólar de plata, con un tamaño promedio de partícula de 14 µm (Metallux 2192 de la compañía Eckart), 45 partes en peso de butilglicolacetato y 15 partes en peso del agente ligante (B) de acrilato descrito bajo 1.1.
- 15

1.7. Producción de las partículas inorgánicas no estabilizadas (NV) (comparación)

- En un recipiente se mezclan y se dispersan 10,00 partes en peso del agente ligante (B) de acrilato descrito bajo 1.1, 6,00 partes en peso de Degussa Aerosil® 380 (ácido silícico pirógeno hidrófilo común en el mercado de la compañía Degussa AG con una superficie específica (BET) de 380 m<sup>2</sup>/g, un tamaño promedio de partícula primaria de 7 nm y un contenido de SiO<sub>2</sub> de >= 99,8 % en peso, referido a la sustancia calcinada), 41,7 partes en peso de nafta solvente y 41,7 partes en peso de butilacetato.
- 20

2.1. Producción de una laca base metálica P1

- Se produjo la laca base P1 acorde con la invención mediante mezcla de los siguientes componentes en el orden indicado y se homogeneizó la mezcla resultante:
- 25

19 partes en peso de la dispersión de cera descrita bajo 1.5.

18 partes en peso de las micropartículas (M) descritas bajo 1.3.

15,0 partes en peso de las partículas inorgánicas estabilizadas (N) descritas bajo 1.4.

11,0 partes en peso del agente ligante (B) descrito bajo 1.1.

- 30 13,2 partes en peso de una resina de monómeros de hexametoxi-metil-melamina común en el mercado (producto comercial Maprenal® MF 900 de la compañía Surface Specialities Germany GmbH & Co. KG)

- 0,5 partes en peso de un aditivo de humectación común del mercado a base de un polímero de ácido acrílico modificado con resina de amina sin adición de silicona, con una viscosidad de 150 - 280 mPa.s a 23 °C (cono/placa, tasa de corte 25 s<sup>-1</sup> y un contenido de principio activo de 70% (producto comercial Additol XL 480 de la compañía Cytec Surface Specialities)
- 35

1,5 parte en peso de un catalizador ácido común en el mercado, neutralizado con amina, a base de ácido dodecilbenzósulfónico (producto comercial Nacure® 5225 de la compañía King Industries Speciality Chemicals)

18 partes en peso de la pasta de un pigmento de efecto de aluminio descrita bajo 1.6

3,8 partes en peso de butanol

- 40 La laca base P1 está lista para lacar con una viscosidad de 23 seg. en la copa Ford 3 y un contenido de sólidos (1 h, 120 °C) de 39,8 %.

2.2. Producción de la laca base metálica PV1 (comparación)

## ES 2 506 066 T3

Se produjo la laca base PV1 no acorde con la invención mediante mezcla de los siguientes componentes en el orden indicado y se homogeneizó la mezcla resultante:

32 partes en peso de la dispersión de cera descrita bajo 1.5.

18 partes en peso de las micropartículas (M) de polímero descritas bajo 1.3.

5 13,0 partes en peso del agente ligante (B) descrito bajo 1.1.

13,2 partes en peso de una resina de hexametoximetil-melamina monomérica común en el mercado (producto comercial Maprenal® MF 900 de la compañía Surface Specialities Germany GmbH & Co. KG)

10 0,5 partes en peso de un agente de humectación común en el mercado a base de un copolímero de ácido acrílico modificado con resina amino sin adición de silicona, con una viscosidad de 150 - 280 mPa.s a 23 °C (cono/placa, tasa de corte 25 s<sup>-1</sup> y un contenido de principio activo de 70% (producto comercial Additol XL 480 de la compañía Cytec Surface Specialities)

1,5 partes en peso de un catalizador ácido, neutralizado con amina, común en el mercado, a base de ácido dodecilbenzósulfónico (producto comercial Nacure® 5225 de la compañía King Industries Speciality Chemicals)

18 partes en peso de la pasta de un pigmento de efecto de aluminio descrita bajo 1.6

15 3,8 partes en peso de butanol

La laca base PV1 está lista para lacar con una viscosidad de 20 seg. en la copa Ford 3 y un contenido de sólidos (1 h, 120 °C) de 42,3 %.

2.3. Producción de la laca base metálica PV2 (comparación)

20 Se produjo la laca base PV2 no acorde con la invención mediante mezcla de los siguientes componentes en el orden indicado, y se homogeneizó la mezcla resultante:

26 partes en peso de las micropartículas (M) de polímero descritas bajo 1.3.

11 partes en peso de las partículas inorgánicas (N) estabilizadas descritas bajo 1.4.

15,0 partes en peso de agente ligante (B) descrito bajo 1.1.

25 15,0 partes en peso de una resina de hexametoximetil-melamina monomérica común en el mercado (producto comercial Maprenal® MF 900 de la compañía Surface Specialities Germany GmbH & Co. KG)

0,5 partes en peso de un aditivo de humectación común en el mercado a base de un copolímero de ácido acrílico modificado con amina sin adición de silicona con una viscosidad de 150 - 280 mPa.s a 23 °C (cono/placa, tasa de corte 25 s<sup>-1</sup> y un contenido de principio activo de 70% (producto comercial Additol XL 480 de la compañía Cytec Surface Specialities)

30 1,5 partes en peso de un catalizador ácido neutralizado con amina común en el mercado a base de ácido dodecilbenzósulfónico (producto comercial Nacure® 5225 de la compañía King Industries Speciality Chemicals)

18 partes en peso de la pasta de un pigmento de efecto de aluminio descrita bajo 1.6

3,8 partes en peso de butanol

35 La laca base PV2 está lista para lacar con una viscosidad de 21 segundos en copa Ford 3 y un contenido de sólidos (1 h, 120 °C) de 40,9 %.

2.4. Producción de la laca base metálica PV3 (comparación)

40 La laca base PV3 no acorde con la invención fue producida de manera análoga a la laca base P1 con la única diferencia de que en lugar de 15,0 partes en peso de las partículas estabilizadas (N) descritas bajo 1.4. sólo se emplearon 15,0 partes en peso de las partículas no estabilizadas (NV) descritas bajo 1.7. La laca base PV3 está lista para lacar con una viscosidad de 23 segundos en copa Ford 3 y un contenido de sólidos (1 h, 120 °C) de 39,6%.

2.5. Evaluación de la laca base metálica P1, PV1, PV2 y PV3

Se determinó la estabilidad al almacenamiento de las lacas bases metálicas P1, PV1, PV2 y PV3 mediante almacenamiento de esta laca base a una temperatura de 40°C durante 1 semana mediante la medición de la viscosidad de vaciado en la copa Ford 3 a 23°C antes y después del almacenamiento. Los resultados se representan en la tabla 1.

Tabla 1: Viscosidad de las lacas base metálicas P1, PV1, PV2 y PV3 antes y después de almacenamiento por 1 semana a una temperatura de 40°C

Laca base	Viscosidad antes del almacenamiento	Viscosidad después del almacenamiento
P1	23s	23s
10 PV1	20s	20s
PV2	21s	22s
PV3	23s	32s

3.1. Producción de los lacados de varias capas 1, V1, V2 y V3

Para la evaluación de las propiedades técnicas de aplicación de las lacas base P1, PV1, PV2 y PV3 se produjeron de la manera común y conocida tabletas de evaluación de las mediciones de 30 x 70 cm. Para esto se revistieron tabletas de acero (placas de carrocería), que habían sido revestidas con un lacado por electroinmersión precipitado por vía catódica común en el mercado y conocido y calcinado (Cathoguard® 300 de la compañía BASF Coatings AG), con un relleno convencional común en el mercado a base de poliéster de la compañía BASF Coatings AG, después de lo cual se sopló aire a las capas resultantes de relleno durante 5 minutos a 20 °C y una humedad relativa del aire de 65% y se calcinaron en un horno de convección durante 30 minutos a 140 °C.

Después del enfriamiento a 20 °C de las tabletas de evaluación, se aplicaron las lacas base P1 o PV1 o PV2 o PV3 mediante aplicación doble ESTA en un espesor de capa de película seca de 18 µm. A continuación se aplicó aire a las capas base de laca durante 5 minutos y se revistieron con la laca clara de un componente común en el mercado Uregloss® de la compañía BASF Coatings AG, con un espesor de capa de película seca de 45 µm. Después de esto se calcinaron las capas base de laca y las capas de laca clara durante 10 minutos a 140 °C, mediante lo cual resultaron los lacados de varias capas que dan efecto acordes con la invención del ejemplo 1 y lacados de varias capas no acordes con la invención de los ensayos de comparación V1, V2 y V3.

3.2. Evaluación de los Lacados de varias capas 1, V1, V2 y V3 obtenidos

Se midieron los lacados de varias capas 1, V1, V2 y V3 con ayuda de un espectrofotómetro de la compañía X-Rite (por ejemplo MA48 Multi-Angle Spectrofotometer). A partir de los valores de claridad determinados por medio de los dos lacados de varias capas para los ángulos de observación 15°, 45° y 110° puede calcularse el denominado índice cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos según X-Rite de acuerdo con la fórmula

$$FL_{X-Rite} = 2,69 (L^*_{15^\circ} - L^*_{110^\circ})^{1,11} / (L^*_{45^\circ})^{0,86}$$

En el lacado de varias capas 1 así como en los lacados de varias capas V1, V2 y V3 resultó en cada caso un  $FL_{X-Rite} = 12$ . El cambio metálico en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos era por consiguiente para todos los revestimientos muy bien marcado. Además se determinaron el brillo y la opalescencia (20°) según DIN 67530 y el recorrido con el aparato de medición: Compañía Byk/Gardner - Wave scan plus (onda larga = LW; onda corta = SW). Se evaluó visualmente la formación de fisuras. En la tabla 2 se enumeran los resultados de medición.

Los resultados recopilados en la tabla 2 corroboran que los lacados de varias capas acordes con la invención exhibían un sobresaliente efecto de cambio en las características del color cuando es visto desde diferentes ángulos, el cual -si acaso -estaba acompañado de un muy leve efecto de destello. De esto resultaron efectos metálicos de color de una muy elegante impresión óptica. Ello fue tan bueno como que no se observaron nubes. El brillo y la opalescencia así como el recorrido fueron asimismo notables. Sobre todo, los lacados de varias capas acordes con la invención no mostraron formación de fisuras en el lacado base.

Tabla 2: Resultados de la evaluación de los lacados de varias capas 1, V1 y V2

Ejemplo.	FL <sub>x-Rite</sub> L*15°	Brillo	Opalescencia	Formación de fisuras	Onda larga	Onda corta
1	12	91	11	Ninguna	10	25
V1	12	89	Fisuras	Fisuras	14	39
V2	12	90	42	Ninguna	12	35
V3	12	90	12	Ninguna	11	24

Además se evaluó en los lacados de varias capas 1, V1, V2 y V3 la aparición de puntos con defectos ópticos, en particular la aparición de manchas de abrasión, como sigue:

- 5 Sobre las tabletas de evaluación, por medio de un papel abrasivo de la compañía Plochmann con una granulación de 800 – 1000 se aplicó tanto un sitio de abrasión redondo como también uno circular. Estos sitios de abrasión fueron revestidos con las lacas base P1 o bien PV1 o bien PV2 o bien PV3 y la laca clara descrita en 3.1. y se secó como se describe en 3.1.. Se evaluaron visualmente las respectivas diferencias de tono del color. Además se evaluó visualmente la formación de nubes. En la tabla 3 se representan los resultados obtenidos.
- 10 Significado de las notas:
- 1 Puntos defectuosos o bien nubes no visibles
  - 2 Puntos defectuosos o bien nubes muy difícilmente visibles
  - 3 Puntos defectuosos o bien nubes difícilmente visibles
  - 4 Puntos defectuosos o bien nubes claramente visibles
- 15 5 Puntos defectuosos o bien nubes muy claramente visibles

Tabla 3: Evaluación de puntos ópticos defectuosos y nubes

Ejemplo	Nota de Manchas de abrasión	Nubes
1	2	2
V1	3	3
20 V2	3	3
V3	2	2

**REIVINDICACIONES**

1. Agente pigmentado de revestimiento (P), que contiene

(N) una o varias partículas inorgánicas (N), las cuales exhiben un tamaño de partícula de 1 a 800 nm, preferiblemente de 3 a 250 nm y de modo particular preferiblemente de 4 a 100 nm,

5 (B) uno o varios agentes ligantes (B),

(D) uno o varios pigmentos que dan efecto,

(E) uno o varios solventes orgánicos (E) y

(V) dado el caso uno o varios agentes entrelazantes (V),

10 donde las partículas inorgánicas (N) están modificadas por lo menos parcialmente con un estabilizante (S), el cual exhibe por lo menos un grupo (S1), que puede entrar en interacción con la superficie de las partículas inorgánicas (N), y exhibe una o varias estructuras parciales hidrófobas, caracterizado porque el agente de revestimiento (P) contiene adicionalmente por lo menos una cera y/o un compuesto tipo cera (W).

15 2. Agente pigmentado de revestimiento (P) según la reivindicación 1, caracterizado porque como cera y/o compuesto tipo cera (W) contiene ceras de poliolefina modificadas y/o no modificadas, en particular ceras de polietileno, ceras de polipropileno y ceras de polietilenglicol, y/o ceras de poliamida y/o polimerizados de poliácido y/o copolimerizados de poliácido.

3. Agente pigmentado de revestimiento (P) según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque los grupos (S1)

del estabilizante son elegidos de entre el grupo de grupos hidroxilo, carboxilo, éter, fosfato, fosfonato, bisfosfonato, sulfato o sulfonato o grupos hidrófilos que contienen nitrógeno o mezclas de ellos.

20 4. Agente pigmentado de revestimiento (P) según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las estructuras parciales hidrófobas son elegidas de entre el grupo de los radicales de ácidos grasos saturados y/o insaturados, en particular los radicales de ácidos grasos saturados y/o insaturados con 5 a 30 átomos de carbono en la molécula, de modo particular preferiblemente elegidos de entre el grupo de ácido hidroxivaleriánico, ácido hidroxicaprónico, ácido hidroxisteárico, ácido hidroxiláurico y mezclas de ellos.

25 5. Agente pigmentado de revestimiento (P) según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el estabilizante (S) contiene ésteres de ácidos grasos y/o ésteres de dímeros de ácidos grasos y/o ésteres de trímeros de ácidos grasos, preferiblemente ésteres de ácidos grasos y/o ésteres de dímeros de ácidos grasos y/o ésteres de trímeros de ácidos grasos con polialquilenglicoles, en particular con polialquilenglicoles con 6 a 20 átomos de C.

30 6. Agente pigmentado de revestimiento (P) según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las partículas inorgánicas (N) son elegidas de entre el grupo de óxido de silicio y/u óxido de aluminio.

35 7. Agente pigmentado de revestimiento (P) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las partículas (N) son empleadas en una cantidad de 0,2 a 2,0 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 1,5 % en peso, y/o la cera y/o el(los) compuesto(s) tipo cera (W) en una cantidad de 0,2 a 2,0 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 1,5 % en peso, referida en cada caso al peso total del agente pigmentado de revestimiento y al contenido de sólidos de estos componentes (N) y (W) y referida al peso del componente (N) sin el estabilizante (S), y/o se usa el estabilizante (S) en una cantidad de 3 a 40 % en peso, en particular de 5 a 20 % en peso, referido en cada caso al peso de las partículas (N) y referida al contenido de sólidos del estabilizante (S) y de las partículas (N).

40 8. Agente pigmentado de revestimiento (P) según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque las partículas (N) y los compuesto(s) (W) son empleados en tales cantidades de la cantidad total de partículas inorgánicas (N) más cera y/o compuesto tipo cera (W) es de 0,4 a 4,0, de modo particular preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en peso, referido en cada caso al peso total del agente pigmentado de revestimiento y referida al contenido de sólidos de este componente (W) y de las partículas (N) sin estabilizante.

45 9. Agente pigmentado de revestimiento (P) según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque las partículas (N) y la cera y/o los compuesto(s) (W) son empleados en tales cantidades que la relación en peso de partículas inorgánicas (N) sin estabilizante (S) al compuesto (W), referido en cada caso al contenido de sólidos de estos componentes (N) y (W), está entre 70 : 30 y 30 : 70, preferiblemente entre 40 : 60 y 60 : 40.

10. Agente pigmentado de revestimiento (P) según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque contiene adicionalmente micropartículas de polímero (M), preferiblemente en una cantidad de 3 a 25 % en peso, en particular de 10 a 20 % en peso, referido en cada caso al contenido de sólidos del agente de revestimiento (P) y al contenido de sólidos de las micropartículas de polímero (M).
- 5 11. Agente pigmentado de revestimiento (P) según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque el contenido de sólidos es de por lo menos 35 % en peso y porque el agente de revestimiento (P) exhibe una viscosidad a 23°C de 16 s a 35 s, preferiblemente 18 a 25 s de tiempo de vaciado en la copa Ford 3.
- 10 12. Lacado que da efecto y/o que da color de por lo menos un revestimiento pigmentado y dado el caso un lacado de laca clara dispuesto sobre él, caracterizado porque el revestimiento pigmentado había sido producido a partir de un agente de revestimiento (P) según una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Método para la producción del lacado según la reivindicación 12, en el cual se aplica por lo menos un revestimiento pigmentado (P) y dado el caso se aplica sobre el revestimiento pigmentado (P) por lo menos un revestimiento transparente (K).
- 15 14. Método según la reivindicación 13, caracterizado porque es empleado en el lacado de automóviles de serie y/o vehículos utilitarios y/o para reparación, para el revestimiento de componentes interiores o exteriores de carrocerías o de componentes para la construcción de buques y aviones o de componentes para aparatos de hogar y electrodomésticos.